

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»

На правах рукописи

ЯЦЮК ИВАН ВАЛЕРЬЕВИЧ

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТОДОМ СВС ПЕРСПЕКТИВНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БОРИДОВ, СИЛИЦИДОВ ЦИРКОНИЯ И
КАРБИДА КРЕМНИЯ

Специальность 05.16.06 - Порошковая металлургия и композиционные
материалы

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

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

Москва 2018

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	13
1.1 Технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Общие представления	13
1.2 Механическое активирование	15
1.3 Высокотемпературная керамика на основе боридов и силицидов циркония и силицида молибдена	17
1.3.1 Керамические материалы на основе ZrB_2	24
1.3.2 Керамические материалы на основе ZrB_2 с кремнийсодержащими добавками	25
1.3.3 Керамика, полученная по гибридной технологии «СВС + ИПС» и реакционным ИПС	30
1.3.4 Защитные керамические покрытия на основе боридов и силицидов металлов	32
1.4 Способы изготовления высокотемпературных компактных керамических материалов на основе боридов и силицидов	37
1.4.1 Технология силового СВС-компактирования	40
1.5 Методы нанесения керамических высокотемпературных защитных покрытий	41
1.5.1 Технология магнетронного напыления покрытий	43
1.5.2 Технологии нанесения защитных покрытий на композиционные материалы	45
1.6 Заключение к литературному обзору	49
ГЛАВА 2. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ	51
2.1 Исходные компоненты и реакционные смеси	51
2.2 Расчет адиабатической температуры горения и равновесного фазового состава продуктов горения	55
2.3 Методики измерения температуры и скорости горения, расчет эффективной энергии активации СВС-процесса	55
2.4 Методики изучения стадийности химических превращений и динамики фазовых превращений в волне горения	57
2.4.1 Динамический рентгенофазовый анализ	58
2.4.2 Методика остановленного фронта горения (ОФГ) закалкой в медном клине	59
2.5 Проведение микроструктурных исследований экспериментальных образцов	61
2.5.1 Рентгеноструктурный фазовый анализ	61
2.5.2 Приготовление металлографических шлифов	62
2.5.3 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и локальный микрорентгеноспектральный анализ (МРСА)	63

2.6 Методы получения компактных образцов, СВС порошков и их консолидации	64
2.6.1 Силовое СВС-компактирование	64
2.6.2 Горячее прессование и искровое плазменное спекание СВС порошков	65
2.7 Измерение плотности и остаточной пористости продуктов синтеза	68
2.8 Измерение механических характеристик образцов: твердости, модуля упругости и упругого восстановления	69
2.9 Измерение теплофизических свойств	72
2.10 Магнетронное напыление покрытий	75
2.11 Методика исследования покрытий	76
2.12 Методика проведения испытаний по высокотемпературному окислению компактных образцов и покрытий	78
ГЛАВА 3. ОСОБЕННОСТИ ГОРЕНИЯ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ $Zr-(Si)-B-(Al)$	81
3.1 Термодинамические расчеты. Расчет адиабатической температуры горения и равновесных фазовых составов. Кинетика и механизм горения	81
3.2 Расчет эффективной энергии активации процесса горения	86
3.3 Анализ стадийности протекания химических реакций в волне горения	88
3.4 Результаты экспериментов по закалке фронта горения. Исследование ОФГ-образца	91
3.5 Исследование состава, микроструктуры и свойств керамических материалов	94
3.6 Защитные покрытия в системе $Zr-Si-B-(Al)-(N)$	100
ГЛАВА 4. ОСОБЕННОСТИ ГОРЕНИЯ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ $Zr-Si-B-C-(Mo)$	112
4.1 Термодинамические расчеты. Расчет адиабатической температуры горения и равновесных фазовых составов. Кинетика и механизм горения	112
4.2 Расчет эффективной энергии активации процесса горения	116
4.3 Анализ стадийности протекания химических реакций в волне горения	117
4.4 Исследование состава и микроструктуры керамики, полученной по технологиям силового СВС-компактирования, горячего прессования и искрового плазменного спекания	119
4.5 Физические и теплофизические свойства керамики	127
ГЛАВА 5. ОСОБЕННОСТИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ДИБОРИДА, СИЛИЦИДОВ ЦИРКОНИЯ И КАРБИДА КРЕМНИЯ	131
5.1 Высокотемпературное окисление керамики $ZrB_2-ZrSi-ZrSi_2$	131

5.2 Высокотемпературное окисление керамики ZrB_2-SiC	140
5.3 Результаты газодинамических испытаний керамики в высокоэнтальпийном потоке окислительного газа (огневые испытания)	145
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ	151
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	154
ПРИЛОЖЕНИЕ А ТИ 45-11301236-2018 на производство дисковых керамических мишеней-катодов на основе борида и силицида циркония для ионно-плазменного осаждения многокомпонентных высокотемпературных покрытий	171
ПРИЛОЖЕНИЕ Б ТИ 46-11301236-2018 на производство гетерофазного порошкового полуфабриката на основе борида и силицида циркония методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза	173
ПРИЛОЖЕНИЕ В ТУ 1984-023-11301236-2016 мишени функционально-градиентные композиционные СВС-П	175
ПРИЛОЖЕНИЕ Г Ноу-хау: Состав и способ получения гетерофазного порошкового полуфабриката на основе боридов и силицидов циркония и молибдена для шликерного осаждения высокотемпературных защитных покрытий	176
ПРИЛОЖЕНИЕ Д Акт опытно-промышленной проверки СВС-технологии получения дисковых мишеней-катодов на основе борида и силицида циркония	177
ПРИЛОЖЕНИЕ Е Акт газодинамических испытаний компактной керамики на основе ZrB_2-ZrSi_2 и ZrB_2-SiC	179

ВВЕДЕНИЕ

В современной промышленности большое внимание уделяется созданию новых высокотемпературных материалов для ответственных теплонагруженных деталей и узлов ракетно-космической техники, работающих в экстремальных условиях эксплуатации. Перспективными являются керамические материалы на основе боридов, силицидов циркония, молибдена, гафния, карбида кремния, в том числе с добавками кремнийсодержащих оксидов, обладающие высокой прочностью химических связей, теплопроводностью, электрической проводимостью, химической стойкостью, которые способны работать в окислительной среде при температурах свыше 1800 °С [1-7]. Также актуальной проблемой является повышение стойкости ответственных деталей и узлов к высокотемпературному окислению путем нанесения многокомпонентных наноструктурных покрытий (МНП) по технологии магнетронного напыления с использованием композиционных мишеней-катодов, в составе которых содержатся необходимые элементы в заданном соотношении [8-14].

В отличие от традиционных технологий получения подобных материалов с помощью порошковой металлургии, метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), развитый в работах А.Г. Мержанова, И.П. Боровинской, В.М. Шкиро, Ю.М. Максимова, А.П. Амосова, В.И. Юхвида, А.С. Рогачева, А.С. Мукасяна, Е.А. Левашова и др., обладает рядом преимуществ [15-21], среди которых: возможность синтеза высокотемпературных керамических материалов с повышенными служебными характеристиками и высокой химической чистотой, благодаря эффекту «самоочистки»; высокая производительность процесса при сравнительно низких энергозатратах; возможность получения беспористых керамических и твердосплавных материалов. Синтез из элементов в системе $Zr-B-Si-(C)-(Mo)-(Al)$ имеет большое прикладное значения для получения высокотемпературной керамики конструкционного назначения на боридной, силицидной и карбидной основе, в том числе мишеней-катодов, высокодисперсного порошкового полуфабриката для технологий горячего прессования (ГП), искрового плазменного спекания (ИПС), шликерной пропитки.

Одной из важных задач при создании методом СВС новых материалов с контролируемой структурой и свойствами является исследование кинетики и механизмов горения, особенностей структурообразования продуктов синтеза в волне горения. Изучение СВС процессов в системах $Zr-Si-B$ и $Zr-Si-B-C$ носит фундаментальный

характер и имеет практическую значимость. Большой интерес представляют исследования стадийности химических превращений, эволюции структурно-фазовых превращений в процессе горения. Полученные результаты позволят воспроизводимо получать качественную высокотемпературную керамику на основе боридов и силицидов Zr и Mo, а также SiC для различных изделий, например, чехлов и электродов высокотемпературных термопар, тиглей для прецизионной металлургии, труб для перекачки металлических расплавов, теплонагруженных элементов ракетно-космической техники.

Актуальность работы подтверждается выполнением ее в соответствии с тематическими планами университета на НИР и ОКР по следующим проектам:

- Соглашение о предоставлении субсидии № 14.578.21.0227 (уникальный идентификатор проекта RFMEFI57817X0227) в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» по теме: «Разработка инновационных материалов и технологий защиты критических элементов космических аппаратов от воздействия объектов космического мусора»;

- Проект № 15-19-00203 при поддержке Российского научного фонда в части получения керамического материала для нанокomпозиционных и функционально-градиентных покрытий с повышенной эрозионной, коррозионной и абразивной стойкостью;

- Проект РФФИ № 13-08-01267 «Исследование закономерностей горения и механизмов фазо- и структурообразования СВС- композиционных материалов на основе карбидов, боридов и силицидов»;

- Проект РФФИ № 18-08-00269: «Разработка керамики на основе тугоплавких соединений $\text{Me}^{(\text{IV-VI})}\text{-Si-B}$ для осаждения защитных покрытий высокотемпературного назначения»;

- Госзадание № 11.1207.2017/ПЧ на выполнение проекта по теме «Разработка технологии получения жаростойкой боридно-силицидной керамики для теплонагруженных узлов ракетно-космической техники»;

- Грант НИТУ «МИСиС» № К2-2015-058. Договор № В100-П21-25-1097-2015 от 26.10.2015 г. «Разработка перспективных функциональных неорганических материалов и покрытий с участием ведущих ученых» в рамках программы повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» среди ведущих мировых научно-образовательных центров «5-100».

Целью работы является создание новых высокотемпературных керамических материалов на основе боридов, силицидов циркония и карбида кремния, перспективных для изготовления и защиты поверхности теплонагруженных элементов и конструкций, а также СВС технологий их получения.

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

- изучение кинетики и механизмов горения, стадийности структурообразования в волне горения СВС систем Zr-Si-B-Al и Zr-Si-B-C ;
- исследование взаимосвязи между параметрами технологического процесса силового СВС-компактирования и структурой и свойствами продуктов синтеза;
- изготовление мишеней-катодов и проведение их испытаний в технологии магнетронного напыления защитных покрытий;
- создание перспективной керамики путем сочетания технологий СВС, горячего прессования и искрового плазменного спекания и изучение особенностей ее высокотемпературного окисления.

Научная новизна работы

1. Установлено определяющее влияние жидкофазных процессов химического взаимодействия на кинетику процесса горения элементных реакционных смесей в системах Zr-Si-B-(Al) и Zr-Si-B-C , что подтверждается относительно невысокими значениями эффективной энергии активации процесса горения 63-270 кДж/моль.

2. Определена стадийность химических превращений в волне горения смесей Zr-Si-B-(Al) и Zr-Si-B-C . В зоне горения из расплава первоначально выделяется фаза ZrB_2 , а фазы $\text{ZrSi/ZrSi}_2(\text{ZrSiAl}_2)$ или SiC образуются с временной задержкой в 0,5 с. Изменение T_z путем подогрева от внешнего источника тепла в интервале 298-700 К или путем разбавления реакционной смеси конечным продуктом ZrB_2 -50% ZrSi в количестве от 20 до 40 % качественно не влияет на стадийность фазообразования.

3. Показана взаимосвязь физико-механических свойств керамических материалов в системе Zr-Si-B-Al от соотношения компонентов в реакционных смесях, проявляющаяся в том, что рост концентрации Si и Al приводит к увеличению доли легкоплавких эвтектик Zr-Si , Zr-Al и Al-Si . Это способствует снижению остаточной пористости керамики ZrB_2 - ZrSi_2 - ZrSi - ZrSiAl_2 и позволяет использовать ее в качестве мишеней-катодов для магнетронного напыления защитных покрытий, а также конструкционного материала для теплонагруженных узлов.

4. Установлено, что в системах Zr-Si-B-(Al) и Zr-Si-B-C-(Mo) наиболее высокой жаростойкостью (свыше 2000°C) обладают керамические материалы, в структуре которых содержатся соединения ZrSi , ZrSi_2 , ZrSiAl_2 , SiC и отсутствует свободный кремний, за счет образования на поверхности последовательно расположенных оксидных пленок $\text{ZrO}_2\text{-ZrSiO}_4$, $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$, обладающих эффектом самозалечивания путем заполнения трещин боросиликатной окалиной.

5. Обнаружена взаимосвязь между соотношением фаз ZrB_2/SiC и теплопроводностью керамики $\text{ZrB}_2\text{-SiC-MoSi}_2$, проявляющаяся в том, что с увеличением доли SiC от 25 до 75 % наблюдается рост коэффициента теплопроводности от 55 до 114 $\text{Вт}/(\text{м}\times\text{К})$, что способствует быстрому отводу тепла из зоны контакта с высокотемпературным потоком окислительного газа.

Практическая значимость работы

1. Установлены оптимальные технологические режимы силового СВС-компактирования и изготовлены керамические мишени-катоды на основе $\text{ZrB}_2\text{-ZrSi/ZrSi}_2(\text{ZrSiAl}_2)$. Разработана технологическая инструкция ТИ 45-11301236-2018 на производство дисковых керамических мишеней-катодов на основе борида и силицида циркония для ионно-плазменного осаждения многокомпонентных высокотемпературных покрытий.

2. В ООО «НПО «МЕТАЛЛ» проведена апробация новых составов мишеней-катодов на основе $\text{ZrB}_2\text{-ZrSi/ZrSi}_2(\text{ZrSiAl}_2)$ в технологии магнетронного распыления многокомпонентных высокотемпературных покрытий. Во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» зарегистрированы технические условия ТУ 1984-023-11301236-2016 «Мишени функционально-градиентные композиционные СВС-П».

3. Установлены оптимальные режимы синтеза гетерофазного порошкового полуфабриката $\text{ZrB}_2 + X\% \text{ SiC}$ ($X = 25, 50$ и 75%), в том числе легированного дисилицидом молибдена, и его последующей консолидации методами горячего прессования (ГП) и искрового плазменного спекания (ИПС). Разработана технологическая инструкция ТИ 46-11301236-2018 на производство гетерофазного порошкового полуфабриката на основе борида, силицида циркония и карбида кремния методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. В депозитарии НИТУ «МИСиС» зарегистрировано ноу-хау № 38-164-2017 ОИС от «27» декабря 2017 г. «Состав и способ получения гетерофазного порошкового полуфабриката на основе боридов и

силицидов циркония и молибдена для шликерного осаждения высокотемпературных защитных покрытий».

4. Проведены стендовые газодинамические испытания консолидированной керамики на основе $\text{ZrB}_2\text{--SiC}$ на ОАО «Композит». Наилучшей стойкостью при 2100 °C за 130 секунд испытаний обладает керамика $\text{ZrB}_2 + 25\% \text{ SiC} + 5\% \text{ MoSi}_2$.

Достоверность полученных результатов

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

Апробация работы

Основные результаты и положения диссертации докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: XII-XV Всероссийские с международным участием Школы-семинары по структурной макрокинетике для молодых ученых (Россия, Черноголовка, 2014, 2015 г.); E-MRS spring meeting, May 2-6, 2016, Lille, France; XV international conference on intergranular and interphase boundaries in material. NUST «MIS&S», May 23-27, 2016, Moscow, Russia; VI Всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи «Нано 2016», 22-25 ноября 2016 г. Москва, ИМЕТ РАН; XIV International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis, September 25-28, 2017, Tbilisi, Georgia; Седьмая Международные конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов» (Россия, Москва, 2017 г.).

Основные положения, выносимые на защиту

1. Особенности влияния условий синтеза и состава реакционных смесей Zr--(Si)--B--(Al) и Zr--Si--B--C на кинетику и механизм горения;
2. Механизмы химических и структурно-фазовых превращений в волне горения смесей Zr--(Si)--B--(Al) и Zr--Si--B--C ;
3. Технология силового CBC-компактирования как метод получения компактных керамических материалов $\text{ZrB}_2\text{--ZrSi--ZrSi}_2$ и $\text{ZrB}_2\text{--SiC}$, а также мишеней-катодов для магнетронного напыления покрытий в системе Zr--Si--B--(Al) ;

4. Сравнительный анализ морфологии, гранулометрического и фазового состава порошков $75\% \text{ZrB}_2 + 25\% \text{SiC}$, полученных с предварительным механическим активированием (МА) смеси Si + C и различными вариантами зашихтовки кремний-углеродной смеси (Si + C)/SiC (Si + сажа, Si + графит, SiC);

5. Способ получения керамики методом СВС, а также путем сочетания технологий СВС, горячего прессования и искрового плазменного спекания, заключающегося в получении пористого спека состава $\text{ZrB}_2 + X\% \text{SiC}$ (при $X = 25, 50$ и 75%) с последующим размолотом и консолидацией порошка методами ГП и ИПС;

6. Результаты комплексных исследований фазового состава, микроструктуры и свойств напыленных покрытий Zr-Si-B-(Al)-(N) и компактных керамических материалов, а также их стойкости к высокотемпературному окислению, в том числе результаты газодинамических испытаний керамики $\text{ZrB}_2\text{-ZrSi}_2$ и $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ на плазматроне.

Публикации

По материалам диссертации имеется 15 публикаций, в том числе 5 статей в журналах из перечня ВАК и входящих в базы данных Scopus и Web of Science, 9 тезисов и докладов в сборниках трудов конференций, а также 1 «Ной-хау».

1. Яцюк И.В., Погожев Ю.С., Левашов Е.А., Новиков А.В., Кочетов Н.А., Ковалев Д.Ю. Особенности получения и высокотемпературного окисления СВС-керамики на основе борида и силицида циркония. Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2017. № 1. С. 29-41.

2. Яцюк И.В., Погожев Ю.С., Новиков А.В. Синтез высокотемпературной керамики $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ в режиме горения. Цветные металлы. 2017. № 12. С. 71-77.

3. Яцюк И.В., Потанин А.Ю., Рупасов С.И., Левашов Е.А. Кинетика и механизм высокотемпературного окисления керамических материалов в системе $\text{ZrB}_2\text{-SiC-MoSi}_2$. Известия вузов. Цветная металлургия. 2017. № 6. С. 63-69.

4. Yu.S. Pogozhev, I.V. Iatsyuk, A.Yu. Potanin, E.A. Levashov, A.V. Novikov, N.A. Kochetov, D.Yu. Kovalev. The kinetics and mechanism of combusted Zr-B-Si mixtures and structural features of ceramics based on zirconium boride and silicide. Ceramics International. 2016. 42. P. 16758-16765.

5. I.V. Iatsyuk, Yu.S. Pogozhev, E.A. Levashov, A.V. Novikov, N.A. Kochetov, D.Yu. Kovalev. Combustion synthesis of high-temperature $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ ceramics. Journal of the European Ceramic Society. 2018. 38. P. 2792-2801.

6. Яцюк И.В., Потанин А.Ю., Погожев Ю.С., Новиков А.В., Левашов Е.А., Кочетов Н.А. Получение СВС мишеней-катодов в системе Zr-Si-B-Al для осаждения высокотемпературных многофункциональных покрытий // XII Всероссийская с международным участием Школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых. 26 - 28 ноября 2014 года, ИСМАН РАН, г. Черноголовка, Россия. С. 18-19.

7. Яцюк И.В., Потанин А.Ю., Погожев Ю.С., Новиков А.В., Левашов Е.А., Кочетов Н.А. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез жаростойкой керамики на основе борида и силицидов циркония // XIII Всероссийская с международным участием школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых имени академика А.Г. Мержанова. Черноголовка, 25-27 ноября 2015, Тезисы докладов, с. 16-17.

8. Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev, M.V. Lemesheva, I.V. Iatsyuk, D.A. Sidorenko, K.A. Kuptsov, A.V. Bondarev, D.V. Shtansky, E.A. Levashov. Effect of nitrogen on structure and properties of hard Zr-Si-B-(N) thin films. E-MRS spring meeting, May 2-6, 2016, Lille, France (EE.1.6 abstract on memory stick).

9. Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev, M.V. Lemesheva, I.V. Iatsyuk, D.A. Sidorenko, K.A. Kuptsov, A.V. Bondarev, D.V. Shtansky, E.A. Levashov. Hard nanocomposite Zr-Si-B-(N) coatings with enhanced wear- and oxidation resistance // XV international conference on intergranular and interphase boundaries in materials. NUST «MIS&S» May 23-27, 2016, Moscow, Russia (EE.1.6 abstract on memory stick).

10. Potanin A.Yu., Pogozhev Yu.S., Iatsyuk I.V., Levashov E.A., Kovalev D.Yu., Kochetov N.A. Advanced high-temperature ceramics based on zirconium diboride and silicide. SHS and application // XIII International Symposium on Explosive Production of New Materials: Science, Technology, Business and Innovations (EPNM-2016), 20-24 June 2016, Coimbra, Portugal, P. 142-144.

11. Яцюк И.В., Погожев Ю.С., Левашов Е.А., Кочетов Н.А., Ковалев Д.Ю. Особенности получения и высокотемпературное окисление СВС-материалов на основе борида и силицида циркония // VI Всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи «Нано 2016», 22-25 ноября 2016 г. Москва, ИМЕТ РАН, С. 311-312.

12. I.V. Iatsyuk, Yu.S. Pogozhev, D.Yu. Kovalev, N.A. Kochetov, E.A. Levashov. Preparation of advanced ZrB₂-based ceramics by SHS, hot pressing and spark plasma sintering methods // XIV International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis, September 25-28, 2017, Tbilisi, Georgia P. 99-101.

13. E.A. Levashov, V.V. Kurbatkina, E.I. Patsera, Yu.S. Pogozev, I.V. Iatsyuk, A.A. Zaitsev, Yu.Yu. Kaplanskii. Hybrid SHS-based technologies for design of high-temperature materials // XIV International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis, September 25-28, 2017, Tbilisi, Georgia P. 133-135.

14. Яцюк И.В., Погожев Ю.С., Новиков А.В., Левашов Е.А. Получение высокотемпературной керамики на основе борида циркония и карбида кремния методами СВС и горячего прессования // Седьмая международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов» посвященная памяти профессора С.С. Горелика, 2-5 октября 2017 г., Москва, НИТУ МИСиС, Россия, с. 240.

15. Левашов Е.А, Погожев Ю.С., Потанин А.Ю., Кудряшов А.Е., Новиков А.В., Яцюк И.В. «Ноу-хау»: Состав и способ получения гетерофазного порошкового полуфабриката на основе боридов и силицидов циркония и молибдена для шликерного осаждения высокотемпературных защитных покрытий. Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау НИТУ «МИСиС» № 38-164-2017 ОИС от «27» декабря 2017 г.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, общих выводов, списка использованных источников и 6 приложений. Диссертация изложена на 180 страницах, содержит 20 таблиц, 71 рисунок, 20 формул. Список использованной литературы содержит 214 источников.

ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Общие представления

Метод СВС, открытый в 1967 году А.Г. Мержановым, И.П. Боровинской и В.М. Шкиро [15-17], является одним из наиболее эффективных способов получения широкого спектра материалов. В первую очередь это различного рода керамика, интерметаллиды, композиты, покрытия и функционально-градиентные материалы. Развитие технологии СВС привело к появлению нового научного направления в материаловедении. В настоящее время исследования и разработки в области СВС проводятся в десятках стран, ежегодно публикуются тысячи статей в международных высокорейтинговых научных журналах, проводятся симпозиумы и конференции с привлечением ведущих мировых ученых, создаются новые приложения данного процесса, разрабатываются новые технологические приемы. В англоязычной научной литературе достаточно популярно словосочетание «синтез горением» (combustion synthesis), используемое наряду с термином СВС (SHS – Self-Propagating High-Temperature Synthesis).

Метод СВС основан на использовании экзотермических реакций с выделением теплоты [18,19]. Большинство стабильных химических соединений имеют отрицательную энтальпию образования из элементов, и при их образовании выделяется теплота. Для большинства практически значимых соединений, типа карбидов, боридов, силицидов переходных металлов, интерметаллидов, нитридов, количества выделяющейся теплоты достаточно для разогрева продуктов горения вплоть до температур 1500 – 3500 °С. Процесс горения инициируется посредством подогрева реакционной смеси. После инициации синтез проходит без внешних энергетических затрат в самоподдерживающемся режиме. Продолжительность синтеза в зависимости от состава реакционной смеси исчисляется минутами. Затем продукты охлаждают, весь процесс может длиться всего несколько десятков минут.

Различают два основных режима реакции горения. Первый так называемое *объемное горение*, или *режим теплового взрыва*. Он заключается в равномерном прогреве всей исходной реакционной шихтовой смеси (или спрессованной заготовки), когда температура одинакова по всему объему. Другой подход заключается в разогреве только небольшой части реакционной среды и локальное инициирование реакции горения в этой небольшой части. После начала реакции выделяющаяся теплота будет нагревать соседние

участки шихты и инициировать в них реакцию через межчастичные контакты или газовую фазу; таким образом, реакция будет иметь самоподдерживающийся характер и будет идти в виде тепловой волны по всей шихте. Данный режим называется *волной горения*. В основном СВС-технологии построены на режиме волны горения [20].

Общую схему процесса СВС можно представить в следующем виде (1.1):



где X – чаще всего реагент-металл в твердом состоянии (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, Ni, Co, Fe, Cu, Si и др.); Y – чаще реагент-неметалл в твердом, жидком или газообразном состоянии (C, B, Si, S, Se, Al, Ni, N₂, O₂, H₂ и др.); XY – продукты (карбиды, бориды, силициды, селениды, нитриды, оксиды, гидриды, твердые растворы, интерметаллиды); a – стехиометрический коэффициент; Q – тепло экзотермической реакции.

СВС является альтернативой печного и плазмохимического синтезов, спекания и ГП, плазменного и детонационного нанесения покрытий, индукционной и электродуговой наплавки, газофазного осаждения и др. В сравнении с другими методами получения тугоплавких соединений и изделий методу СВС характерен ряд преимуществ, среди которых можно выделить следующие:

- низкие энергозатраты (протекание самоподдерживающейся экзотермической реакции за счет собственного внутреннего тепловыделения системы);
- создание специального оборудования для СВС не вызывает больших затруднений;
- СВС не требует больших сооружений, заводов и цехов и легко приспособливается к уже имеющимся помещениям других производств;
- высокая производительность СВС за счет больших скорости горения (0,1 ÷ 20 см/с).;
- высокая чистота конечных продуктов синтеза, обеспечиваемая высокими температурами горения (1000 ÷ 3500 °С) – разложение и испарение примесей;
- получение широкого спектра материаловедческой продукции: порошков различной дисперсности (от субмикронных до миллиметровых), пористых материалов и изделий (с пористостью от 5 до 80 %), компактных беспористых материалов и изделий, деталей с покрытиями, сварных деталей из разнородных и однородных материалов.
- способность сохранять экологическую чистоту;

– возможность замены более дешёвым материалом при производстве одних и тех же продуктов;

- высокие показатели технические и экономические по ряду материалов и изделий;
- отдельно стоит выделить возможность получения наноматериалов [21,22].

В последние годы количество и разнообразие продукции, выпускаемой методом СВС, резко возросло и в настоящее время превышает 1000 неорганических соединений, материалов и изделий, разделенных на классы [18].

Процессы СВС в зависимости от агрегатного состояния исходных компонентов шихты и продуктов разделяют на безгазовые, малогазовые, фильтрационные и металлотермические. Соединения, обладающие высокой теплотой образования в большинстве случаев, получают в режиме безгазового горения. Соединения с умеренной теплотой образования могут быть получены с дополнительным внешним нагревом шихты. Для соединений с незначительным тепловым эффектом образования отсутствуют сообщения о синтезе в режиме горения.

В режиме СВС могут быть синтезированы бориды и силициды Ti, Zr, Hf, Ta, а также их сложные соединения и композиты [23-34]. При элементном синтезе боридов температура горения выше температуры плавления металла, а для некоторых и бора.

1.2 Механическое активирование

Механическое активирование (механическая активация МА) заключается в высокочастотной скоростной обработке шихтового порошкового материала в ПЦМ и ШВМ, вибромельницах и др., в которых частицы смеси подвергаются механическому воздействию с силой, необходимой для хрупкого разрушения и пластической деформации [35,36]. Твердые частицы под воздействием усилий со стороны мелющих тел претерпевают сначала упругую, а затем пластическую деформацию, пока в каком-либо сечении напряжение не превысит предела прочности материала. Затем происходит разделение частиц на более мелкие, в том числе разрушение хрупких частиц, которые разлетаются с определенной скоростью. Таким образом, механическая энергия расходуется на упругую и пластическую деформации, образование новой поверхности в результате преодоления сил химической связи и кинетическое движение осколков. Зачастую образуются гранулы, представляющие собой покрытые пластичным материалом хрупкие частицы. В процессе МА уменьшается размер частиц, увеличивается площадь контакта, происходит разрушение поверхностных оксидных пленок и удаление

поверхностных примесей, накапливаются дефекты кристаллической структуры, образуется наклеп, что приводит к возрастанию химической активности реакционных смесей [37,38].

На стадии МА возможно растворение одного компонента шихты в другом (механическое легирование), либо компоненты реагируют с образованием нового соединения (механосинтез). Во многих работах приводятся прямые доказательства (электронно-микроскопические исследования и др.) того, что с помощью МА можно получить наноструктуры с размером фаз 10–100 нм [39,40]. В процессе диспергирования происходит не только разрушение частиц, но и их агрегация, как самопроизвольная, так и вызванная внешними сжимающими силами. Механосинтез применяют для получения интерметаллидов, карбидов, боридов, сульфидов, нитридов, силицидов [41-44]. Механическое легирование используют для создания механкомпозитов или порошковых материалов, которые трудно получить традиционными способами.

Целью МА является создание запаса энергии, реализуемой в каком-либо процессе, например, СВС. Основная идея МА СВС заключается в повышении реакционной способности шихты.

На рисунке 1.1 приведен общий вид зависимости глубины превращения в процессе механосинтеза от времени обработки реакционной смеси. Точке *K* соответствует некоторое критическое время МА, при превышении которого начинает протекать химическая реакция непосредственно в барабанах, т.е. начинается механосинтез. Взаимодействие реагентов приводит к уменьшению накопленной энергии и появлению инертных продуктов, что в большинстве случаев делают такую шихту непригодной для дальнейшего использования в процессах СВС.

Различают три основные группы реакционных смесей: пластичный-пластичный, хрупкий-пластичный, хрупкий-хрупкий.

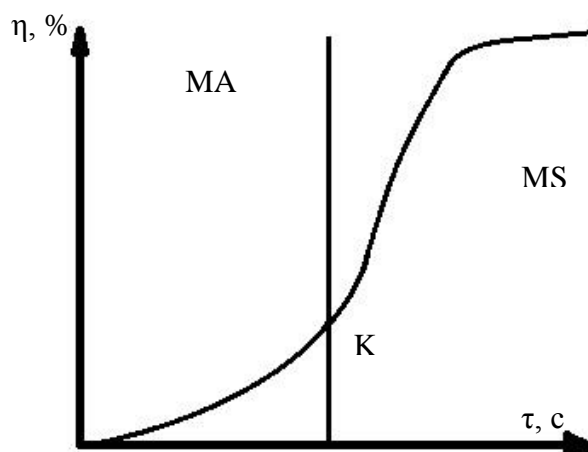


Рисунок 1.1 – Изменение глубины превращения η от продолжительности τ механической обработки: *МА* – механическое активирование; *MS* – механосинтез; *К* – оптимальный запас механической энергии.

Во многих работах отмечается, что МА приводит к резкому снижению температуры горения/синтеза, определяемой, как правило, методом дифференциального термического анализа [43,44]. Например, для системы Ti-C температура воспламенения падает от 1600 К для неактивированных смесей до 770 К после 5–10 ч слабоэнергетичной активации [43]; для системы Ti-Si от 1670 К до 870 К (несколько часов активации); для системы Ti-Si-C от 1190 К до 430 К (90 мин активации), а на 106-й минуте активации происходит самовоспламенение смеси непосредственно в барабане при температуре 340 К.

1.3 Высокотемпературная керамика на основе боридов и силицидов циркония и силицида молибдена

Актуальность новых высокотемпературных композиционных материалов и покрытий, устойчивых к действию высоких (1000-1800 °С) и сверхвысоких (2000-3000 °С) температур эксплуатации обусловлена экстремальными условиями движения многоразовых космических летательных аппаратов через атмосферу, в частности, при спуске с космических орбит, а также необходимостью повышения тактико-технических, экологических и экономических характеристик авиационных и ракетных двигателей. В первую очередь это связано с повышением скоростных характеристик, маневренности, подъемной силы и снижения аэродинамического сопротивления летательных аппаратов нового поколения. Надежность, ресурс и тактико-технические характеристики

современных газотурбинных двигателей (ГТД), перспективных силовых установок для гиперзвуковых летательных аппаратов (ГЛА) в значительной мере определяются способностью материалов, применяемых для изготовления деталей горячего такта двигателей, противостоять воздействию высокотемпературных агрессивных газовых и плазмохимических потоков. При этом высокотемпературные композиционные материалы на основе C/C, C/SiC и C/C–SiC-композитов (УУКМ, УККМ и др.) не выдерживают столь экстремального воздействия.

К тугоплавким соединениям переходных металлов относятся их двухкомпонентные соединения с бором, углеродом, азотом, кислородом и кремнием (сюда могут быть отнесены, в известной степени, также сульфиды, селениды, фосфиды и некоторые другие соединения переходных металлов). Бурное развитие различных областей новой техники, таких, как ядерная энергетика, космическая техника, различные методы прямого преобразования энергии в электрическую и другие, — все это требует применения различных тугоплавких соединений в значительных количествах. Получение их представляет подчас большие трудности в силу различных причин: высокой стоимости или недостаточной чистоты исходных продуктов, низкой производительности, плохой воспроизводимости и опасности некоторых методов синтеза, а также низкого качества синтезируемых соединений. Тугоплавкие соединения металлов получают следующими основными способами: 1) прямым синтезом из элементов, 2) синтезом из растворов в расплавах, 3) электролизом расплавов и растворов в расплавах, 4) металлотермическим восстановлением оксидов металлов, 5) восстановлением оксидов и других соединений неметаллами и их соединениями, 6) газофазным синтезом.

Сущность элементного синтеза заключается в протекании прямой реакции между переходным металлом и неметаллами. Одной из разновидностей этого метода и является СВС-технология.

Сущность синтеза из растворов в расплавах заключается во взаимодействии атомов переходных металлов и неметаллов или молекул их соединений, находящихся в растворенном состоянии в солевых или металлических расплавах. При этом могут встретиться три различных случая, когда растворяющиеся компоненты (элементы или их соединения): 1) не образуют соединений с растворителями как солевыми, так и металлическими; 2) оба или хотя бы один из них образуют соединения с металлическими растворителями; 3) оба или хотя бы один из них образуют соединения с солевыми растворителями.

Агрегатное состояние образующихся из растворов в расплавах тугоплавких соединений будет определяться состоянием исходных компонентов и их отношением к растворителю: продукты синтеза растворяются при растворении или взаимодействии с растворителем обоих исходных компонентов (в том числе, если один из них находится в газовой фазе); если же хотя бы один исходный компонент нерастворим, то и продукты синтеза также находятся в растворителе в твердой фазе.

Электролиз заключается в образовании тугоплавких соединений в результате первичной или вторичной электродных реакций как на катоде (К), так и на аноде (А). При электролизе расплавов (имеются в виду лишь исходные однокомпонентные системы; всякое наличие другого компонента в системе представляет собой уже наличие раствора одного в другом, т. е. раствора в расплаве) реакция образования тугоплавкого соединения всегда является первичным электродным процессом, а при электролизе растворов в расплавах она может быть как первичным, так и вторичным процессом.

Электролиз расплавов заключается в пропускании электрического тока через солевые расплавы (или в данном случае — расплавы тугоплавких соединений), являющиеся сильными электролитами. Практически при синтезе тугоплавких соединений он встречается еще редко. Образование тугоплавких соединений может протекать как на К, так и на А, в том числе и одновременно, в одном электролизере, например, при электролизе SiO_2 (силициды и окислы на поверхности электродов из переходных металлов). Нижние пределы температуры синтеза здесь обуславливаются $T_{\text{пл}}$ соединений, подвергаемых электролизу, но практически температура электролиза зависит от многих факторов: возможности протекания реакции синтеза на электродах, от интенсивности испарения или разложения электролита, устойчивости электролизера к расплаву и др. Данным видом электролиза могут быть получены все рассматриваемые классы тугоплавких соединений. При этом одним из компонентов реакции синтеза должен быть электрод (металл или неметалл, в том числе возможны газовые электроды-катоды для азота и кислорода; кроме того, неметалл не может быть А, так как металл, который должен на нем разряжаться, в расплаве своего двойного соединения не может иметь отрицательного заряда, но это — предположительно). Синтезированные таким образом тугоплавкие соединения могут находиться на электродах в виде покрытий, осадков или осыпаться на дно электролизера в виде шлама.

Электролиз растворов в расплавах заключается в пропускании тока через расплав сильного электролита, в котором растворены реагирующие компоненты. Последние могут находиться в расплаве как в электронейтральном атомарном или молекулярном

состоянии, так и в виде ионов, но при этом, если один компонент находится в электронейтральном состоянии, то другой обязательно должен быть ионизирован. Практически при синтезе тугоплавких соединений встречается лишь электролиз растворов в солевых расплавах, в то время как металлические электролиты еще не получили распространения. Реакции образования соединений при разряде иона одного компонента на электроде, являющемся другим компонентом, следует считать первичными электродными процессами, во всех остальных случаях реакции синтеза тугоплавких соединений являются вторичными электродными процессами. Образующиеся на катоде тугоплавкие соединения находятся в твердой фазе.

Металлотермическое восстановление оксидов металлов заключается в восстановлении оксидов металлов и неметаллов (или оксидов металлов в присутствии неметаллов) алюминием (магнием и другими металлами в присутствии кислородвыделяющих соединений) с образованием тугоплавких соединений. Продуктами реакции являются также многокомпонентные соединения — шлаки (для их легкоплавкости в исходную смесь иногда добавляют серу и др.), а также окислы металлов-восстановителей (Al, Mg и др.). Синтез по данному методу является совокупностью типичных окислительно-восстановительных реакций, в которых исходные вещества всегда участвуют в твердой фазе, а продукты синтеза часто расплавляются под воздействием высоких температур (3000 °C и выше, в частности при алюмотермии). Из всех методов синтеза этот метод самый экспрессивный и простой, однако низкое качество и неоднородность состава продуктов синтеза, а также трудность их отделения от шлаков не позволяют ему найти достаточно широкое практическое применение при получении тугоплавких соединений. К тому же не все их классы могут быть получены этим методом.

Метод восстановления оксидов и других соединений неметаллами заключается в процессе восстановления, где в качестве восстановителей могут быть использованы гидриды, карбиды, сульфиды, хлориды и другие соединения неметалла, в том числе производные углеводородов, комплексы и др. Здесь, как и в предыдущем методе, синтез является совокупностью окислительно-восстановительных (в отдельных случаях — также и обменных) реакций. Исходные вещества и продукты синтеза могут находиться при этом в различных агрегатных состояниях, но преимущественно они бывают в твердой фазе.

Способ восстановления оксидов соединениями неметаллов с углеродом и другими элементами впервые применен для синтеза нитридов, а затем силицидов, боридов и карбидов. Способ восстановления или взаимодействия других соединений вначале был

применен для получения нитридов, силицидов и боридов. Так, способ восстановления окислов металлов вначале был разработан для нитридов и карбидов, а затем для силицидов и боридов. Способ восстановления окислов соединениями неметаллов с углеродом и другими элементами также разработан для вышеупомянутых классов соединений: силицидо, нитридов, карбидов и боридов. Все эти классы соединений получены и при разработке способа восстановления или взаимодействия других соединений: бориды, карбиды, силициды и нитриды.

Синтез окислов данным методом производится лишь по способу разложения или взаимодействия сложных соединений, при этом можно получать окисные покрытия. Доступность и низкая стоимость исходных компонентов синтеза делает данный метод наряду с прямым синтезом из элементов самым распространенным и применимым в промышленности.

Основным процессом газофазного синтеза является разложение химических соединений и последующем взаимодействии находящихся в газообразном (парообразном) состоянии их составных частей (как ионов и радикалов, так и атомов, и молекул, до которых они восстанавливаются) с образованием тугоплавких соединений. Синтез возможен также при разложении одного соединения, содержащего оба или один компонент реакции. В последнем случае второй компонент реакции (это относится в большей степени к металлам, чем к неметаллам) должен находиться в реакционном пространстве в элементарном состоянии, как правило, в твердой фазе. При всех случаях синтеза в реакционном аппарате необходима восстановительная атмосфера, предназначенная как для восстановления продуктов пиролиза, так и для их отвода.

Газофазный синтез является совокупностью главным образом ионных и атомарных (молекулярных) реакций в газовой фазе, хотя в отдельных случаях (при наличии одного из компонентов в твердой фазе) реакция синтеза может протекать по топохимическому механизму.

Возможность получения монокристаллов и готовых изделий (изделий из монокристалльных осадков) из боридов, карбидов, нитридов, силицидов и окислов делает данный метод синтеза одним из самых перспективных для использования в промышленности, в особенности в условиях проведения процессов пиролиза и синтеза в плазменных установках. Основные проблемы развития этого метода будут заключаться в разработке очень точных режимов осаждения индивидуальных тугоплавких соединений, их различных модификаций, твердых растворов и смесей.

Сравнение рассмотренных методов синтеза тугоплавких соединений показывает, что прямой синтез из элементов и металлотермическое восстановление окислов — наиболее быстрые методы синтеза, не только не требующие затрат энергии извне, но и выделяющие значительные ее количества, которые могут быть использованы в технике при получении этим методом больших количеств тугоплавких соединений.

Синтез из растворов в расплавах при сверхвысоких давлениях может открыть ряд новых модификаций таких соединений, обладающих новыми ценными свойствами. Электролиз расплавов и растворов в расплавах позволит получать чистые продукты синтеза при значительно загрязненных исходных веществах. Эти два последних метода наряду с газофазным методом могут быть использованы для непрерывного процесса синтеза (при циклическом процессе). Кроме того, они могут быть использованы для нанесения равномерных защитных покрытий на изделия из металлов и различных материалов со сложной конфигурацией, что значительно хуже удастся делать с помощью прямого синтеза из элементов. И, наконец, эти методы, в особенности синтез из растворов в расплавах и газофазный синтез, перспективны для выращивания монокристаллов тугоплавких соединений, при этом, как уже упоминалось, они являются незаменимыми при инконгруэнтном плавлении последних. Помимо этого, монокристаллы, выращенные этими методами, могут значительно отличаться по своим физико-химическим свойствам от таких же монокристаллов, вытянутых из расплава: первые обладают гранями естественного (спонтанного) роста, в то время как грани вторых формируются под воздействием различных затравок и других факторов. Предстоит еще решить такой тонкий вопрос, сколь значительно влияют такие процессы на различие в поверхностных и объемных физико-химических свойствах монокристаллов соединений. Существенное значение здесь могут иметь также небольшие размеры последних при выращивании из растворов в расплавах: стремление к миниатюризации в приборостроении и технике позволит использовать такие монокристаллы значительно выгоднее и целесообразнее больших, полученных из собственных расплавов и требующих соответствующей механической обработки.

Бескислородные тугоплавкие соединения широко используются в современной технике для создания материалов, применяемых в различных условиях эксплуатации. Зачастую необходимо сочетать в материале такие характеристики, как электропроводность (большинство этих материалов «металлоподобны») и жаростойкость, несвойственные собственно бескислородным веществам, но приобретаемые в процессе контакта при высоких температурах с воздушной средой.

Известно, что основными компонентами для так называемых ультравысокотемпературных керамических материалов (УВТК, УНТС – ultra-high-temperature ceramic) являются бориды переходных металлов, в первую очередь, дибориды циркония и гафния, которые, обладая высокими температурами плавления (3000-3250 °С) и достаточно высокими для керамических материалов механическими свойствами, характеризуются достаточной теплопроводностью при 2000-3000 °С, чтобы интенсивно отводить тепло от нагреваемых поверхностей [1-3]. Основным недостатком является низкая стойкость к окислению ввиду низкой трещиностойкости образующих оксидных пленок, что устраняется и компенсируется за счет введения в состав материалов образующих при окислении с оксидами бора и этих металлов вязкие самозалечивающиеся стекла или боросиликатные окарины компонентов, которые препятствуют диффузии кислорода в глубь материала. Прежде всего, это – карбид кремния SiC [2,3,45-47], то есть УВТК представляют собой преимущественно композиционные материалы составов ZrB_2/SiC и HfB_2/SiC . Весьма перспективным решением проблемы стойкости к высокотемпературному окислению является модифицирование порового пространства традиционных композитов (УУКМ, УККМ и др.) путем шликерного заполнения высокодисперсными порошками композиционных керамических материалов на основе диборидов и силицидов. В данном случае состав контактных слоев «покрытие – основа» также будет представлять собой многофазную композицию на основе, например, ZrB_2/SiC [2,45-47].

Для увеличения стойкости к высокотемпературному окислению и трещиностойкости, оптимизации механических свойств, весьма перспективным и эффективным является введение в состав керамики дополнительных легирующих компонентов, в первую очередь различных боридов, силицидов, карбидов и оксидов, например, MoB, Mo_5Si_3 , $MoSi_2$, ZrSi, $ZrSi_2$, SiC, ZrO_2 и др.

Одним из перспективных путей получения композиционных высокотемпературных керамических материалов на основе боридов, силицидов и оксидов металлов является технология СВС. Этот метод позволяет использовать в качестве реагентов как элементные порошки, так и оксиды. В волне горения при синтезе протекают химические реакции с формированием необходимого конечного фазового состава.

Среди современных задач материаловедения в области создания высокотемпературных изделий можно выделить два ведущих направления. Первое подразумевает модифицирование традиционно используемых высокотемпературных материалов композитов на основе C/C, C/SiC и C/C–SiC тугоплавкими соединениями в

качестве керамических матриц и/или защитных покрытий с целью повышения окислительной стойкости без утраты высоких механических свойств материала-основы [48-52]. Вторым направлением является получение компактных керамических материалов с высокой теплопроводностью. Такие материалы могут быть модифицированы нанодобавками [53-55] или волокнами [56,57]. Это позволит осуществить отвод тепла от областей поверхностей вблизи точек или линий полного торможения высокосубзвукового газового атмосферного потока, которые будут работать в составе сложносоставной детали [58,59], части которой будут испытывать разные виды нагрузки: тепловую, окислительную, ударную, сдвиговую и т.д. С точки зрения ремонтпригодности предпочтительными являются структуры, ограничивающие размер или объём детали и, следовательно, уменьшающие вероятность возникновения снижающих прочность дефектов. Это также связано с низкой пластичностью подобного рода материалов.

Малогабаритные детали проще изготовить. Как правило, их получают с использованием технологий горячего прессования (ГП), искрового плазменного спекания (ИПС) и СВС. Кроме того, весьма перспективным может быть использование так называемых «гибридных технологий», заключающихся в сочетании методов СВС и ГП или ИПС [2].

Несмотря на разницу подходов, и для покрытий, и для компактных материалов, основную роль играют сверхтугоплавкие бориды и карбиды переходных металлов, а также их некоторые силициды и оксиды.

1.3.1 Керамические материалы на основе ZrB_2

Композиционная керамика на основе ZrB_2 является перспективным высокотемпературным материалом для изготовления режущих инструментов, чехлов и электродов высокотемпературных термопар для измерения температур расплавов, тиглей для прецизионной металлургии, труб для перекачки металлических расплавов, а также для защитных покрытий на деталях гиперзвуковых космических транспортных средств и др. [4-7]. Подобного рода изделия способны работать при температурах свыше 2000 °С в условиях повышенного износа. Прежде всего, это связано с чрезвычайно высокой температурой плавления, зачастую превышающей порог в 3000 °С [2,60], а также уникальной комбинацией свойств: повышенной высокотемпературной прочностью, высокими твердостью, химической стойкостью, электро- и теплопроводностью,

термостойкостью и относительно низкой плотностью ($\sim 6 \text{ г/см}^3$) [60-69]. Важным фактором является более низкая стоимость ZrB_2 по сравнению с основным аналогом – диборидом гафния HfB_2 , обладающим схожими свойствами [70]. Ввиду сильной ковалентной связи, низкой объемной и зернограницной диффузии в кристаллической решетке диборида циркония существует проблема уплотнения порошкового ZrB_2 при спекании, ГП и ИПС [71,72]. Уплотнение возможно при высоких давлениях прессования и температурах свыше 2100°C [71].

В тоже время ZrB_2 обладает невысокими механическими свойствами и низкой стойкостью к высокотемпературному окислению за счет абляции материала. Легирующие добавки различных силицидов, например, MoSi_2 , ZrSi_2 и TaSi_2 повышают прочность керамики на основе ZrB_2 за счет увеличения плотности и уменьшения размера зерен [45,73,74]. Силициды снижают температуру и время выдержки под давлением при горячем прессовании [75,76] или искровом плазменном спекании [72] при получении керамик. Механизмом защиты от окисления при 1000°C и выше является образование на поверхности боридно-силицидной циркониевой керамики барьерных слоев из SiO_2 и ZrO_2 , замедляющих диффузию кислорода вглубь материала [77-79]. Образующиеся в процессе высокотемпературного окисления оксиды металлов при окислении дисилицидов в структуре боросиликатной окалины способствуют образованию несмешивающихся фаз с более высокой вязкостью и низкой проницаемостью кислорода, снижая интенсивность его проникновения в материал.

1.3.2 Керамические материалы на основе ZrB_2 с кремнийсодержащими добавками

В работах [73,74] ZrB_2 -керамику с добавками MoSi_2 и ZrSi_2 получали путем ГП при давлениях до 30 МПа и температурах не более 1850°C . Наличие жидкой фазы дисилицида при горячем прессовании способствовало процессу усадки, упорядочения зерен, удалению оксидов с поверхности частиц ZrB_2 , а также повышало плотность упаковки частиц. Полученным композитам характерна высокая прочность на изгиб, высокая стойкость к окислению, высокая тепло- и электропроводность. В зависимости от содержания дисилицида (20-40 ат. %) относительная плотность образцов изменялась в диапазоне 94-99 %. Следует отметить, что максимальная концентрация дисилицида составляла 40 ат. %, т.к. превышение данного порога приводило к значительному снижению механических

свойств керамики из-за образования большого количества стекловидной фазы $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ при высоких температурах [73,74].

Стоит отметить, что наиболее эффективной легирующей добавкой в компактный материал является дисилицид циркония (ZrSi_2). Введенные в шихту порошок или волокна ZrSi_2 позволяют снизить температуру спекания и горячего прессования до 1700°C и ниже, а относительная плотность такого композита может составить $\sim 99,0\%$ [80-82]. Из этого следует, что добавки дисилицидов переходных металлов способны снижать температуру спекания (ГП, СПС) керамики на основе ZrB_2 . Кроме того, возможно дальнейшее понижение температуры спекания керамики на основе ZrB_2 путем выбора соответствующего силицида. В свою очередь, силициды молибдена более тугоплавки, что также положительно сказывается на высокотемпературных свойствах керамики. Для упрощения технологии спекания керамики на основе ZrB_2 в нее также добавляют нитриды (AlN , Si_3N_4 , ZrN) [76,81], создающие межкристаллитную вторичную фазу, снижающую температуру процесса на $200\text{-}300^\circ\text{C}$ (примерно до 1900°C) и способствующую уплотнению ZrB_2 -основы.

Дисилицид ZrSi_2 обладает низкой плотностью и высокой жаростойкостью до температуры 1300°C и выше. В процессе высокотемпературного окисления на поверхности материала, в составе которого есть ZrSi_2 , образуется плотная оксидная пленка $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-(ZrSiO}_4\text{)}$, способная блокировать диффузию кислорода вглубь материала, залечивать трещины и поверхностные дефекты и, следовательно, препятствовать дальнейшему окислению материала [77-79]. Данный механизм окисления аналогичен окислению добавки MoSi_2 [73,83,84] с образованием SiO_2 . При длительных выдержках (десятки часов) возможно образование пленки силиката циркония ZrSiO_4 . Соединение ZrSiO_4 обеспечивает эффект самозалечивания пор и микротрещин в боросиликатной окалине $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ и препятствует диффузии кислорода вглубь материала. Однако в интервале температур $1200\text{--}1500^\circ\text{C}$ возможна обратная реакция разложения ZrSiO_4 на SiO_2 и ZrO_2 . Самозалечивание также происходит после расплавления $\text{B}_2\text{O}_{3(\text{ж})}$ ($T_{\text{пл.}} = 450^\circ\text{C}$) за счет образования боросиликата.

Введение карбида кремния SiC в состав керамики на основе ZrB_2 [2,45-47] значительно повышает ее механическую прочность при высоких температурах и износостойкость, снижает КТР [85-87]. Боридно-карбидная керамика $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ обладает химической инертностью, высокой жаростойкостью в широком интервале температур до 2000°C и выше, высокой коррозионной стойкостью, твердостью и теплопроводностью, устойчивостью к радиационным воздействиям [88]. Окисление SiC на воздухе начинается

с 600 – 800 °С с образованием кремнезема, образующего на зернах SiC защитную окислительностойкую пленку. Керамика на его основе работоспособна до 1500 – 1650 °С. Пленка SiO₂ снижает интенсивность окисления и приводит к взаимодействию, протекающему по реакции: $2\text{SiO}_2 + \text{SiC} \rightarrow 3\text{SiO} + \text{CO}$. Согласно диаграмме Si – O, твердофазный оксид SiO существует в интервале температур 1180-1880 °С, из чего следует, что газообразная фаза над SiC будет состоять из CO [74]. В работе [89] установлено, что при добавлении 25 % SiC прочностные характеристики керамики на основе ZrB₂, полученной методом ГП, максимальны и почти не ухудшаются вплоть до температуры применения 1200 °С.

В работе [90] методом ГП при 1950 °С в течение 60 минут при давлении 30 МПа в вакууме и скорости охлаждения/нагрева 5 °С/мин была получена двухслойная керамика ZrB₂ + SiC. Всего было выбрано 2 состава слоев: ZrB₂ + 30 ат. % SiC (толщина 250 мкм) и ZrB₂ + 20 ат. % SiC (толщина 650 мкм). При этом зерна SiC и ZrB₂ были распределены гомогенно, количество примесей оксидов в структуре было незначительно. Керамика характеризуется высокими механическими свойствами: трещиностойкость 7,4 МПа×м^{1/2}, предел прочности на изгиб 750 ± 67 МПа, модуль упругости 484±12 ГПа, твердость 21,5 ГПа.

В работе [91] установлено, что горячепрессованная керамика состава (ZrB₂ + 25 % SiC) + X % ZrSi₂ с оптимальным содержанием дисилицида (X = 2 %) обладает высокой стойкостью к окислению при длительной 50-часовой выдержке в атмосфере чистого кислорода при 1500 °С. Материал с добавкой дисилицида в 3,4 раза более устойчив к окислению в сравнении с материалом-основой (без добавки ZrSi₂), если говорить о приросте массы образцов. Такая стойкость к окислению исключительно высока (прирост массы <10 мг/см² при 1500 °С после 50-часовой выдержки в чистом кислороде). Кинетика процесса окисления описывается почти идеальной параболой на протяжении продолжительной выдержки.

Микроструктура излома окисленного образца состава (ZrB₂ + 25 % SiC) + 2 % ZrSi₂ представлена на рисунке 1.2. На рисунке 1.3 схематически изображена структура приповерхностного окисленного слоя, который представлен типичной четырехслойной композицией: 1-й слой – боросиликатная окалина состава SiO₂ + B₂O₃; 2-й слой представляет собой плотную композицию из оксидов циркония и кремния; 3-й слой обеднен по SiC и имеет пористую структуру, в которой могут содержаться оксиды циркония и кремния; 4-й слой представляет собой неокисленный материал.

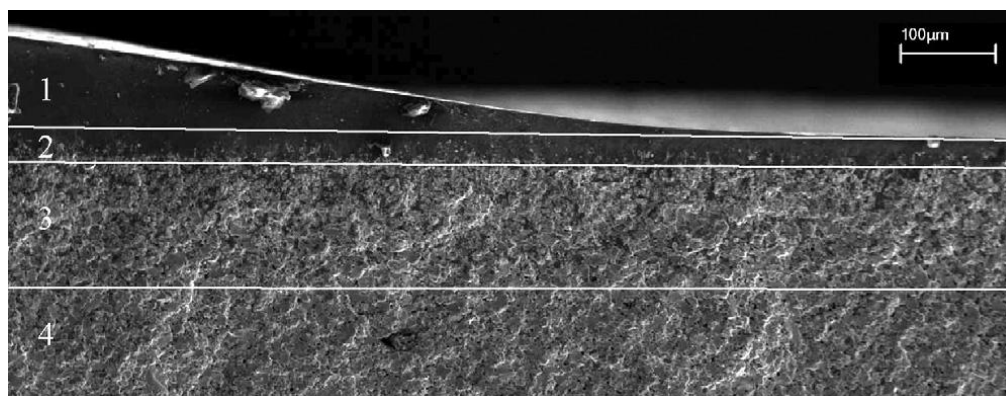


Рисунок 1.2 – СЭМ изображение микроструктуры излома окисленного образца состава $(\text{ZrB}_2 + 25 \% \text{ SiC}) + 2 \% \text{ ZrSi}_2$ [91]

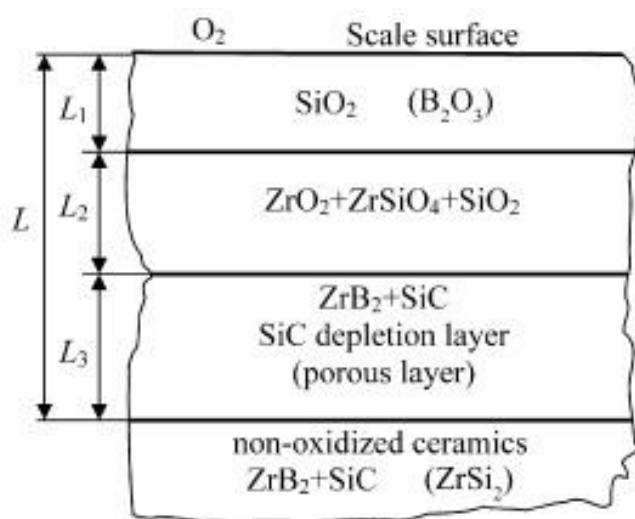


Рисунок 1.3 – Схематическое изображение структуры приповерхностного окисленного слоя образца состава $(\text{ZrB}_2 + 25 \% \text{ SiC}) + 2 \% \text{ ZrSi}_2$ [91]

Повышение стойкости к окислению тройной керамики $\text{ZrB}_2\text{-SiC-ZrSi}_2$ обусловлено уменьшением скорости диффузии кислорода в приповерхностный слой материала. Этот слой достаточно однородный, плотный и стабильный по толщине в отличие от поверхностного окисленного слоя, который может иметь разрывы, кратеры и трещины, образованные в результате выхода газообразных продуктов окисления (см. рисунок 1.2).

Наличие в составе керамики бора способствует образованию оксида B_2O_3 , который эффективно залечивает трещины, образовавшиеся в оксидном слое вследствие различия коэффициентов термического расширения при высокотемпературном окислении [77-79]. Тем не менее, оксид B_2O_3 обладает низкими значениями давления пара в температурном интервале 1100-1300 °C [92,93] и при доступе кислорода способен окисляться до летучего B_2O_2 [28,94]. В свою очередь, боросиликатная окалина состава $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ способна

препятствовать проникновению кислорода вглубь материала и минимизировать образование летучего оксида бора, способного нарушать целостность поверхностной защитной оксидной пленки за счет уменьшения его активности. Добавки углеродосодержащих компонентов, например, SiC [2,45,76], способствуют образованию в процессе окисления газообразной фазы, состоящей преимущественно из CO, также снижающей активность оксида B_2O_3 и, соответственно, снижающей вероятность его окисления до B_2O_2 . Переход борсодержащих форм в газовую фазу практически исключен.

В настоящее время для высокотемпературных применений весьма востребована так называемая пористая керамика. Как правило, такие материалы используют для фильтрации расплавов, газов и частиц, высокотемпературной теплоизоляции, поддержки каталитических реакций [95]. Такие материалы обладают особыми свойствами, не присущими компактным материалам того же состава: незначительная термальная масса, низкая теплопроводность, контролируемая проницаемость, высокая площадь поверхности, низкая плотность, высокая удельная прочность и низкая диэлектрическая проницаемость. Пористость повышает сопротивление тепловому удару и понижает модуль упругости материала, тем самым снижая движущую силу разрушения материала.

В работе [96] пористую керамику на основе ZrB_2 получали реакционным синтезом в процессе ИПС (ИПС-РС) с использованием ZrO_2 и B_4C в качестве прекурсоров, твердофазные реакции взаимодействия между которыми способствовали развитию пористости. Реакция начиналась при 1200-1300 °C. Размер кристаллитов полученной керамики составлял ~ 1 мкм, содержание кислорода ~ 1,04 %, относительная плотность 29,9 %.

В работе [97] исследовали теплопроводность пористой керамики на основе ZrB_2 , пористость которой также обеспечивалась за счет взаимодействия между ZrO_2 и B_4C . Керамику получили методом двухэтапного спекания в технологии ИПС. Пористость на уровне 54-72 % контролировали путем изменения соотношения ZrO_2 к B_4C при восстановлении при 1600 °C в вакууме. С ростом температуры теплопроводность незначительно снижалась. Значения теплопроводности для образцов с пористостью 21 %, 28 %, 29 % и 38 % соответственно составляли 56,5, 48,0, 39,1, и 28,9 Вт/(м×K). Теплопроводность пористой ZrB_2 -керамики уменьшается с увеличением объема пор.

В работе [98] для изготовления пористой керамики состава ZrB_2 -SiC с трехмерной сетью пор был использован метод литья под давлением. После спекания суспензии при 50 °C в течение 2 ч в атмосфере Ar образец имел плотную пористую структуру с диаметрами пор в несколько десятков мкм. В работе [99] была получена компактная керамика на

основе ZrB_2 , упрочненная волокнами ZrO_2 . Доля оксида циркония составила 30 %. Образцы получали методом горячего прессования при температурах 1600-1800 °С и давлении прессования 25 МПа.

Методом ИПС мелкозернистую керамику на основе ZrB_2 - ZrO_2 получали из порошков ZrB_2 , подвергнутых высокоэнергетической МА на воздухе [100]. В работе [101] было исследовано влияние на микроструктуру и механические свойства оксида ZrO_2 . Были выбраны следующие составы: 100 % ZrB_2 ; 70 % ZrB_2 + 30 % ZrO_2 . Добавление ZrO_2 приводит к повышению ударной вязкости и трещиностойкости, однако, происходит уменьшение твердости композита.

1.3.3 Керамика, полученная по гибридной технологии «СВС+ИПС» и реакционным ИПС

В настоящее время достаточно перспективными являются так называемые «гибридные» технологии, заключающиеся в сочетании методов СВС и ГП (ИПС) для получения компактной керамики [2]. Как правило, методом СВС путем элементного синтеза получают порошки необходимого фазового состава и дисперсности, после чего проводят консолидацию по установленному режиму методами ГП или ИПС.

В работе [2] методом СВС синтезировали порошки ZrB_2 , ZrC и SiC . Далее получали компактную керамику состава ZrB_2 – 40 об. % ZrC – 12 об. % SiC методом ИПС. Методом СВС добивались полного превращения исходных компонентов в конечный продукт, а ИПС позволял получить максимально плотный образец. Оптимальный режим ИПС: продолжительность выдержки при максимальной температуре – 10 минут, максимальная температура – 1800 °С, давление прессования – 20 МПа. Предлагаемая «гибридная» технология является более простой и экономичной ввиду использования в качестве исходного материала доступных элементных порошков.

На стадии СВС также были определены температура и скорость горения, которые составили 2200 ± 50 °С и 8 ± 1 мм/с соответственно [2]. Фазовый состав конечного продукта представлен ZrB_2 , ZrC и SiC . Кроме того, никаких других вторичных фаз, в том числе примесей, присутствующих среди реагентов в исходной смеси, в конечном продукте обнаружено не было. Это, вероятно, является следствием самоочистки реагентов, характерной процессам СВС [18,19]. Таким образом, можно сделать вывод, что в результате процесса СВС происходит образование исключительно целевых конечных продуктов. Относительная плотность полученной компактной керамики составила 98,7 %.

На рисунке 1.4 представлена микроструктура полученной компактной СВС + ИПС керамики [2].

На рисунке 1.4 различимы три основные фазы, распределенные по всему образцу. Размер зерна каждой фазы составляет менее 5 мкм, то есть аналогично среднему размеру зерен СВС порошка до спекания. Это свидетельствует о том, что никакого существенного роста зерен в процессе ИПС не происходит. Полученный композиционный материал имеет твердость по Виккерсу 17 ГПа и значение трещиностойкости $5,9 \pm 0,5 \text{ МПа} \times \text{м}^{1/2}$. Эти данные очень близки к наилучшим результатам, описанным в литературе о компактных материалах в системе $\text{ZrB}_2/\text{ZrC}/\text{SiC}$, обладающих подобной стехиометрией, но изготовленных другими методами [62,65,66]. Предложенная гибридная технология характеризуется меньшими временными затратами и более низкой температурой спекания в сравнении с другими методами, в том числе включающими ИПС. Это также подтверждает и поведение при спекании СВС порошков $\text{ZrB}_2\text{-ZrC-SiC}$.

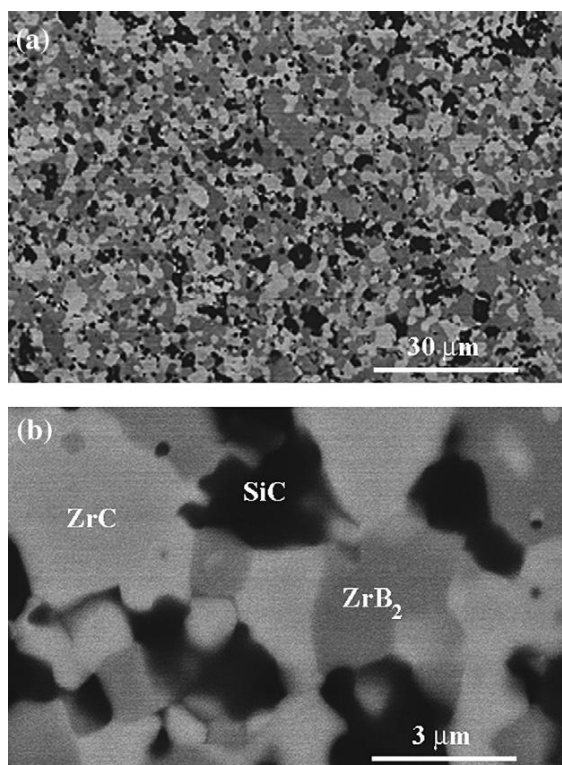


Рисунок 1.4 – СЭМ изображения микроструктуры компактной СВС + ИПС керамики $\text{ZrB}_2\text{-ZrC-SiC}$, снятые при увеличениях $\times 1000$ (a) и $\times 10000$ (b) [2]

В работе [102] методом реакционный ИПС был получен композиционный материал состава $\text{ZrB}_2\text{-ZrSi}_2\text{-SiC}$. Реакционная смесь была представлена предварительно мехактивированными порошками ZrC и Si, а также готовым порошком диборида. При

температуре 1500 °С в течение 10-минутной выдержке при давлении 40 МПа в процессе ИПС спекающие добавки ZrC и Si сформировали композицию $ZrSi_2$ -SiC, способствующую росту плотности и улучшению спекаемости керамики на основе ZrB_2 . Оптимальное содержание карбида и дисилицида составило 30 % (30 % (ZrC + Si) в молярном соотношении 1 к 3). Полученная керамика характеризуется высокой твердостью 18 ГПа, прочностью на изгиб 471 ± 15 МПа и вязкостью разрушения $7,33 \pm 0,24$ МПа \times м^{1/2}.

1.3.4 Защитные керамические покрытия на основе боридов и силицидов металлов

Одним из наиболее эффективных методов защиты поверхностей ответственных деталей и узлов, композиционных материалов, подвергаемых высокотемпературному воздействию и экстремальным нагрузкам, является нанесение различного рода многофункциональных покрытий: от тонких нанодисперсных пленок, до толстых слоев пропитки. Защитные покрытия используют в противокоррозионной практике для изоляции поверхности от агрессивной среды. Чтобы обеспечить хорошую защиту от коррозии покрытие должно быть сплошным, иметь хорошую адгезию с основным материалом-подложкой, быть непроницаемым для агрессивной среды, т.е. обладать высокими диффузионно-барьерными свойствами, равномерно распределяться по поверхности, обладать высокой износостойкостью, жаростойкостью и твердостью (в отдельных случаях). Также должен учитываться коэффициент температурного расширения материалов, т.к. разность КТР материала покрытия и подложки может вызвать межфазные напряжения и, как результат, растрескивание и разрушение поверхностного слоя [12,104].

Как правило, покрытия для композиционных материалов состоят из жаростойких тугоплавких соединений, содержащих в своем составе бор, кремний, гафний и цирконий. Наиболее широкое применение получили такие материалы как: ZrB_2 , HfB_2 , TaC, ZrC, HfC [105], $MoSi_2$ [106], SiC [107,108] и др. Однако, существуют определённые ограничения в применении вышеперечисленных материалов в чистом виде в качестве покрытий. Так, например, активное окисление ZrB_2 начинается выше 1000 °С из-за интенсивного испарения B_2O_3 , в результате чего на поверхности остается пористый оксид ZrO_2 [92-94,109].

Применение $MoSi_2$ ограничено, во-первых, высоким коэффициентом теплового расширения (КТР) по сравнению с композитами, в частности, с углерод-углеродными

УУКМ. Разница в КТР дисилицида молибдена и УУКМ приводит к растрескиванию покрытия на границе их раздела. Еще одним ограничением является ускоренное окисление MoSi_2 при 673-773 К (т.н. явление «чумы») [79,110].

В настоящее время активно развиваются концепции многокомпонентных, многослойных и градиентных покрытий, которые бы сочетали в себе все преимущества боридов, силицидов и карбидов переходных металлов, дисилицида молибдена и SiC . Известно, что одновременное использование в защитных покрытиях соединений с бором и кремнием аналогично компактной керамики при их окислении приводит к формированию боросиликатного стекла $\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$. Такое соединение может быть стабильно до 1600 °С [110], а также залечивать трещины и поры, образующиеся в покрытии в процессе окисления [111].

В литературных данных имеется много информации по материалам покрытий для УУКМ и результатам их испытаний. Все их объединяет то факт, что эти покрытия являются многослойными или градиентными [112]. Например, в работе [110] описано получение покрытия состава $\text{MoSi}_2\text{-SiOC-Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$. Покрытие состоит из внутреннего слоя SiC и наружного $\text{MoSi}_2\text{-SiOC-Si}_3\text{N}_4$, полученного методом шликерной пропитки. Как сказано выше, из-за разницы в КТР MoSi_2 ($8,1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и SiC ($4,45 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) в процессе окисления на границе раздела покрытий возникают трещины, поэтому в состав верхнего слоя вводится Si_3N_4 ($2,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), который также повышает стойкость к окислению.

При содержании в покрытии Si_3N_4 около 30-45 % защитный эффект осуществляется в течение 100 часов при 1773 К, а вот при 60 %-м содержании Si_3N_4 эффект кратковременный. При окислении MoSi_2 образуется SiO_2 , формирующий плотную пленку на поверхности и служащий диффузионным барьером для кислорода.

Для предотвращения появления трещин и уменьшения распространения по ним кислорода формировали двухслойные градиентные покрытия типа $\text{SiC-ZrB}_2\text{-MoSi}_2/\text{SiC}$ (рисунок 1.5) [113]. Переходной слой SiC обеспечивает шероховатость поверхности для закрепления наносимого материала, формирующего покрытие, и уменьшает теплонапряжённость керамического покрытия. Формирование слоя Mo_5Si_3 ниже внешнего окисленного слоя может также снижать проникновение кислорода. Стойкость к окислению такого покрытия выше, чем у двухслойного MoSi_2/SiC , т.к. формируются соединения ZrSiO_4 и SiO_2 , запечатывающие трещины. К тому же, ZrSiO_4 уменьшает испарение SiO , проникновение кислорода и сохраняет стойкость к окислению покрытия.

В работе [114] изучена структура и поведение двухслойного покрытия $\text{ZrB}_2\text{-SiC/SiC}$ на УУКМ в условиях абляции. В основном существуют два вида механизмов

абляции УУКМ в условиях оксиацетиленовой горелки: химическая и механическая. После предварительного окисления УУКМ покрывается тремя слоями, а именно: защитным слоем из оксидов и нанесенными внешним слоем ZrB_2 -SiC и внутренним SiC.

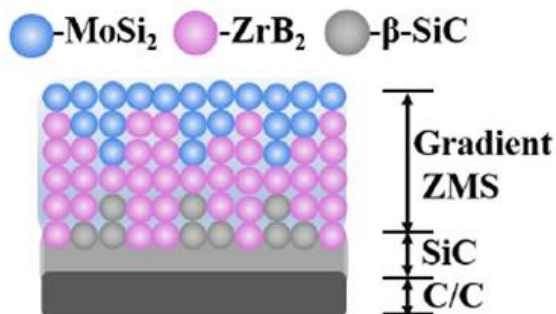


Рисунок 1.5 – Принципиальная схема градиентного покрытия на C/C-композитах [113]

Самая высокая температура на поверхности покрытия – 2723 К. На начальном этапе испытаний оксиды снижают интенсивность проникновения кислорода во внутренний слой, а испарение B_2O_3 расходует много тепла, что является выгодным для устойчивости к абляции преоксидного покрытия. В процессе истощения оксидного слоя начинают окисляться слои ZrB_2 и SiC. После абляции в течение 60 секунд образец становится покрыт плотным расплавленным слоем ZrO_2 . В то же время происходит активное окисление SiC с формированием SiO. Испарение SiO и B_2O_3 приводит к образованию пузырьков, которые обеспечивают диффузионный туннель для кислорода. Из-за уменьшения вязкости ZrO_2 при высокой температуре пузырьки растут в центральной области. Объемное расширение при окислении ZrB_2 может привести к образованию трещин, через которые кислород проникает в покрытие. Такое покрытие работоспособно в течение не более 120 секунд [114].

Для модифицирования поверхностей различного рода ответственных компактных изделий в большинстве случаев достаточно нанесения покрытий, относящихся к классу тонких пленок, толщина которых может не превышать десятка микрон. Керамические материалы на основе боридов и силицидов переходных металлов могут быть применимы в качестве прекурсора для напыления многокомпонентных наноструктурных покрытий (МНП) на ответственные узлы и детали ракетно-космической техники. Одним из наиболее эффективных методов осаждения такого рода покрытий является магнетронное распыление композиционных СВС мишеней-катодов.

Недостатком покрытий на основе ZrB_2 , является окисление уже при температуре 700 °C и выше [115]. Процесс окисления покрытий ZrB_2 протекает аналогично таковому для объемных изделий:



Объёмный ZrB_2 обладает стойкостью к окислению до температур порядка 1000 °C за счет формирования на его поверхности жидкой оксидной пленки на основе B_2O_3 с эффектом самозалечивания. Существенно снижает жаростойкие свойства слоя жидкого B_2O_3 ввиду образования легколетучего оксида B_2O_2 и его интенсивной сублимации повышение температуры до ~1100-1200 °C:



Как следствие, на поверхности материала остается лишь несплошная пленка из оксида ZrO_2 с низкой трещиностойкостью [109,116].

Для повышения свойств покрытий на основе ZrB_2 в них вводят элементные добавки C, N, O. Например, одновременное легирование кислородом и азотом покрытия приводит к подавлению столбчатости и аморфизации его структуры [117]. В связи с формированием нанокompозитной структуры (нанокристаллы ZrO_2 , распределенные по аморфной матрице) при легировании 11,7 % азота была достигнута максимальная твердость покрытия Zr-B-O-N 25,6 ГПа.

Добавление углерода и азота позволяет получить покрытия Zr-B-C-(N) с низкой шероховатостью ($R_a \leq 4$ нм) и с высокой адгезией к кремниевой или стеклянной подложке. Также наблюдается повышение электропроводности (удельное электрическое сопротивление 1.7×10^{-6} Ом×м) и твердости до 37 ГПа, [118]. В работе [119] изучали взаимосвязь свойств покрытий Zr-B-C-N в зависимости от парциального давления N_2 (0%, 5%, 10%, 15%) в газовой смеси. Покрытия Zr-B-C-N, осаждённые в 5-% N_2/Ar продемонстрировали модуль упругости 316,8 ГПа и наивысшую твердость 36,4 ГПа. Избыток C и N приводит аморфизации.

Стойкость к окислению при повышенных температурах покрытий на основе ZrB_2 может быть увеличена за счёт введения добавки Si в их состав, увеличивающей жаростойкость [13,14]. Оксид циркония на поверхности несплошен, в результате чего через разрывы в нем происходит проникновение кислорода к материалу подложки.

Повышение жаростойкости обусловлено образованием на поверхности плотной самозалечивающейся оксидной пленки на основе SiO_2 , которые закрывают поры и разрывы в покрытии, тем самым, препятствуют диффузии кислорода вглубь материала. Также наличие SiO_2 приводит к «связыванию» бора и формированию боросиликатной окалины, которая может быть работоспособна до температуры 1600 °C и выше. Вводить Si в состав можно чистом виде и в форме кремнийсодержащих добавок типа SiC, Si_3N_4 , MoSi_2 , TaSi_2 , CrSi_2 .

Работа [120] посвящена изучению покрытий на основе $\text{ZrB}_2\text{--SiC}$, наносимых на УУКМ. Покрытия наносили методом пропитки УУКМ порошковой смесью 40-45 % ZrC, 10-15 % B_4C и 45-50 % Si при 2100 °C в течение двух часов с образованием на поверхности слоя $\text{ZrB}_2\text{--SiC}$. Авторами было установлено, что покрытие $\text{ZrB}_2\text{--SiC}$ характеризуется более высокой стойкостью к окислению в сравнении с монопокрытием SiC. Образцы УУКМ с покрытиями испытывали на жаростойкость при температуре 1500 °C в течение 216 часов в изотермическом режиме. При этом потеря массы образцов составляла ~0,15%. На начальной стадии окисления такого покрытия улетучивается B_2O_3 и формируется гладкий слой SiO_2 . Слой SiO_2 с течением времени утолщается, в нем образуются разрывы из-за выхода газообразных продуктов окисления с высоким давлением. Также на поверхности образуются островки из оксидов ZrO_2 и ZrSiO_4 . Далее формируется самозалечивающийся плотный слой $\text{SiO}_2\text{--ZrO}_2/\text{ZrSiO}_4$, блокирующий доступ кислорода к основе на протяжении длительного времени.

В работе [121] обосновано положительное влияние слоя SiC на свойства покрытий. Двойные покрытия SiC/Cr-Al-Si демонстрируют высокую жаростойкость до 1500 °C в течение 197 ч. После полного окисления наружного слоя Cr-Al-Si в качестве основного защитного слоя выступал SiC, при окислении которого на поверхности формировался плотный слой SiO_2 .

В работе [116] стойкость к окислению многослойного покрытия $\text{ZrB}_2\text{--MoSi}_2/\text{SiC}$ изучали при температурах 1000 и 1500 °C. MoSi_2 окисляется до SiO_2 и MoO_3 . Однако фаза MoO_3 улетучивается при высокой температуре, образуя поры и разрывы в покрытии. В результате реакции между ZrO_2 и SiO_2 (900 °C) образуется ZrSiO_4 , который распространяется вокруг SiO_2 , что увеличивает жаростойкость. Также в качестве дополнений в многослойных покрытиях интерес представляют пленки Si-B-C-(N) [122-128].

1.4 Способы изготовления высокотемпературных компактных керамических материалов на основе боридов и силицидов

В наши дни существует большое количество технологий получения компактных высокотемпературных керамических материалов. Одним из наиболее распространенных и надежных методов является ГП [71,72,129-131], являющееся разновидностью методов классической порошковой металлургии. ГП позволяет совместить в одну стадию операции формования и спекания, процесс осуществляют при температурах $0,5 \div 0,95$ от температуры плавления основы порошкового материала. Данный метод обеспечивает получение меньшего размера зерна и повышение механических свойств (плотности, прочности, ударной вязкости) относительно материалов, полученных по традиционной технологии прессования и спекания. Оно позволяет практически реализовать наблюдаемое увеличение текучести вещества при повышении температуры и получать беспористые изделия и материалы, что особенно важно в случае хрупких соединений и материалов типа боридов, карбидов, силицидов и др.

Перечислим основные достоинства и недостатки данного метода. К достоинствам можно отнести: отличные механические характеристики получаемых деталей, минимальные допуски по размерам заготовок, относительно невысокие рабочие давления, сокращение времени спекания. Недостатками данного метода считают: необходимость в использовании дорогостоящих жаропрочных пресс-форм, которые быстро изнашиваются, а также относительно низкая производительность.

Для осуществления нагрева пресс-форм и материала используют один из следующих методов: использование внешних нагревателей, непосредственное пропускание тока через пресс-форму, либо через порошок, а также индукционный высокочастотный нагрев. Для изготовления пресс-форм в основном используют графит. При относительно низких температурах ГП (до $900 - 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) используют пресс-формы, например, на основе никеля и молибдена. Для предохранения от окисления применяют вакуумирование или защитные атмосферы [129].

Горячее прессование — процесс, который применяют для обработки металлов и производства изделий только в ряде специальных случаев, в частности, при производстве твёрдых и жаропрочных материалов, алмазно-металлических сплавов, а также крупных изделий весом до 500 килограмм, таких, например, как твердосплавные прокатные валки. Также методом горячего прессования производят тонкие пластины, диски и другие детали, которые имеют свойство коробиться при спекании, а потому изготовление их

холодным формованием составляет серьезные трудности. Современное оборудование для горячего прессования позволяет осуществлять этот процесс при температуре до 2200 °С, как в защитных средах, таких как азот, аргон, вакуум, так и на открытом воздухе.

Горячее изостатическое прессование (ГИП) [30,129,132], являясь разновидностью горячего прессования, позволяет благодаря изотропной природе находящегося под высоким давлением газа, обеспечивать сжатие во всех направлениях, что позволяет получать изделия сложной формы и обрабатывать за один рабочий цикл составные изделия. Данный процесс осуществляется в специальных аппаратах – газостатах, в которых реализуется всестороннее обжатие при температурах 1200 – 1400 °С (максимально до 2200 °С).

В основную камеру газостата, представляющую собой сосуд высокого давления, помещаются заготовки в деформированных неэластичных оболочках. Атмосферой чаще всего служит высокоочищенный аргон по причине его высокой сжимаемости. Внутри камеры располагаются молибденовые или графитовые нагреватели в зависимости от требуемой температуры. Для обеспечения требуемого давления используются компрессоры, подающие газ из специальных резервуаров.

Базовый цикл газостатического формования включает в себя следующие операции:

- сборка садки (расчёт и отмеривание навески, загрузка порошка в оболочку, виброуплотнение, вакуумирование, герметизация). Так как оболочка неэластичная, то отсутствует необходимость делать форму;
- установка термопар (внутри и/или снаружи);
- загрузка садки в рабочую камеру, вакуумирование камеры, продувка её рабочим газом;
- создание необходимых рабочих параметров (Т и Р);
- выдержка садки в течение требуемого времени;
- охлаждение садки и выпуск рабочего газа из камеры;
- выгрузка садки и извлечение заготовки.

Основными преимуществами горячего изостатического прессования являются повышенные свойства получаемых материалов, заготовок и изделий, универсальность оборудования, а также отсутствие ограничений по габаритам и размерам изделий. Среди недостатков можно отметить сравнительно небольшие давления прессования (2–3 т/см²), большую длительность рабочего цикла, высокие затраты на оборудование и повышенную опасность газостата с точки зрения запасаемой энергии [30,129,132].

Одним из наиболее эффективных методов консолидации порошков и формирования качественных материалов на основе интерметаллидов в последние десятилетия является спекание за счёт пропускания электрического тока через образец при одновременном механическом нагружении. Методы спекания с использованием электрического тока условно можно разделить на три вида: спекание за счёт выделения джоулева тепла в образце (в литературе используется термин – спекание «сопротивлением»), импульсное спекание и электроразрядное (искровое) спекание. Популярен метод изготовления изделий спеканием в плазме искрового разряда – искровое плазменное спекание ИПС (Spark Plasma Sintering) [2,45,133]. Метод заключается в совместном воздействии на шихту механического давления и импульсного (3,3-1000 мс) мощного электрического разряда между катодом и анодом (энергия в разряде 1-100 кДж). Воздействие импульсами разрушает оксидные пленки и образует чистые контакты между частицами. Далее механическое воздействие максимально уплотняет материал.

Основные преимущества ИПС технологии: равномерное распределение тепла по образцу; контролируемая низкая пористость изделий; нет необходимости в предварительной обработке давлением шихтовой заготовки и в связующих материалах; равномерное спекание однородных и разнородных материалов; короткая продолжительность рабочего цикла; испарение примесей; получение изделий конечной формы и получение профиля, близкого к заданному; минимальный рост зерен и минимальное изменение микроструктуры в сравнении с исходным материалом за счет малой продолжительности процесса; низкие производственные затраты.

Главное преимущество технологии ИПС перед традиционным ГП заключается в высоких значениях локальной температуры в зонах контакта частиц. Большие скорости спекания материала могут явиться причиной формирования в нём структуры метастабильного типа.

1.4.1 Технология силового СВС-компактирования

Силовое СВС-компактирование [18,19,28] успешно применяется для получения различного рода уникальных изделий [18,20], таких как валки, режущие пластины, пресс-матрицы, мишени-катоды [13,14,134,135], электроды для электроискрового легирования [136-139] и процессов сварки, а также функциональные градиентные материалы (ФГМ) с различными свойствами и составом [140].

На рисунке 1.6 [141] представлена схема процесса силового СВС-компактирования. Цилиндрическая пресс-форма состоит из подвижного пуансона и неподвижной матрицы, полости которых являются негативным отпечатком внешней поверхности синтезированного материала.

Многокомпонентная реакционная шихта приготавливается из порошков, из нее формуют брикет, который затем помещается в реакционную пресс-форму. Пропусканием электрического тока инициируется горение шихтового брикета.

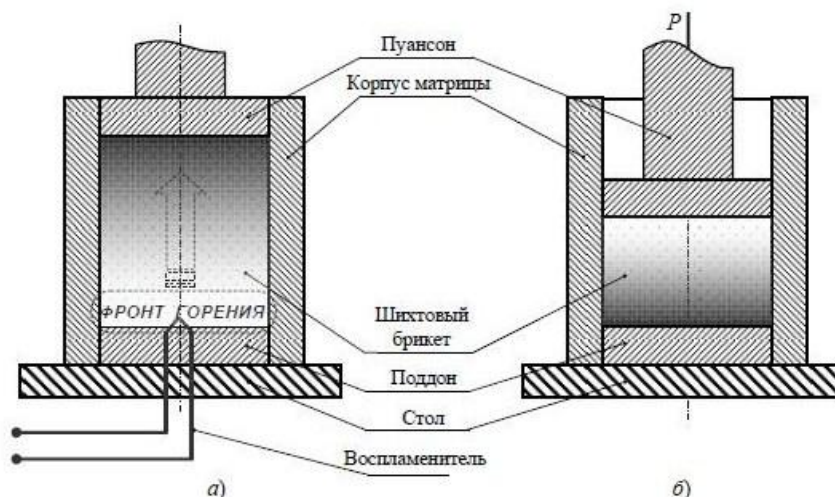


Рисунок 1.6 – Схема процесса силового СВС-компактирования в пресс-форме: а) горение (синтез) – задержка; б) прессование – выдержка [141]

По окончании процесса СВС через определенное время задержки прессования t_3 (1–5 с), необходимое для отвода газов примесей, прикладывают давление прессования P и выдерживают прессуемый образец под давлением некоторое непродолжительное время. Продолжительность всего процесса силового СВС-компактирования, включая сборку и разборку пресс-формы, составляет, как правило, всего несколько минут.

В технологии силового СВС-компактирования используют два вида пресс-форм: песчаные в соответствии с рисунком 1.7 [141] и контактные (в соответствии с рисунком 1.6). В песчаных пресс-формах между заготовкой и стенками пресс-формы находится песок, отводящий выделяемые при горении примесные газы, и передающий давление прессования. Также он выполняет и теплоизоляционные функции [141].

Получаются высококачественные материалы нестрогой формы. В контактных пресс-формах формообразование удовлетворительное, но изделия получают меньшего качества.

Для повышения качества изделий, синтезированных в контактных пресс-формах, их снабжают нагревательным устройством. Способы подогрева могут быть разными: используют печное, джоулево или индукционное тепла. Важной задачей является использование в пресс-форме вакуумирующего устройства [142].

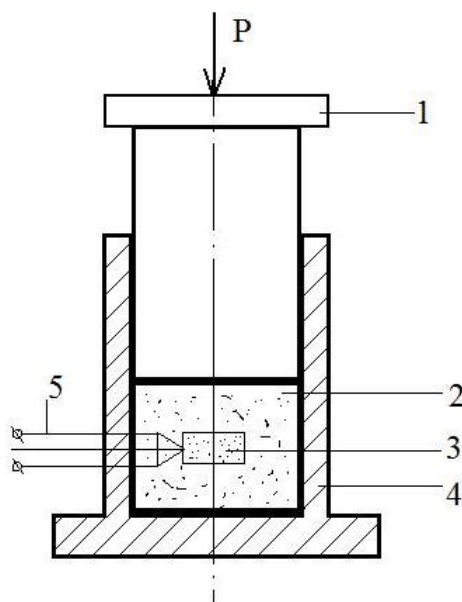


Рисунок 1.7 – Схема процесса силового СВС-компактирования в песчаной пресс-форме: 1 – пуансон; 2 – теплоизолирующая среда, передающая давление; 3 – СВС-шихта; 4 – пресс-матрица; 5 – инициирующее устройство

1.5 Методы нанесения керамических высокотемпературных защитных покрытий

Керамические покрытия обладают высокой стойкостью к окислению, но обладают низкой пластичностью, ведущей к раннему растрескиванию. Как правило, это чаще всего сложные силикаты с добавками ZrB_2 , ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , CeO_2 и т.д., способные обеспечить защиту материала до температур 1300 °С и выше.

Для нанесения покрытий, относящихся к классу тонких пленок, на основе керамических материалов используют разнообразные методы: ионно-плазменное напыление [143,144], магнетронное распыление [14,135], радиочастотное магнетронное распыление [145,146] или магнетронное распыление с постоянным током [147,148], импульсное лазерное осаждение [149-151], а также комбинации различных методик и другие методы.

Покрытия, полученные методом ионно-плазменного напыления (ИПН) [143,144], представляют собой гомогенные, лишенные пор и плотно прилегающие к основе слои тугоплавких соединений на деталях любой конфигурации. Твердые сплавы с ионно-плазменными покрытиями используются в тяжелых условиях прерывистого резания. Достигается наибольший прирост износостойкости инструмента по сравнению с другими методами нанесения покрытий.

Метод импульсного лазерного осаждения является разновидностью физического осаждения паров (PVD) для нанесения тонких пленок [149,150]. Основные компоненты устройства: лазер КгF эксимерного источника, сверхвысоковакуумная камера, оснащенная вращающейся мишенью, фиксированным держателем подложки и насосной системой. В основном подложки крепятся параллельно поверхности мишени на расстоянии от них 2-10 см. Технология основана на бомбардировке твердой мишени сосредоточенным импульсным лазерным лучом. Воздействие лазерного луча выбивает молекулы из материала, образуя плазму. Такое облако плазмы, состоящее из электронов, атомов, ионов, молекул, молекулярных кластеров, а в некоторых случаях, капель и целевых фрагментов, расширяется, как в вакууме или в газовой среде, материал осаждается на подложку, образуя пленку [150].

Температура подложки обычно колеблется в диапазоне 350-600 °С, таким образом, обеспечивая осаждение чистого покрытия с высокой степенью кристалличности и постоянным фазовым составом [150]. Более высокая или низкая температура подложки подбирается так, чтобы обеспечить нанесение покрытий с различной толщиной текстуры и шероховатостью, в зависимости от назначения. Другие модификации данной технологии позволяют наносить покрытия различной толщины, в том числе и особо тонкие (от нескольких ангстрем до 2-4 мкм) [152]. Одна из технологий объединяет ионную бомбардировку и высокотемпературное испарение [153]. С ее помощью наносят различные покрытия с высокой адгезионной и когезионной прочностью.

Существуют различные варианты метода физического осаждения из паровой фазы (PVD) [149-150] помимо вышеупомянутых. Они могут отличаться в зависимости от способа перевода материала из твердой фазы в газообразную, используя процессы испарения под действием тепловой энергии или в результате распыления за счет кинетической энергии столкновения частиц материала.

1.5.1 Технология магнетронного напыления покрытий

Магнетронное напыление [14,135,154] является дальнейшим развитием ионно-плазменного осаждения. Метод основан на распылении материала за счет бомбардировки поверхности мишени-катода ионами рабочего газа, образующимися в плазме аномального тлеющего разряда (рисунок 1.8). С целью повышения ионизации рабочего газа за счет увеличения траектории движения электронов и создания над поверхностью катода-мишени области плотной плазмы разряд возникает в неоднородных скрещенных электрическом и магнитном полях. Среди рассмотренных методов магнетронное напыление имеет более широкие возможности применения. Процесс распыления осуществим как на постоянном, так и на переменном токе.

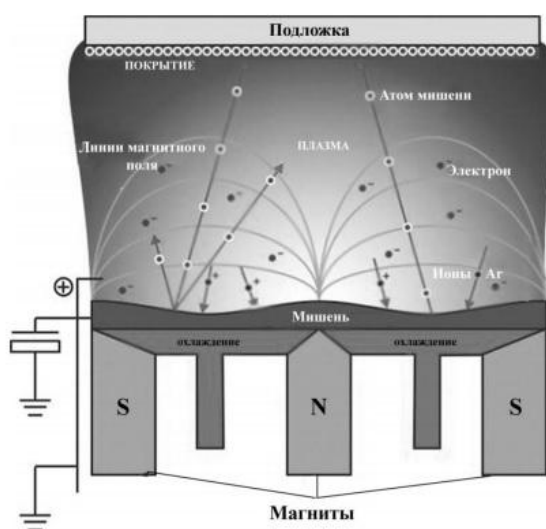


Рисунок 1.8 – Схема процесса магнетронного напыления покрытий

Серьезным достоинством магнетронного напыления [14,135] является отсутствие бомбардировки подложки вторичными электронами из-за их захвата магнитной ловушкой. Это устраняет перегрев поверхности подложки, и, следовательно, дает возможность наносить покрытия на изделия с низкой термостабильностью с высокой скоростью осаждения. Кроме того, можно травить поверхность подложки, подавая на нее отрицательное напряжение смещения. В этом случае высокоэнергетические ионы (в основном рабочего газа), находящиеся в рабочей камере выбивают с поверхности подложки различные загрязнения и также изменяют ее шероховатость. Напряжение смещения можно подавать и во время нанесения покрытий, в случае если доля

заряженных частиц в потоке напыляемого материала велика. В этом случае они притягиваются к подложке за счет разной полярности их зарядов, что также положительно влияет на адгезионную прочность.

Для повышения содержания положительно заряженных частиц в потоке осаждаемого вещества в последнее время часто используют разновидность магнетронного распыления, называемую высокоэнергетическим импульсным магнетронным распылением (High-Power Impulse Magnetron Sputtering, HIPIMS) [155,156]. Суть метода заключается в следующем. На катод подается очень короткий импульс, мощностью 1-3 кВт/см² при силе тока 1-4 кА (что примерно в 1000 раз больше, чем при обычном магнетронном напылении), что приводит к повышению плотности плазмы вблизи мишени на 3-4 порядка. В результате атомы, выбиваемые из мишени, при вхождении в плазму ионизируются. Подача отрицательного напряжения смещения на подложку приводит к значительному повышению адгезии по сравнению с другими методами напыления.

Преимущества метода магнетронного напыления: возможность нанесения многокомпонентных покрытий без изменения химического состава компонентов; отсутствие перегрева подложки; высокая скорость распыления при низких рабочих напряжениях (600-800 В) и при небольших давлениях рабочего газа ($5 \cdot 10^{-1}$ -10 Па); возможность получения равномерных по толщине покрытий на большей площади подложек, низкая степень загрязнения покрытий.

Недостатки метода: низкий энергетический КПД ($\approx 1\%$); большой расход энергии на нагрев мишени-катода.

На данный момент магнетронное напыление является наиболее прогрессивным и эффективным методом нанесения покрытий. Высокая чистота поверхности, широкие возможности по регулированию состава осаждаемых покрытий, возможность нанесения пленок на подложки из различных материалов и значительные возможности повышения качества наносимых покрытий привели к тому, что магнетронное напыление получило наибольшее распространение среди методов нанесения покрытий в вакууме [157].

За несколько лет с помощью магнетронного распыления СВС-мишеней были получены различные покрытия, в том числе Ti-Si-N, Ti-B-N, Ti-Si-B-N, Ti-Si-C-N, Ti-Al-C-N, Ti-C-N, Ti-Mo-C-N, Ti-Al-B-N, Ti-Al-Si-B-N, Ti-Cr-B-N, Cr-B-N, Ti-Zr-C-O-N, Ti-Cr-Al-C-N, Zr-B-Si, Cr-Al-Si-B, Mo-Si-B-(Al), Si-B-C и др. [18].

Качественное нанесение защитного покрытия на поверхность подложки возможно при определенной ее подготовке, которая заключается в очистке поверхности от остатков консервационной, волоочильной или других видов смазки, смазочно-охлаждающих

жидкостей, солевых налетов, механических загрязнений, продуктов коррозии металла, жирных пятен. Очистка — это совокупность ряда сложных физических и химических процессов. Чаще всего очистка поверхности проводится в моющих средах. Для повышения качества промывки необходимо «возбуждать» жидкость для очистки. Подобные «возбуждающие» явления возникают в жидкости при воздействии на нее ультразвуковых колебаний.

Химическое травление проводится с использованием растворов, расплавов, газов (газовое травление) или активированных газов (например, плазмохимическое травление). Собственно, химическое травление иногда сочетают с механическим воздействием, в качестве источника тепла и активатора при газовом травлении в ряде случаев используют лазеры. В качестве травителей широко применяют растворы различных кислот: серной, соляной, плавиковой, «царской водки» (раствор азотной и соляной кислот в соотношении 1:3 по объему) и др.

Очистка в ультразвуковой ванне и травление в растворе кислот — достаточно простые и в то же время эффективные методы обработки поверхности металлических подложек и армирующих волокон-проволок. Поэтому данные методы получили достаточно широкое применение.

1.5.2 Технологии нанесения защитных покрытий на композиционные материалы

В настоящее время предъявление жестких требований к материалам, например, обеспечение высокой прочности, долговечности при работе в условиях повышенных нагрузок, при высоких температурах и в агрессивных средах с сочетанием малой массы конструкций, приводит к необходимости создавать новые перспективные материалы-композиты. Область применения таких материалов весьма многообразна: от тяжело нагруженных узлов и элементов конструкций самолетов и ракет до гражданского строительства, ж/д транспорта, горнорудной промышленности, медицины и т.д.

Существуют композиты на основе металлов, углерода, керамики, пластиков, стекол и т.д. На данный момент, в широком смысле слова, почти любой современный материал представляет собой композит, т.к. без каких-либо добавок материалы используются все реже. Таким образом термин «композиционный материал» распространяется часто на все сложные системы, которые содержат несколько компонентов. Необходимо также отметить, что наука о композиционных материалах, как раздел материаловедения,

зародилась не так давно, на рубеже 60-х годов прошлого века, и разрабатывалась главным образом для решения проблемы улучшения механических характеристик и жаростойкости.

Углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ) [103,158] по большинству своих характеристик можно отнести к разряду наиболее перспективных материалов для создания космических летательных аппаратов нового поколения.

Как упоминалось выше, весьма перспективным является модифицирование УУКМ керамическими покрытиями из боридов и силицидов переходных металлов путем заполнения высокодисперсными порошками, например, методом шликерной пропитки [45-47]. Порошковая керамика должна отвечать ряду требований, предъявляемых к высоконагруженным ответственным деталям и узлам:

- 1) высокая адгезия к С-основе;
- 2) слабая диффузия углерода при эксплуатации покрытия через демпфирующий слой;
- 3) химическая стабильность материала в условиях высокой температуры при длительном контакте с углеродом.

В настоящее время основными методами получения покрытий для высокотемпературной защиты УУКМ являются [103]:

1. Атмосферное плазменное напыление (APS) [159].

В процессе плазменного напыления термическая энергия высокочастотной электрической дуги, воспламеняющейся между анодом и катодом с водяным охлаждением и плазмы образующегося газа, протекающего между электродами, используется в плавлении и осаждении материала при высоких скоростях (300-600 м/с) на подложку. Плазмообразующий газ (Ar, He, H₂, N₂ или их смеси) вводится в задней части горелки.

В процессе напыления достигаются высокие температуры, достигающие 15000-16000 °С. В качестве распыляемого материала часто используют порошки, поэтому основным требованием в таком процессе является наличие транспортирующего газа для подачи порошка в пламя. Технология плазменного напыления может применяться для получения покрытий из тугоплавких соединений. В работе [160] покрытие ZrB₂-MoSi₂ для защиты УУКМ получали по технологии атмосферного плазменного напыления. Также покрытия можно получать с помощью методов сверхзвукового и вакуумного плазменного напыления [113,161].

2. Шликерный и золь-гель методы.

Эти методы по фазовому состоянию среды относятся к процессам с полужидким или пастообразным состоянием. Шликерная технология получения покрытий [103,162] имеет много преимуществ, включая простоту процессов и низкие затраты. В общем виде шликерная технология получения покрытий заключается в предварительном нанесении тонкого слоя шликера (пасты или суспензии) на поверхность основы и последующей сушки и обжиге при высокой температуре. Достоинствами шликерного метода являются простота и технологичность процесса, возможность получения сложных многокомпонентных покрытий, нанесение покрытий на части деталей при ремонте и низкие экономические затраты.

Существует несколько способов формирования покрытий по шликерной технологии: распылением шликера с помощью стандартных краскораспылителей; погружением деталей в шликер; нанесением шликера щетками; электрофоретическим осаждением.

Золь-гель метод был разработан в 1970 году в Великобритании, но для нанесения покрытий стал применяться лишь в 1981 году. Он является наиболее экономичным для производства высокотемпературных керамических покрытий [162].

Золь-гель метод состоит из 4 этапов:

- приготовление золя;
- нанесение золя на подложку;
- высушивание золя в гель;
- отжиг для получения плотного покрытия.

Золь представляет собой суспензию частиц коллоидных растворов гидроокисей с размером частиц от 2 нм до 1 мкм. Золи наносятся окунанием, центрифугированием, электрофорезом или напылением. Превращение золя в гель осуществляется медленной, осторожной сушкой [163].

Преимущества золь-гель метода заключаются в экологичности, экономичности и гибкости технологии, простоте оборудования, возможности получения покрытий на деталях любой формы и размера, использовании невысоких температур процесса и др. К основным недостаткам метода является продолжительность процесса, усадка геля при сушке и спекании, высокая стоимость исходных материалов и др.

3. Пакетная цементация [107,110].

Большое количество зарубежных исследований посвящено получению покрытий

на УУКМ способом так называемой пакетной цементации. Аналогом этого метода является диффузионное насыщение из засыпки, сущность которого заключается в формировании покрытия из засыпок в результате диффузионного взаимодействия поверхностного слоя основы с осаждёнными на неё элементами. При цементации изделие, на которое наносится покрытие, погружается в смесь из нескольких компонентов (пакет). Традиционный пакет состоит из четырёх компонентов: подложки или части детали; лигатуры (порошки элементов, подлежащих осаждению на поверхности деталей); активатора (чаще всего используют галоидную соль) или ускорителя цементации (например, NaCl , NaF , NH_4Cl и т.д.), инертной пудры (оксид алюминия, оксид и карбид кремния).

Лигатуру, активатор галогенидной соли и инертный наполнитель тщательно перемешивают, подложку зарывают в этой смеси в термостойком сосуде. Сверху укладывают муфту с резьбой, создавая каналы для инертного газа-носителя.

В зависимости от размера покрываемых деталей размер термостойкого сосуда варьируется от небольших примерно $35 \text{ см} \times 35 \text{ см} \times 35 \text{ см}$ до более крупных – примерно $90 \text{ см} \times 90 \text{ см} \times 50 \text{ см}$. Затем собранный сосуд запечатывают плавким силикатом.

Запечатанный термостойкий сосуд нагревается до высокой температуры ($800\text{--}1100^\circ\text{C}$). Внутренняя часть защищена, т.к. там создается инертная или восстановительная атмосфера. В зависимости от размера сосуда, скорость нагрева обычно изменяется в пределах 4-12 часов. При повышенной температуре лигатура реагирует с активатором, образуется летучее соединение металла (галогенид), которое диффундирует через газовую фазу пористой упаковки, осаждается и диффундирует в подложку. Температура процесса выбирается таким образом, чтобы образовывать достаточные давления паров галогенидов для диффузии. Из-за то, что давления пара летучих галогенидов для разных элементов существенно отличаются по величине, обычно осаждают только один элемент. Однако недавние успехи в развитии этой технологии позволили осаждать два или более элемента [164].

4. Химическое осаждение из газовой фазы (CVD) [165].

В своем простейшем приближении CVD включает пропускание газа-прекурсора или газов в камеру, содержащую нагретые объекты. Химические реакции происходят вблизи горячих поверхностей, что приводит к осаждению тонкой пленки на поверхности. Это сопровождается производством химических побочных продуктов, которые отводятся из камеры вместе с непрореагировавшими газами-прекурсорами. Существует много

вариантов процесса CVD. Осаждение можно проводить в реакторах с горячей и холодной стенками, при высоком и низком атмосферном давлениях, без газов-носителей и при температурах от 200 до 1600 °С. Есть также различные усовершенствованные процессы CVD, которые включают использование плазмы, ионов, фотонов, лазеров, горячих нитей или реакций горения для увеличения скорости осаждения и/или для более низкой температуры осаждения [165].

CVD покрытиям характерна высокая износостойкость и превосходная адгезия к твердосплавной основе. Стоит отметить, что осаждение износостойкого покрытия способом CVD достаточно трудоёмкий процесс. Технологии CVD подразумевают использование дорогостоящих высокочистых химических реагентов, а реакция осаждения покрытий происходит при высоких температурах. По этой причине покрытие может осаживаться только на инструмент из твёрдых сплавов и керамики, обладающих высокой термостойкостью. При обработке твердых сплавов методом CVD, также возможны трудности, которые связаны со снижением вязкости поверхности и ее охрупчиванием. Для устранения этих явлений, были разработаны более низкотемпературные HT-CVD и MT-CVD способы нанесения покрытий. Эти методы решили проблему охрупчивания твердых сплавов, но быстрорежущий и штамповый инструмент по-прежнему обрабатывать было нельзя. Нанесение PVD-покрытий при помощи тлеющего или дугового разряда обладает большей производительностью и не столь чувствительно к незначительным отклонениям технологических параметров.

Обычно CVD используют в совокупности с другими методами при получении покрытий на УУКМ [166].

1.6 Заключение к литературному обзору

Анализ современных литературных данных показал, что для высокотемпературных применений в качестве конструкционной и инструментальной керамики ключевое значение имеют керамические материалы на основе боридов, карбидов и силицидов переходных металлов, в первую очередь Zr, Hf, Ta, а также Mo и Si. Актуальной задачей в настоящее время является разработка новых методов получения таких высокотемпературных керамических материалов, как порошковых, так и компактных. Перспективным способом получения такого рода керамики является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Его преимущества заключаются в возможности использовать в качестве реагентов доступные элементные

порошки, порошки оксидов, возможности варьирования концентрации компонентов конечных продуктов, самоочистки продуктов горения, получении широкого спектра порошковых и компактных материалов и изделий и др. Весьма перспективным является развитие так называемых «гибридных» технологий получения компактной керамики, заключающихся в сочетании метода СВС как технологии получения порошков с последующей консолидацией горячим прессованием (ГП) или искровым плазменным спеканием (ИПС). Такое сочетание методов дает возможность получать практически беспористые изделия сложной формы в широком диапазоне составов. При этом перед стадией компактирования появляется возможность введения различного рода легирующих добавок, которые в процессе СВС могут не сохранить свою структуру ввиду высоких температур горения, а в процессе ГП или ИПС способствовать повышению плотности упаковки частиц (например, $ZrSi_2$ и $MoSi_2$).

Керамические материалы на основе боридов, карбидов и силицидов переходных металлов могут активно применяться в качестве прекурсора для напыления многокомпонентных наноструктурных покрытий (МНП) на ответственные узлы и детали ракетно-космической техники. Одним из наиболее эффективных методов осаждения такого рода покрытий является магнетронное распыление композиционных СВС мишеней-катодов, содержащих все необходимые элементы в заданном соотношении.

Развитие ракетно-космической отрасли промышленности связано с использованием углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ). Однако существующие недостатки ограничивают их применение, поэтому основным направлением в развитии УУКМ является разработка и исследование высокотемпературных, высокопрочных и надёжных покрытий, устойчивых к окислению. Как показал литературный анализ, особое значение стоит уделить многослойным и многокомпонентным порошковым покрытиям на основе комбинации карбидной и боридной керамики, такой как $ZrC-ZrB_2$, $HfC-HfB_2$, с добавками дисилицида циркония и молибдена или карбида кремния, наносимых по технологии шликерной пропитки с использованием СВС порошков.

В литературном обзоре представлены данные по окислению компактных материалов и покрытий на основе карбидов, боридов и силицидов циркония. В зависимости от состава на их поверхности формируется плотная защитная пленка, состоящая из комплексных оксидов $SiO_2-ZrO_2-B_2O_3$, $ZrSiO_4$, служащих эффективным диффузионным барьером, снижающим скорость окисления.

ГЛАВА 2. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Исходные компоненты и реакционные смеси

В качестве исходных компонентов для приготовления реакционных смесей в исследуемых системах $Zr-(Si)-B-(Al)$ и $Zr-Si-B-C-(Mo)$ использовали следующие порошки: циркония марки ПЦрК-1; алюминия марки АСД-1; бора аморфного черного марки Б-99А; технического углерода (сажи) марки П804-Т; графита Alfa Aesar. Порошок кремния получали размолотом монокристаллов КЭФ-4,5 (ориентации 100) в шаровой вращающейся мельнице (ШВМ) в течение 8 ч с использованием твердосплавных размольных тел при соотношении масс размалываемого материала и шаров 1/8 с последующим отсевом частиц размером менее 45 мкм. Рассев порошка кремния после размолотости осуществляли с использованием виброгрохота марки «ПЭ-6800» (Россия), оснащенного набором сит с различным размером ячеек.

В качестве исходных компонентов помимо элементных порошков использовали порошок дисилицида молибдена $MoSi_2$ (ТУ 6-09-03-395-74) и два типа порошков карбида кремния:

- SiC марки 54С F800;
- субмикронный порошок SiC, полученный методом СВС из механически активированной (МА) смеси кремния с графитом.

Характеристики используемых порошков представлены в таблице 2.1.

Перед смешением исходные порошки выдерживали в сушильном шкафу марки «ШСВА-25-200» (Россия) при температуре 50 °С в течение 24 часов. Дозировка компонентов шихты проводилась на технических весах марки «ВЕСТА В1505» (Россия) с точностью 0,01 г.

Для системы $Zr-(Si)-B-(Al)$ реакционные смеси готовили в ШВМ в стальных барабанах объемом 3 литра в течение 8 ч с использованием твердосплавных размольных тел при соотношении масс смеси и шаров 1/8. Для предотвращения самовоспламенения порошка циркония смешивание проводили в изопропиловом спирте при соотношении 1/3 по объему. Сушку готовых смесей проводили в сушильном шкафу при температуре 50 °С в течение не менее 24 часов.

Таблица 2.1. Характеристики исходных порошковых материалов

Исходный материал (порошок)	Марка материала, ТУ, Поставщик	Дисперсность, мкм
Цирконий, Zr	ПЦрК-1, ТУ 48-4-234-84, ГК «СпецМеталлМастер» (г. Москва)	10-15
Бор, В	Аморфный черный Б-99А, ТУ 1- 92-154-90, ЗАО «НПО «ЕрмакХим» (г. Москва)	$\leq 0,2$
Кремний, Si	КЭФ-4,5 (ГОСТ 19658-81), АО «Телеком СТВ» (г. Зеленоград)	≤ 45
Алюминий, Al	АСД-1, ТУ 48-5-226-87	≤ 30
Графит, С	Alfa Aesar (Graphite flake, natural, -325 mesh, 99,8% (metals basis)), Thermo Fisher Scientific, США	≤ 1
Углерод технический (сажа), С	П804Т, ТУ 38-1154-88 Завод технического углерода (г. Электроугли)	≤ 1
Карбид кремния, SiC	54С F800, НУЦ «СВС МИСиС- ИСМАН» (г. Москва)	5-8
Карбид кремния, SiC	МА СВС, НУЦ «СВС МИСиС- ИСМАН» (г. Москва)	70 % (≤ 1) и 30 % (≤ 3)
Дисилицид молибдена, MoSi ₂	ТУ 6-09-03-395-74, ИПК «Юмэкс» (г. Уфа)	10-20

Элементный состав реакционных смесей в системе Zr–(Si)–B–(Al) представлен в таблице 2.2.

Таблица 2.2. Составы реакционных порошковых смесей в системе Zr–(Si)–B–(Al)

Состав	Расчетный фазовый состав продуктов, масс. %	Zr, %		Si, %		B, %		Al, %	
		масс.	ат.	масс.	ат.	масс.	ат.	масс.	ат.
1	100 % ZrB ₂	81,0	33,3	-	-	19,0	66,7	-	-
2	80 % ZrB ₂ + 20 % Si	64,7	20,4	20,0	38,7	15,3	40,9	-	-
3	50 % ZrB ₂ + 50 % ZrSi ₂	73,0	33,3	16,5	37,8	10,5	28,9	-	-
4	47,2 % ZrB ₂ + 47,2 % ZrSi + 5,6 % Al	75,9	40,0	11,7	20,0	6,8	30,0	5,6	10,0

Состав 1 рассчитывался на образование 100 % фазы ZrB₂ в процессе горения.

Расчетный фазовый состав продуктов при горении смеси состава 2 включал 80 % диборида ZrB_2 и 20 % свободного Si. Состав 3 рассчитывался на образование диборида ZrB_2 и дисилицида циркония $ZrSi_2$ в соотношении 1:1. Состав 4 был практически аналогичен составу 3, но при этом его легировали алюминием из расчета 5,6 % по массе, что соответствовало 10 ат. % и ограничивалось областью применения такой высокотемпературной керамики в качестве мишеней-катодов для напыления жаростойких защитных покрытий. Превышение указанной концентрации алюминия в составе мишени при её распылении в азотсодержащей среде приводит к формированию в покрытии нитрида алюминия AlN с гексагональной кристаллической решеткой, который интенсивно окисляется на воздухе при температурах свыше 700 °C с образованием N_2 и летучих окислов азота NO , N_2O , N_2O_3 , NO_2 [167].

Для предотвращения испарения алюминия при горении смеси состава 4 из-за высокой температуры (более 2800 K) и скорости (более 5 см/с) горения использовалась методика разбавления реакционной смеси инертным разбавителем – конечным продуктом [19]. Для получения порошка конечного продукта готовилась 3-х компонентная смесь, не содержащая алюминия в своем составе, затем в данной смеси осуществлялась СВС реакция. Полученный пористый спек подвергался дроблению и размолу в ШВМ в течение 16 ч с последующим отсевом частиц размером менее 45 мкм. Концентрация инертного разбавителя X составляла 20, 30 и 40 %.

Стоит отметить, что эти составы обеспечивают требуемый элементный состав продуктов СВС для дальнейшего распыления. Помимо этого, они являются перспективными в качестве конструкционной и порошковой керамики для высокотемпературных применений.

Элементный состав реакционных смесей в системе $Zr-Si-B-C-(Mo)$ представлен в таблице 2.3.

Таблица 2.3. Составы реакционных порошковых смесей в системе $Zr-Si-B-C-(Mo)$

Состав	Расчетный фазовый состав продуктов, масс. %	Zr, %		Si, %		B, %		C, %		MoSi ₂ , %	
		масс.	ат.	масс.	ат.	масс.	ат.	масс.	ат.	масс.	ат.
5	75 % ZrB_2 + 25 % SiC	60,7	17,1	17,5	24,3	14,3	34,3	7,5	24,3	-	-
6	50 % ZrB_2 + 50 % SiC	40,4	8,6	35,0	36,9	9,6	17,5	15,0	36,9	-	-
7	25 % ZrB_2 + 75 % SiC	20,2	3,5	52,5	44,7	4,8	7,1	22,5	44,7	-	-
8	71,25 % ZrB_2 + 22,5 % SiC + 5 % MoSi ₂	57,7	16,1	16,6	23,0	13,6	32,5	7,1	23,0	5,0	5,4

Составы 5-7 также рассчитывались в предположении полного химического взаимодействия циркония с бором с образованием диборида ZrB_2 в количестве 25-75 %, а также взаимодействия кремния с углеродом с образованием карбида SiC в количестве 25-75 %. Состав 8 аналогичен составу 5 с расчетным фазовым составом продуктов 75 % ZrB_2 – 25 % SiC , но при этом его легировали порошком дисилицида молибдена $MoSi_2$ в количестве 5 % по массе. $MoSi_2$ является дополнительным источником кремния, а также обладает превосходной стойкостью к окислению. Кроме того, повышает прочность керамики на основе ZrB_2 за счет увеличения плотности и уменьшения размера зерен при спекании [73,83,84].

Выбор оптимальной схемы смешения, обеспечивающей равномерное распределение компонентов реакционной смеси в системе $Zr-Si-B-C-(Mo)$, осуществлялся на примере состава 5. Использовались следующие варианты смешения:

- смешивание порошков Zr , Si , B и C (сажа) в ШВМ, оснащенной стальными барабанами и твердосплавными шарами;
- механическое активирование (МА) смеси $Si+C$ в планетарной центробежной мельнице (ПЦМ) с последующим домешиванием порошков Zr и B в ШВМ;
- смешение в ШВМ порошков Zr , B и SiC марки 54С F800;
- смешение в ШВМ порошков Zr , B с SiC , полученным МА СВС.

Для получения реакционных мехактивированных смесей $Si+C$ в работе использовались две ПЦМ «Активатор-2S» (Россия) и «МПП-1» (Россия). В первом случае смешивание проводили в атмосфере аргона (99,987 %) в течение 20 минут при скорости вращения барабанов 700 об/мин, рабочем объеме барабанов 250 см³ и коэффициенте заполнения 0,35. Во втором случае смешивание проводили на воздухе в течение 2 минут при тех же параметрах. Соотношение масс смеси и стальных шаров составляло 1/15. При этом смешивание в ПЦМ в первую очередь осуществляли с целью дополнительного измельчения порошка кремния.

Домешивание порошков Zr и B проводили в ШВМ в среде изопропилового спирта при соотношении 1/3 по объему с последующей сушкой смесей в сушильном шкафу при температуре 50 °С. В ШВМ реакционные смеси также готовили в стальных барабанах объемом 3 литра в течение 8 ч с использованием твердосплавных размольных тел при соотношении масс шихты и шаров 1/8.

Применение двухстадийной схемы приготовления реакционных смесей ($Si+C$ в ПЦМ с дальнейшим домешиванием $Zr+2B$ в ШВМ) позволяет добиться высокой структурной однородности продуктов синтеза, низкой остаточной пористости и высокой

твердости. Поэтому для составов 6 и 7 были выбраны именно эти схемы получения реакционных смесей.

2.2 Расчет адиабатической температуры горения и равновесного фазового состава продуктов горения

Термодинамические расчеты процессов СВС имеют две цели: предсказать адиабатическую температуру процесса горения T_{ad} и фазовый состав конечных, т.е. равновесных продуктов синтеза при данной температуре. Для проведения процессов СВС необходимо, чтобы при синтезе выделялось достаточное количество теплоты. За теплоту реакции Q принимают разность между суммами энтальпий исходных реагентов и продуктов. Q разогревает зону реакции и поддерживает распространение волны горения [18-20].

Расчеты проводились для идеального случая: полной адиабатичности процесса горения, гомогенности реакционной смеси на молекулярном уровне, полном отсутствии примесей и равновесности превращений (т.е. термодинамические функции энтальпия, энтропия, теплоемкость – не зависели от давления) при начальной температуре СВС процесса $T_0 = T_{комн}$ (293 К).

Расчет проводили с использованием специализированной компьютерной программы «THERMO» [18], разработанной в РАН ИСМАН в г. Черноголовка. Методика подробно описана в работах [19,168]. Расчет энергии Гиббса возможных химических реакций $-ΔG$ выполнен с помощью online-калькулятора «FACT», разработанного в Ecole Polytechnique and McGill University (Канада).

2.3 Методики измерения температуры и скорости горения, расчет эффективной энергии активации СВС-процесса

Для исследования температуры T_c и скорости U_c распространения фронта горения, а также динамики волны СВС использовалась лабораторная установка СВС-реактора, представленная на рисунке 2.1.



Рисунок 2.1 – Лабораторный СВС-реактор

Макрокинетические характеристики процесса горения изучались по методикам, описанным в [18-20]. Методом холодного прессования из реакционной шихты формовали серию цилиндрических образцов-брикетов диаметром 10 мм и высотой 16-18 мм с относительной плотностью 50÷60 %. Далее образцы загружали в реакционную камеру лабораторного СВС-реактора. Снизу к установленному на подставку из ВН брикету подводилась W-Re термопара «BP5/BP20», проведенная в специальное отверстие в образце. На расстоянии примерно 10 мм вокруг образца устанавливали молибденовую печь с прорезью для визуального фиксирования процесса горения. Сверху к образцу подводили иницирующую вольфрамовую спираль. Далее из камеры реактора форвакуумным насосом откачивали воздух, а после отключения насоса запускали инертный газ аргон (Ar). Молибденовая печь служила для обеспечения дополнительного внешнего подогрева образца до заданной начальной температуры процесса T_0 , контролируемой установленной ранее W-Re термопарой. Скорость горения U_g измеряли методом скоростной видеосъемки с использованием камеры «WV-BL600» («Panasonic», Япония) при 15-кратном увеличении изображения. После отключения нагрева включалась запись процесса на видеокамеру. Блоком питания W-спираль поджигала образец. Одновременно на ПК запускалась программа, фиксирующая данные с термопары и далее строящая график зависимости температуры от времени (температурный профиль волны горения). Погрешность высокотемпературных термопарных измерений составляла примерно 10÷50 °С [19].

Регулируя T_z (регулируя T_0 или путем разбавления этой смеси инертным продуктом) и измеряя U_z , можно определить одну из основных кинетических характеристик процесса СВС – эффективную энергию активации $E_{эфф}$ процесса горения. Обычно полученное значение $E_{эфф}$ сопоставляют с элементарным процессом, который, как полагают, лимитирует скорость реакции тепловыделения [19,169]. Это могут быть как диффузия в твердом продукте или расплаве, газотранспортные реакции, растворение реагентов и т.д., в зависимости от конкретного механизма реакции для данной СВС-системы. Фактически, значение $E_{эфф}$ означает, какой энергетический барьер должны преодолеть атомы реагентов, чтобы сблизиться на необходимое для начала реакции расстояние.

Для определения $E_{эфф}$ применяется формула 2.1:

$$U_r \approx C \times \exp(-E_{эфф}/(2 \times R \times T_r)), \quad (2.1)$$

где C – функция, слабо зависящая от температуры по сравнению с экспонентой. Приближенно в ограниченном температурном интервале ее можно считать константой. R – универсальная газовая постоянная.

Прологарифмировав выражение (2.1), получаем формулу 2.2:

$$\ln(U_r/T_r) = \text{const} - E_{эфф}/(2 \times R \times T_r) \quad (2.2)$$

Очевидно, что зависимость $\ln(U_r/T_r)$ от $1/T_r$ имеет линейный характер и тангенс угла наклона этой прямой равен $E/2 \times R$. Тогда эффективная энергия активации может быть рассчитана по простейшей формуле 2.3:

$$E_{эфф} = 2 \times R \times \text{tg}\alpha, \quad (2.3)$$

где $\text{tg}\alpha$ определяется графически по углу наклона кривых, исходя из результатов спрямления зависимостей $\ln(U_r/T_r)$ от $1/T_r$ в логарифмических координатах [18-20,169].

2.4 Методики изучения стадийности химических превращений и динамики фазовых превращений в волне горения

Важным этапом в развитии экспериментальных исследований процессов СВС стала

разработка методик, позволяющих проследить за процессами фазо- и структурообразования в волне горения [18-20]. Одним из основных методов изучения стадийности структурно фазовых превращений в волне горения является динамический рентгенофазовый анализ (ДРФА). Метод позволяет в режиме реального времени исследовать процессы фазообразования на всех стадиях СВС, начиная с прогрева исходной смеси и заканчивая охлаждением продукта. Большой интерес представляет вопрос об образовании микроструктуры продуктов и материалов в волне горения. Исследовать промежуточные микроструктуры в разных зонах волны горения возможно, например, «закалив» ее. «Заморозить» все структурные составляющие, присутствующие в зоне реакции и догорания, практически невозможно, т.к., например, не удастся избежать кристаллизации расплавов при охлаждении. Тем не менее, существующие методы закалки процессов СВС позволяют получать достаточно достоверную картину микроструктурных превращений в волне СВС. Одним из наиболее популярных и эффективных методов является закалка в клинообразном вырезе массивного медного блока [19,170].

2.4.1 Динамический рентгенофазовый анализ

Схематическое изображение установки динамического рентгенофазового анализа представлена на рисунке 2.2.

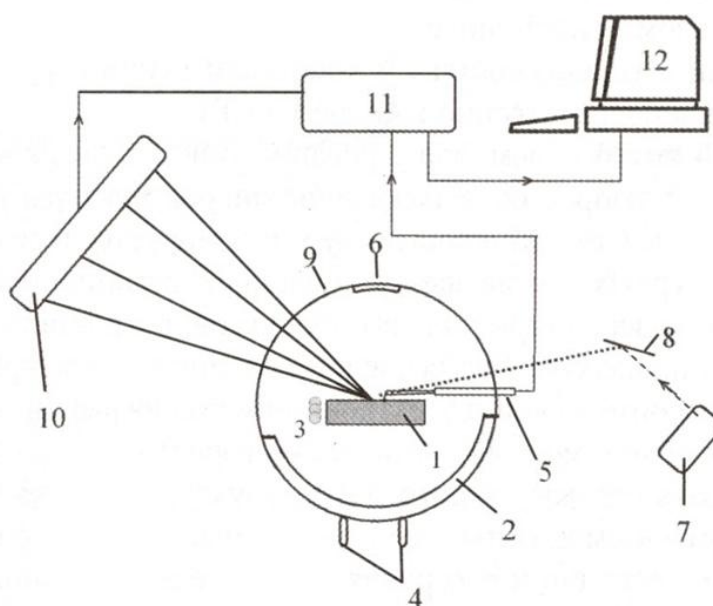


Рисунок 2.2 – Схема установки ДРФА: 1 – образец, 2 – реакционная камера, 3 – спираль поджига, 4 – вход и выход газа (He), 5 – термопара, 6 – кварцевое окно, 7 – источник

излучения (рентгеновская трубка), 8 – монохроматор, 9 – бериллиевое окно, 10 – линейный детектор, 11 – интерфейсный блок, 12 – ПК

В данной работе исследование проводилось на медном излучении при $\lambda = 1,54178$ Å с использованием графитового монохроматора [171]. Применялась горизонтальная съемка на отражение в геометрии Брегга-Брентано, в которой фокусирующий первичный пучок направлен на боковую поверхность брикета. Полученные холодным прессованием реакционной шихты пористые брикеты (относительная плотность 55-60 %) прямоугольной формы размером примерно 20×15×70 мм помещали на платформу, закрепленную на стойке гониметра, в камеру с окнами для прохождения рентгеновских лучей. После этого камеру закрывали, вакуумировали и запускали инертный газ гелий (He) при давлении 1–2 атм. В некоторых случаях давление увеличивали до 3-4 атм для подавления интенсивного роста образцов. Процесс горения инициировали, используя W-спираль, напряжение на которую подавали через электрический блок питания. Для покадровой съемки рентгенограмм использовался однокоординатный позиционно-чувствительный детектор «ЛКД-41», сконструированный в Объединенном Институте Ядерных Исследований в г. Дубне (Россия), интерфейсный блок «КАМАК» и персональный компьютер [172]. Съемка проводилась в интервале углов $2\theta = 20^\circ\text{--}60^\circ$ (1024 канала детектора) при времени экспозиции 0,25-1 с, что обеспечивало фиксацию наиболее интенсивных дифракционных линий исходных и образующихся промежуточных и конечных фаз [173]. Дифрактограммы строились и обрабатывались с использованием специального пакета компьютерных программ («Origin Pro 70», «Microsoft Excel»).

2.4.2 Методика остановленного фронта горения (ОФГ) закалкой в медном клине

Закалку СВС-волны при горении экспериментальных образцов в настоящей работе проводили в клинообразном вырезе массивного медного блока. Способ заключается в поджигании реакционной смеси у широкого края клина. По мере горения удельные теплоты возрастают, что приводит, в конце концов, к затуханию волны горения. При этом скорость закалки образца достигает нескольких тысяч °C/с, а время закалки при этом составляет десятые доли секунды [19,174,175].

Общий вид установки медного блока с отверстием в форме клина для проведения экспериментов по закалке фронта горения представлен на рисунке 2.3. По форме клин

представлял собой призму с равнобедренным треугольником в основании. Варьируя угол раствора клина α , появляется возможность регулировать уровень теплотерь и добиваться необходимой скорости охлаждения: чем меньше α , тем выше скорость охлаждения. Калибровка медной формы осуществлялась с помощью стального клина, который вставлялся в отверстия медного блока и фиксировался при помощи болтов, расположенных на корпусе (рисунок 2.3). При формовании образца в качестве пуансона использовали стальной клин, поэтому образец для закалки имеет ту же геометрическую форму и параметры, что и клин (рисунок 2.4).

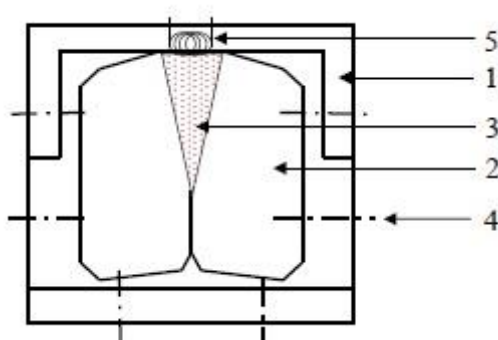


Рисунок 2.3 – Общий вид сборки клиновой формы 1 – стальная форма; 2 – медный клин; 3 – шихта; 4 – фиксирующие болты; 5 – поджигающая спираль

Реакционная смесь засыпалась в образовавшееся отверстие. Прессование ОФГ-образца осуществляли на механическом прессе. К верхнему, широкому краю образца подводилась W-спираль, соединенная с электрическим блоком питания, и инициировалось горение. Волна горения распространялась сверху вниз и затухала, не доходя до нижнего края (острого угла) клина [19,174,175].

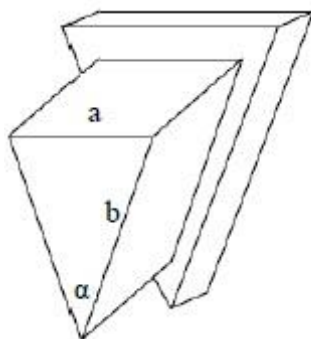


Рисунок 2.4 – Схематическое изображение стального клина: а – основание треугольника; b – боковая сторона; α – угол при вершине (угол раствора клина)

2.5 Проведение микроструктурных исследований экспериментальных образцов

Проведение исследований фазового состава и микроструктуры экспериментальных образцов является крайне важной и ответственной задачей при конструировании новых высокотемпературных керамических материалов. Подробное и глубокое изучение состояния и топографии их поверхности, всех фазовых и структурных составляющих, распределения компонентов, фаз и элементов по объему материала дает ответ на многие вопросы, напрямую связанные с комплексом основных и целевых свойств конечных изделий. Такие свойства, как плотность, твердость, модуль упругости и даже стойкость к воздействию высоких температур и агрессивных сред напрямую зависят от особенностей микроструктуры и фазового состава материала.

2.5.1 Рентгеноструктурный фазовый анализ

Под рентгеноструктурным фазовым анализом (РФА) подразумевают установление наличия фаз в исследуемом веществе, их идентификацию (качественный анализ) и определение относительного количества фаз (полуколичественный анализ). Фазовый состав полученных экспериментальных образцов и порошков исследовали на автоматизированном дифрактометре «ДРОН 4-07» с использованием монохроматического $\text{Cu-K}\alpha$ излучения. Съемку проводили по точкам (в режиме шагового сканирования) в интервале углов $2\theta = 10 \div 110^\circ$, шаг съемки составлял $0,1^\circ$, экспозиция на точку съемки – 4 с. [176]. Обработка результатов проводилась в автоматическом режиме с использованием картотеки JCPDS и специального пакета программ, разработанного на кафедре физического материаловедения НИТУ «МИСиС» [177].

Масса анализируемой пробы порошкового материала составляла 3-5 г, размер частиц не превышал 5 мкм. При необходимости проводили дополнительный размол порошков в ШБМ. Материал тонким слоем насыпали в рентгеновскую кювету.

Компактные исследуемые образцы для анализа имели произвольную форму и размеры не менее $8 \times 8 \times 25$ мм. Анализируемую поверхность подвергали дополнительной полировке на полировальной машине «Rotopol-21» фирмы Struers с применением абразивных бумажных шкурок Struers марок #120, 220, 500, 800, 1200, 4000 (размер в МЕШ). РФА подвергали компактную керамику, СВС порошки, покрытия, а также

образцы (компактные и покрытия) после испытаний на жаростойкость, термоциклирования и газодинамических испытаний.

2.5.2 Приготовление металлографических шлифов

Для проведения структурных исследований порошкового полуфабриката и компактных образцов методами СЭМ и МРСА изготавливали поперечные шлифы. Основным моментом при изготовлении шлифов является предотвращение повреждения их поверхности, заключающегося в изменении микроструктуры поверхностного слоя материала в результате деформации или нагрева [178].

Для изготовления поперечных шлифов из компактных образцов методом электроэрозионной резки на двухкоординатном электроэрозионном проволочно-вырезном станке марки «АРТА 200-2» вырезали образцы в форме параллелепипедов размером 15×10×8 мм. Затем эти образцы запрессовывали в специальную эпоксидную смолу «PolyFast» с использованием горячего пресса «CitoPress-1» фирмы «Struers» (Дания). Пробы порошковых полуфабрикатов для изучения морфологии, формы частиц, состояния поверхности и среднего размера частиц насыпали тонким слоем на столик пресса и равномерно перемешивали с эпоксидной смолой в соотношении 1:3 – 1:5 по объему и далее запрессовывали по схожей схеме, формируя отдельный компактный шлиф. Серия полученных шлифов подвергалась обработке на полировальной машине «Rotopol-21» фирмы «Struers» (Дания) с использованием жесткого алмазного круга на бакелитовой основе и абразивных бумажных кругов с дисперсностью SiO₂-частиц 120, 220, 500, 800, 1200, 4000 МЕШ. Последующая полировка проводилась с применением суспензий с крупностью алмазного зерна 9, 6, 3,1 мкм и оксидной суспензии OP-S на основе SiO₂ с размером твердых частиц ~10 нм.

Предварительную аттестацию полученных шлифов проводили на оптическом микроскопе «AXIO Imager A1» («Zeiss») при увеличениях 100-1000 с целью выявления различного рода поверхностных дефектов: царапин, выкрашиваний, неровностей, трещин и потертостей. При отсутствии таковых готовые шлифы передавали на электронно-микроскопические исследования для изучения микроструктуры и состояния поверхностей, границ раздела, зерен и прочих структурных составляющих. При наличии поверхностных дефектов шлифы подвергают дополнительной шлифовке и полировке.

2.5.3 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и локальный микрорентгеноспектральный анализ (МРСА)

Принцип действия СЭМ основан на испускании разогретым катодом электронного пучка, фокусируемого магнитными линзами в пятно $\varnothing \sim 10$ нм с ускоряющим напряжением 1-50 кВ в условиях глубокого вакуума. Максимальное разрешение СЭМ составляет около 300 Å. Современные модели добиваются разрешения до 20 Å (увеличение $\sim 10 - 5 \times 10^7$).

Основными сигналами, регистрируемыми в СЭМ, являются вторичные, отраженные электроны и рентгеновское излучение [179]. Вылетевшие в результате столкновения с атомами и электронами образца электроны пучка называются отраженными или обратно-рассеянными (BSE – backscattered electrons). Изображения в BSE несут в себе информацию о распределении различных элементов в образце. Количество BSE определяется атомным номером Z и плотностью материала (чем больше Z , тем ярче изображение), а также морфологией поверхности в масштабе большем, чем размеры области выхода. Выбитые ускоренными электронами пучка электроны образца называются вторичными (SE – secondary electrons). SE выходят с небольшой глубины ($\sim 1-10$ нм) и позволяют получить изображение с максимальным разрешением, хорошо характеризующее рельеф и топографию поверхности исследуемого объекта.

Остальные виды излучения применяются как дополнительные источники информации и могут быть использованы для углубленного изучения лабораторного образца.

СЭМ часто совмещают с микроанализом фазового состава исследуемого образца. В данном случае регистрируется рентгеновское излучение, источником которого становится лабораторный образец. Регистрация рентгеновского излучения от каждой точки в процессе сканирования позволяет идентифицировать состав и измерить количество элементов в образце (локальный микрорентгеноспектральный анализ МРСА), а также построить карты распределения элементов по характерному выбранному участку поверхности.

Микроструктуру исходных реакционных смесей, образцов с покрытиями, пробы порошковых полуфабрикатов для изучения формы и размера частиц, состав структурных составляющих образцов после СВС-компактирования, ГП и ИПС, состояние приповерхностных окисленных слоев компактных образцов и покрытий после испытаний на жаростойкость, а также элементный состав и микроструктуру характерных участков остановленного фронта горения изучали на сканирующем электронном микроскопе «S-

3400N» («Hitachi», Япония), оснащенном рентгеновским энергодисперсионным спектрометром «NORAN» («Thermo Scientific», США). Количественную информацию о структурных составляющих или составе фаз получали методом МРСА.

2.6 Методы получения компактных образцов, СВС порошков и их консолидации.

2.6.1 Силовое СВС-компактирование

Компактную керамику, в том числе мишени-катоды, получали по технологии силового СВС-компактирования [18-20]. Предварительную сушку шихты проводили при температуре 90 °С в сушильном шкафу. Продолжительность процесса составляла 8-10 часов. Далее шихту извлекали из шкафа и методом холодного прессования формовали до относительной плотности ~55 % шихтовые брикеты диаметром 48 и 125 мм, которые далее помещали в реакционную «песчаную» пресс-форму гидравлического пресса «ДА-1532Б» для проведения синтеза. В качестве передающей давление среды при синтезе использовался речной песок, который также предварительно подвергали сушке. Данный материал используется для обеспечения равномерности передачи давления на шихтовую заготовку. Он также играет роль теплоизолятора и обеспечивает отвод примесных и адсорбированных газов, выделяющихся при синтезе.

Процесс сборки пресс-формы для проведения синтеза заключался в следующем: шихтовой брикет устанавливали по центру реакционной пресс-формы на песок. Затем на основание надевали корпус пресс-формы (матрицу). С одной стороны реакционной пресс-формы через специальный канал ввода вставляли инициирующую процесс горения вольфрамовую спираль таким образом, чтобы она слегка касалась боковой поверхности брикета. Иницирующая вольфрамовая спираль имела «П»-образную форму. С помощью фотодиода контролировали время горения, установленного с противоположной стороны от спирали непосредственно в реакционной пресс-форме. По завершении процесса горения, спустя определенное время задержки, к горячим продуктам синтеза прикладывалось давление прессования 70-200 кгс/см², и продукты выдерживались под давлением в течение определенного времени. С целью снятия остаточных напряжений горячие продукты синтеза помещались в разогретую до 800 °С муфельную электропечь «ВЭ-3-16» и совместно с ней охлаждались до комнатной температуры.

Для минимизации остаточной пористости для каждого состава реакционной смеси проводилась оптимизация времени задержки прессования и времени выдержки под давлением горячих продуктов синтеза.

Для выравнивания поверхности образцов и придания необходимой геометрической формы их подвергали шлифовке с использованием плоскошлифовального станка «ЗД711ВФ11-28» и электроэрозионной резке на двухкоординатном электроэрозионном проволочно-вырезном станке марки «АРТА 200-2». Экспериментальные образцы для проведения последующих исследований вырезались из центральной части синтезированных образцов.

Пористую керамику для получения гетерофазного порошкового полуфабриката для последующей консолидации методами ГП и ИПС получали по технологии СВС в реакционной песчаной пресс-форме. Полученные СВС спеки тщательно зачищали и шлифовали, а затем подвергали длительному размолу в ШВМ в течение 16 часов, далее проводили отсев фракций с размером частиц менее 45 мкм. При необходимости проводили дополнительный размол в ПЦМ «МПП-1» на воздухе в течение 2 минут при скорости вращения барабанов 700 об/мин, рабочем объеме барабанов 250 см³ и коэффициенте заполнения 0,35.

2.6.2 Горячее прессование и искровое плазменное спекание СВС порошков

Горячее прессование и искровое плазменное спекание как методы обработки позволяют получать материалы, обладающие свойствами компактных металлов, плотность которых приближается к теоретической. С ростом прилагаемого давления механические свойства материала повышаются вплоть до достижения стопроцентной плотности. Если давление продолжает повышаться дальше, свойства металла уже практически не меняются. Температура и давление находятся в обратно пропорциональной зависимости: давление, которое необходимо для достижения постоянства свойств изделий, тем ниже, чем выше температура.

Процесс консолидации полученных СВС порошков методом ГП проводили на горячем прессе марки «DSP 515 SA» («Dr. Fritsch Sondermaschinen GmbH», Германия, рисунок 2.5). Шихтовую смесь загружали в графитовую пресс-форму диаметром 20 мм. Между образцом и пресс-формой помещали графитовую бумагу толщиной 0,2 мм. Процесс проводили в вакууме, давление прессования составляло 30 МПа, скорость нагрева 50 °С/мин, максимальная температура процесса 1800 °С, время выдержки при

максимальной температуре 10 минут. Необходимо учитывать, что в процессе прессования должны пройти три этапа – скольжение частиц, пластическое течение и диффузия. Только в этом случае будет достигнута максимальная плотность. Упрощенное схематическое изображение сборки установки ГП представлено на рисунке 2.6.



Рисунок 2.5 – Пресс марки «DSP 515 SA»

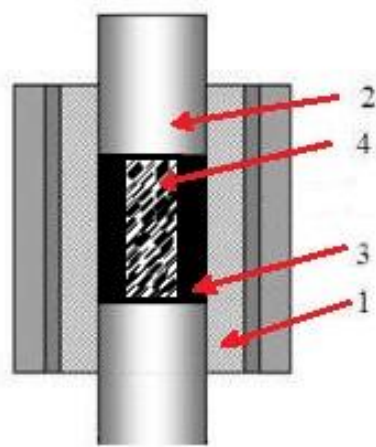


Рисунок 2.6 – Схематическое изображение сборки установки ГП: 1 – матрица; 2- пуансон; 3 – графитовая бумага; 4 – шихта

Консолидацию СВС порошков методом ИПС осуществляли на установке искрового плазменного спекания «Labox 650» («SinterLand», Япония) внешний вид которой представлен на рисунке 2.7. Процесс осуществляли по следующей схеме: засыпка порошка в пресс-форму, предварительная подпрессовка, установка в камеру спекания, вакуумирование, выбор режима нагрева и прессования, спекание, охлаждение,

выпрессовка и выемка образца. Схематическое изображение установки ИПС показано на рисунке 2.8.

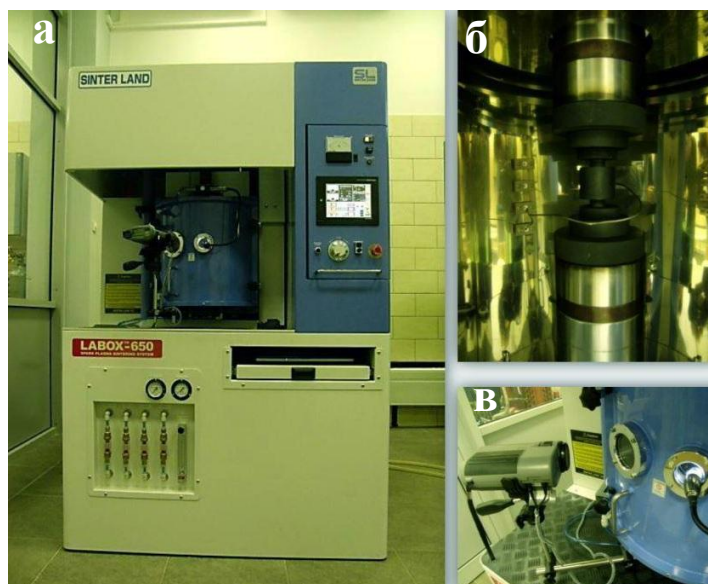


Рисунок 2.7 – Установка искрового плазменного спекания «Labox 650» (а), рабочая камера (б), пирометр (в)

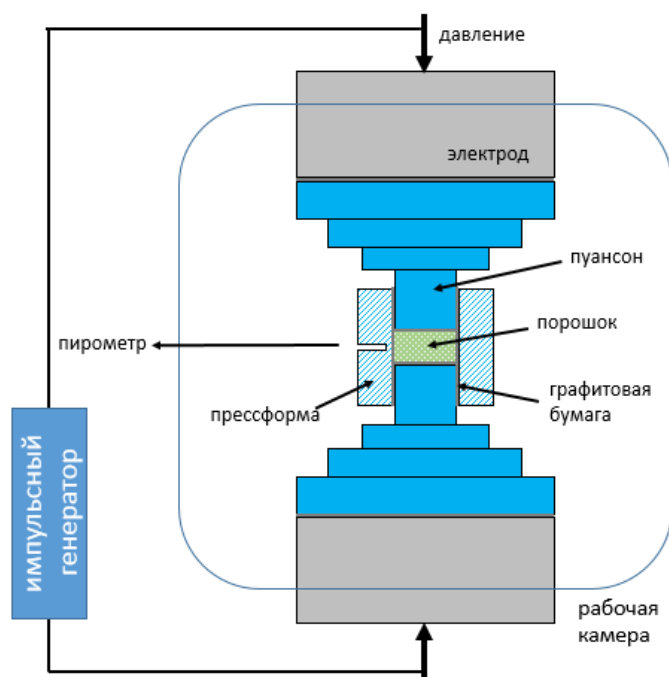


Рисунок 2.8 – Схема установки искрового плазменного спекания

Порошок засыпали в цилиндрическую графитовую пресс-форму диаметром 20 мм. Для предотвращения контакта спекаемого материала с пресс-формой использовали

графитовую бумагу толщиной 0,2 мм, Давление прессования составляло 30 МПа. Через образец и пресс-форму пропускали постоянный ток 500 А. Скорость нагрева шихты составляла 50 °С/мин, температура спекания 1800 °С, время выдержки при максимальной температуре 10 мин. Температуру измеряли радиационным пирометром, который направляли на специальное отверстие в матрице (диаметр 2 мм, глубина 4,5 мм), позволяющее фиксировать температуру спекания как можно ближе к образцу. Стоит отметить, что образцам по толщине характерен градиент температур: температуры поверхности и внутренней части отличаются. Полученные образцы керамики имели цилиндрическую форму диаметром 20-20,5 мм и различной высоты, в зависимости от типа спекаемого материала и режима спекания. Окончательная подготовка полученных образцов керамики для дальнейших исследований включала обязательную шлифовку и полировку.

2.7 Измерение плотности и остаточной пористости продуктов синтеза

Относительная плотность Θ представляет собой выраженное в процентах отношение экспериментальной (в данном случае гидростатической) плотности изделия ρ_z к истинной плотности изделия ρ_u (2.4):

$$\Theta = (\rho_z / \rho_u) \times 100 \% \quad (2.4)$$

Экспериментальную плотность изделия ρ_z (гидростатическую) в данной работе определяли гидростатического взвешивания [180] (ГОСТ 25281-82) на аналитических весах марки «GR-202» («AND», Япония) с точностью измерения 10^{-4} г. Метод заключался в измерении массы образца на воздухе и в дистиллированной воде. Для взвешивания образцов в жидкости использовали специальную подставку. На подставку помещали стакан с дистиллированной водой. Сначала каждый образец взвешивали на воздухе, затем на этих же весах взвешивали этот образец, покрытый тонким слоем технического вазелина. Затем образец взвешивали в дистиллированной воде. Взвешивание выполняли после отделения с поверхности образца пузырьков воздуха, возникающих при его погружении в воду. Формула для расчета ρ_z имеет вид (2.5):

$$\rho_z = m_1 \times \rho_{ж} / (m_2 - m_3), \quad (2.5)$$

где m_1 ; m_2 ; m_3 – масса образца на воздухе, масса образца, покрытого вазелином, на воздухе и масса образца, покрытого вазелином, в жидкости, соответственно, г; $\rho_{жс}$ – плотности жидкости (воды), г/см³.

Для определения относительной плотности необходимо знать величину ρ_u , которая рассчитывается по правилу аддитивности (для многокомпонентных смесей) или берется из справочника. В данной работе истинную плотность компактных образцов измеряли с помощью гелиевого пикнометра (рисунок 2.9) марки «AccuPyc 1340» («Micromeritics», Австрия). Измерение объема проводилось в специальной калиброванной камере с гелием. Прибор вычислял плотность после введения значения его массы.



Рисунок 2.9 – Гелиевый пикнометр «AccuPyc 1340»

Остаточная пористость $\Pi_{ост}$, наряду с плотностью, является одной из важнейших характеристик порошковых изделий и выражается либо в процентах, либо в долях единицы. В данной работе пористость рассчитывалась по формуле 2.6:

$$\Pi_{ост} = 1 - \Theta \quad (2.6)$$

2.8 Измерение механических характеристик образцов: твердости, модуля упругости и упругого восстановления

Твердость — это способность материала сопротивляться вдавливанию в него другого, более твердого тела: режущего инструмента, бойков молота, штампа и т. п.

Твердость характеризует возможность обработки металла на станках, в штампах, ручным инструментом.

Для измерения твердости и модуля упругости могут использоваться различные методы: Бринелля, Роквелла и Виккерса [181]. Применение различных методов измерений твердости обусловлено механическими свойствами поверхности и конструктивно-технологическими особенностями изделий. Индентор, применяемый в тестах по Виккерсу (рисунок 2.10), это пирамидка с квадратным основанием, противоположные стороны которой сходятся на вершине под углом 136° . Алмаз продавливает поверхность материала при нагрузках 1-120 кгс, а размер отпечатка (не более 0,5 мм) измеряется на калиброванном микроскопе [182]. Продолжительность выдержки под нагрузкой $10-30 \pm 2$ с. Число Виккерса рассчитывается отношением нагрузки на площадь поверхности отпечатка.

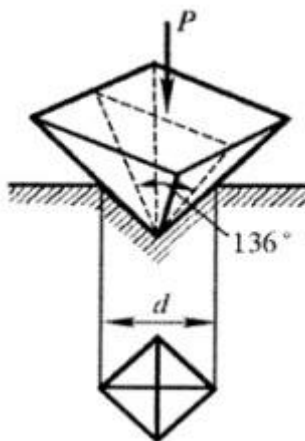


Рисунок 2.10 – Схематическое изображение метода измерения твердости по Виккерсу

Твердость компактных образцов в данной работе измеряли методом Виккерса по ГОСТ 2999-75 на твердомере «HVS-50» («Time Group Inc.», Китай) при нагрузке 10 кгс и времени выдержки индентора 10 с. Для каждого образца проводилось по 6-10 измерений. Значение твердости по Виккерсу рассчитывается по формуле 2.7:

$$HV = 1,854 \times (F/d^2), \quad (2.7)$$

где: HV – число твердости по Виккерсу, кгс/мм²; F – нагрузка на пирамиду, кгс; d – среднее арифметическое значение длин обеих диагоналей отпечатка после снятия нагрузки, мм.

Для определения модуля упругости E материалов используется метод непрерывного измерительного индентирования (ИИ) или метод Оливера-Фарра [183], заключающийся в подборе параметров степенной функции, описывающей экспериментальную зависимость глубины погружения индентора h и площади отпечатка от приложенной нагрузки P , и расчете E по этим данным. Значения E определяют исходя из площади проекции отпечатка и контактной жесткости S . При ИИ также можно определять долю упругой составляющей в общей деформации, которую характеризует упругое восстановление W . Метод позволяет успешно определять свойства как сверхтвердых, так и мягких материалов, используя малые нагрузки (несколько мН). В качестве основного оборудования используют нанотвердомер.

В работе модуль упругости E и упругое восстановление W определяли методом Оливера-Фарра [183,184] на твердомере «Nano-Hardness Tester» фирмы «CSM Instruments» (Швейцария) (рисунок 2.11), оснащенном алмазным индентором Берковича, при нагрузке 30 мН. Эксперименты проводились в испытательной лаборатории функциональных поверхностей НУЦ «СВС МИСиС-ИСМАН». Также на данном приборе определяли твердость покрытий. На основании полученных значений величин твёрдости и модуля упругости были рассчитаны стойкость к упругой и пластической деформации разрушения покрытий. Твёрдость определялась по глубине восстановленного отпечатка.



Рисунок 2.11 – Твердомер «Nano-Hardness Tester»

Использование малых нагрузок (несколько мН) позволило изучать механические свойства очень тонких покрытий. В ходе измерений на жесткий диск записываются данные

датчиков, фиксирующих силу, приложенную к индентору и его глубину, которые затем математически обрабатываются. В результате строится график зависимости нагрузки от глубины вдавливания.

2.9 Измерение теплофизических свойств

Коэффициенты температуро- и теплопроводности являются одними из наиболее важных параметров материалов и веществ, поскольку позволяют описать процесс переноса в них теплоты [185].

Температуропроводность a , $\text{м}^2/\text{с}$ – физическая величина, характеризующая скорость изменения (выравнивания) в неравновесных тепловых процессах температуры вещества. Для прогнозирования процессов охлаждения или моделирования температурных полей, знание температуропроводности крайне важно, так как без неё невозможно определить теплопроводность. Метод лазерной вспышки (LFA) дает возможность быстро и точно проводить измерения температуропроводности различных объектов.

Теплопроводность λ , $\text{Вт}/(\text{м}\times\text{К})$ – это процесс переноса энергии в виде тепла, через тело с конечной массой при наличии градиента температуры (рисунок 2.12). В соответствии со вторым началом термодинамики, тепловой поток всегда направлен в сторону уменьшения температуры. Отношение между переносимым теплом в единицу времени (dQ/dt или тепловым потоком Q) и градиентом температуры ($\Delta T/\Delta x$) через площадь A (площадь, перпендикулярную направлению распространения тепла с постоянной скоростью) называется уравнением теплопроводности.

Теплопроводность технических изделий определяется с помощью тепломеров (HFM) методом греющих плит в случае изоляционных материалов или методом горячей проволоки (ТСТ) в случае огнеупоров.

В данной работе для определения теплофизических свойств керамики использовали порошки составов 5-8, полученные размолот пористых СВС спеков в ШВМ в течение 16 ч с последующим отсевом частиц размером менее 45 мкм (температуропроводность), а также компактные СВС + ГП цилиндры (ТКЛР). Температуропроводность определяли на установке «LFA 447 NANOFLASH» фирмы «NETZSCH» (Германия) (рисунок 2.13). Работа прибора основана на известном методе вспышки LFA. По данной технологии передняя сторона плоскопараллельного или порошкового образца нагревается коротким световым импульсом. Результирующее

повышение температуры на задней поверхности измеряется с помощью инфракрасного детектора.

$$\frac{dQ}{dt} = \dot{Q} = -\lambda A \frac{T_2 - T_1}{\Delta x} ; \quad \dot{q} = -\lambda \frac{\Delta T}{\Delta x}$$

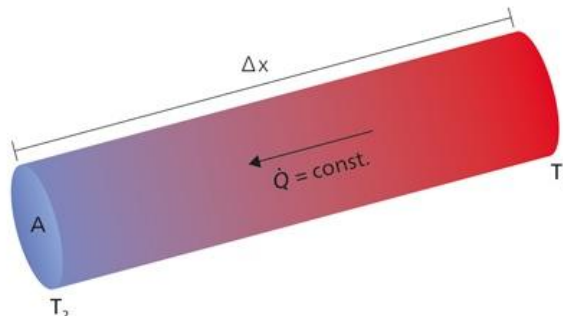


Рисунок 2.12 – Определение теплопроводности тела

При анализе полученного температурного градиента строится кривая, по которой и рассчитывается коэффициент температуропроводности. Система дополнительно позволяет учитывать потери лучистой энергии, тепловые потери, а также конечные импульсные эффекты и их вклад в изменение температурного градиента, используя передовые математические регрессии. В системе используется бесконтактный метод определения температуры образца. Измерения проводили в температурном интервале 25-300 °С. Теплопроводность λ (Вт/(м×К)) рассчитывали из уравнения 2.8:

$$\lambda = a \times \rho \times c_p, \quad (2.8)$$

где, a - температуропроводность образцов, м²/с; ρ – истинная плотность, кг/м³; c_p – удельная теплоемкость, Дж/(кг×К).

Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) α (К⁻¹) характеризует относительную с изменением температуры на 1 К при постоянном давлении величину изменения линейных размеров тела ($\alpha = \Delta L / L \Delta T$). В общем случае, ТКЛР может быть различен при измерении вдоль разных направлений. Например, у анизотропных кристаллов и древесины коэффициенты линейного расширения отличаются по трём взаимно перпендикулярным осям: α_x ; α_y ; α_z . Для изотропных тел : $\alpha_x = \alpha_y = \alpha_z$ и $\alpha_v = 3\alpha_L$. Для измерения ТКЛР используют приборы – дилатометры.



Рисунок 2.13 – Установка «LFA 447 NANOFLASH»

Дилатометрия основана на регистрации изменения размеров образца, вызванных внешним воздействием температуры, электрического и магнитного полей, давления, ионизирующих излучений или каких-либо других факторов. Практически все дилатометры основаны на измерении малых и сверхмалых смещений, вызванных изменением линейных размеров исследуемого образца относительно деталей прибора. Поэтому для применения в таких приборах пригодны практически любые методы измерения малых смещений.



Рисунок 2.14 – Дилатометр «DIL 402C»

В работе температурные коэффициенты линейного расширения (ТКЛР) α определяли на dilatометре «DIL 402 C» фирмы «NETZSCH» (Германия) с вакуум-плотной печью (рисунок 2.14). Испытание проводили в атмосфере аргона в температурном интервале $25 \div 1500$ °С на цилиндрических СВС + ГП образцах составов 5-8 длиной 25 и диаметром 12 мм с использованием толкателей и держателей из керамики на основе Al_2O_3 . Скорость нагрева и охлаждения образцов составляла 5 °С/мин.

2.10 Магнетронное напыление покрытий

Для магнетронного напыления покрытий использовалась установка «УВН-2М» (Россия) (рисунок 2.15).



Рисунок 2.15 – Установка «УВН-2М»

Установка «УВН-2М» состоит из вакуумного поста, который представляет собой систему откачки (диффузионный и механический насосы) и рабочей камеры. Два дисковых магнетрона и ионный источник щелевого типа располагаются в рабочей камере установки (рисунок 2.16), что позволяет получать многослойные покрытия. Образцы

закрепляются на столике с нагревателем (нагрев до 500 °С), который обеспечен подводом напряжения смещения. Благодаря двухосной системе вращения столик позиционируется над ионным источником или магнетроном.

Покрyтия наносились по следующему режиму: остаточное давление 10^{-3} Па, расстояние между подложкой и мишенью 80 мм, рабочее давление в вакуумной камере 0,1-0,2 Па. В качестве распыляемого материала использовали мишени составов 1, 2 и 4. Покрyтия получали в атмосферах Ar (99,993%), смеси Ar + 15% N₂ (14,56% N₂) и N₂ (99,999%). Напряжение и ток на магнетроне составляли 500 В и 2 А соответственно, а время осаждения 40 минут.



Рисунок 2.16 – Рабочая камера «УВН-2М»: а) дисковые магнетроны; б) ионный источник щелевого типа; в) подложка

2.11 Методика исследования покрытий

Для прогнозирования и управления свойствами покрытий требуется комплексное изучение их структуры, включая определение химического и фазового состава, характера распределения элементов по толщине, исследования дефектов, морфологии и топографии поверхности, исследование границы раздела между покрытием и подложкой или между слоями в многослойных покрытиях [186].

В работе химический состав покрытий определяли методом оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (ОЭСТР). Использовали прибор «GD-Profiler 2» компании «Horiba Jobin Yvon» (Франция) с рабочим спектральным диапазоном 110-600 нм с расширением до 900 нм. Покрyтия для анализа наносили на твердосплавную

подложку «ВК6М». Оптический эмиссионный спектрометр тлеющего разряда представляет собой прибор, сочетающий в себе устройство для зажигания и поддержания тлеющего разряда и спектрометр оптической эмиссии. Тлеющий разряд зажигается между двумя электродами в разрядном промежутке, заполненном газом низкого давления (обычно аргоном), при подаче на них напряжения, превышающего напряжение зажигания для данного газа. Электроны движутся от катода к аноду. При прохождении через плазму они ионизируют нейтральные атомы газа. Положительные ионы в свою очередь движутся к катоду и выбивают из его поверхности атомы. Атомы испускают фотоны с характерными длинами волны. При измерении интенсивности сигнала на этих длинах волн становится возможным измерение числа атомов каждого типа, поступающего от катода. Таким образом, в этом процессе, катод распыляется и возникает оптический сигнал, пропорциональный составу распыленного материала. В режиме высокочастотного разряда к электродам последовательно прилагаются положительный и отрицательный потенциалы в пределах одного цикла, препятствуя накоплению заряда и позволяя анализировать все виды материалов, включая полупроводники и диэлектрики [186].

Определение фазового состава покрытий производится простым и универсальным методом. Рентгенофазовый анализ покрытий проводили на дифрактометре «Advance D8 Bruker» с использованием Cu-K α монохроматизированного излучения. Дифрактометр состоит из рентгеновской трубки, гониометра и рентгеновского счетчика.

По результатам качественного фазового анализа была произведена идентификация фаз, а также рассчитан размер кристаллитов. Величина размера кристаллитов, зависящая от ширины дифракционных пиков, была рассчитана по формуле Дебая-Шеррера (2.9):

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (2.9)$$

где d — средний размер кристаллов; K — безразмерный коэффициент формы частиц (постоянная Шеррера); λ — длина волны рентгеновского излучения; β — ширина рефлекса на полувысоте (в радианах, или в единицах 2θ); θ — угол дифракции (брегговский угол).

Изучение молекулярной структуры покрытий проводили с помощью инфракрасной (ИК) спектроскопии на установке «X-Series II» компании «Thermo Scientific» (США). Изучаемые спектры представляют собой линии, соответствующие частоте колебания молекул, сопровождаемой изменением их поляризуемости. Анализ спектров и

идентификация фаз проводилась с помощью библиотек спектров, наиболее известной и доступной из которых является база данных «Ruff database».

2.12 Методика проведения испытаний по высокотемпературному окислению компактных образцов и покрытий

Для оценки кинетики окисления (жаростойкости) компактной керамики были изготовлены образцы в виде пластин размером 10×10×5 мм, грани которых предварительно были отполированы на установке «Rotopol-21» фирмы Struers (Дания) и подвергнуты ультразвуковой очистке в изопропиловом спирте на установке «УЗДН-2Т» с рабочей частотой 22 кГц в течение 5 минут. Покрытия для экспериментов по жаростойкости наносили на поликор. Компактные образцы подвергались отжигам при 1200 °С в течение 30 часов с последующим взвешиванием и с отбором образцов после 0,5 часов испытаний для структурных исследований. Размеры образцов определялись перед отжигами с помощью микрометра. Их отжигали в изотермическом режиме в печи марки «SNOL 2.3 1.8/10» (AB «UMEG-GROUP», Литва) в тиглях из Al_2O_3 , взвешивали на аналитических весах «GR-202» вместе с тиглями до 1 часа испытаний через каждые 15 мин, затем до 5 часов через каждый час и далее через каждые 5 часов.

С целью изучения стойкости покрытий к высокотемпературному окислению проводились их отжики на воздухе в муфельной печи «SNOL 3.3.2/1200» (AB «UMEG-GROUP», Литва) при температуре 600-1200 °С с выдержкой в течение 1 часа с шагом нагрева 100 °С. Отжики проводили следующим образом: образцы в тиглях помещали в печь, разогретую до температуры 1200 °С и через 1 час выгружали на воздух.

Помимо этого, проводились отжики покрытий в муфельной печи «LHT 02/16/P310» («Nabertherm», Германия) при 1300 °С, 1400 °С и 1500 °С в течение 1-10 мин, а также эксперименты по термоциклированию при 1000 °С (20, 50 и 100 циклов). Образцы покрытий после отжигов были исследованы с применением СЭМ и РФА. В отличие от испытаний при 1200 °С, при испытаниях на 1300 °С, 1400 °С и 1500 °С образцы в тиглях помещались в печь при комнатной температуре (неизотермический нагрев), после чего печь программировали, задавая следующий режим отжига: нагрев со скоростью 10 °С/мин до 500 °С, выдержка при 500 °С в течение 30 минут для предохранения нагревателей из $MoSi_2$, нагрев со скоростью 10 °С/мин до 1300, 1400 или 1500 °С и выдержкой 80 мин с последующим охлаждением вместе с печью до комнатной температуры.

Термоциклирование образцов с покрытиями проводили в печи «SNOL7,2/120». Этот вид испытаний представляет собой процесс, состоящий из набора циклов, включающих в себя изотермический нагрев и выдержку образца при заданной температуре в печи с последующим охлаждением при комнатной температуре на воздухе с использованием вентилятора. При температуре испытания 1000 °С для достижения теплового равновесия образец выдерживался в течение 5 минут, после чего извлекали из печи и охлаждали на воздухе. Таким образом, было проведено 20, 50 и 100 циклов испытаний.

Стендовые испытания компактных керамических материалов на окислительную стойкость при высоких температурах в потоке высокоэнтальпийного газа (огневые испытания) проводили на плазматроне (200 кВт) в лаборатории исследований теплофизических свойств материалов и покрытий ОАО «Композит» (г. Королев, Россия). Установка плазматрона представлена на рисунке 2.17. Специально для испытаний методом электроэрозионной резки на двухкоординатном электроэрозионном проволочно-вырезном станке марки «АРТА 200-2» из компактной керамики вырезались цилиндрические образцы диаметром 20 мм и высотой 10 мм. Также образцы подвергались дополнительной шлифовке и полировке на полировальной машине «Rotopol-21». Образцы устанавливались в специальный углерод-углеродный кожух-держатель торцом наружу. Далее они подвергались воздействию высокотемпературного газового потока. Испытания фиксировались на видео с использованием высокоскоростной видеосъемки. Параллельно на компьютере считывались данные с термопар и пирометров и строился график «температура – время», а также термограммы испытаний. Был выбран следующий режим испытаний: расход рабочего газа – 60 л/мин., расход обжимающего газа – 100 л/мин., давление рабочего газа – 0,35 МПа, давление обжимающего газа – 0,1 МПа, ток дуги – 350 А, напряжение дуги 260 В, расстояние между торцом образца и выходным соплом плазматрона 80 мм. Максимальная температура на фронтальном торце образцов составила 2100 °С. Продолжительность испытаний 40-130 с. Как правило, время ограничивалось началом плавления и уноса материала образцов. По результатам испытаний также рассчитывались скорости уноса материала образцов в газовом потоке.

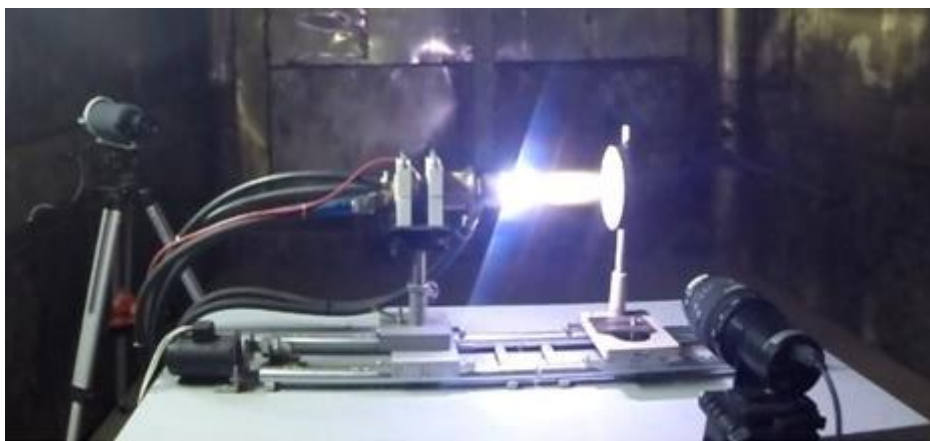


Рисунок 2.17 – Стендовая установка типа плазматрона для высокотемпературных (огневых) испытаний керамических композиционных материалов

ГЛАВА 3. ОСОБЕННОСТИ ГОРЕНИЯ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ Zr–(Si)–B–(Al)

3.1 Термодинамические расчеты. Расчет адиабатической температуры горения и равновесных фазовых составов. Кинетика и механизм горения

В таблице 3.1 для выбранных составов 1-4 реакционных порошковых смесей в системе Zr–(Si)–B–(Al) приведены расчетные по программе «THERMO» значения T_{ad} и равновесные фазовые составы продуктов горения при T_{ad} . Расчет производился при начальной температуре процесса $T_0 = T_{комн}$ (293 K).

Таблица 3.1. Расчетные адиабатические температуры горения и равновесные фазовые состав продуктов горения

Состав смеси	T_{ad} , K	Состав продуктов, масс. %					
		ZrB ₂	ZrSi ₂	Zr ₅ Si ₃	Si	Zr	Al
1	3323	100	-	-	-	-	-
2	2907	79,9	-	-	20,1	-	-
3	2443	49,6	25,1	19,3	6,0	-	-
4	2443	35,2	-	35,6	6,1	17,4	5,6

Известно, что основными продуктами СВС-реакции в системе Zr-Si могут быть силициды ZrSi, ZrSi₂ и Zr₅Si₃ [26]. Однако метастабильная фаза Zr₅Si₃ может сохраниться только при высоких скоростях охлаждения, т.е. в условиях «заковки» горячих продуктов синтеза. Значение свободной энергии Гиббса* ΔG реакции образования Zr₅Si₃ из элементов выше, чем для соединений ZrSi₂ и ZrSi и составляет -542,3 кДж/моль при $T = 2000$ K (ΔG реакции образования ZrSi₂ составляет -154,6 кДж/моль при $T = 2000$ K и, в свою очередь, немного выше, чем у ZrSi, ΔG реакции образования которой составляет -142,2 кДж/моль при $T = 2000$ K). Более высокое значение ΔG образования позволяет предположить присутствие фазы Zr₅Si₃ среди продуктов горения. Результаты исследований, представленные в работе [26], демонстрируют, что в системе Zr-Si термодинамические параметры не всегда достоверно прогнозируют фазообразование продуктов СВС-реакции. В условиях силового СВС-компактирования наиболее вероятно образование стабильного при комнатной температуре силицида ZrSi₂. Реальная T_z , как правило, ниже T_{ad} из-за теплотерь в реальных условиях экспериментов. С другой стороны, данные диаграммы плавления четырехкомпонентной системы Zr-Al-Si-B в

используемый пакет программ «THERMO» скорее всего не заложены. Поэтому значение T_{ad} для состава 4 можно сравнивать с $t_{пл}$ силицида Zr_5Si_3 (2453 К [187]).

Очевидно, что T_{ad} для всех 4-х составов превышает температуру плавления исходных реагентов: Al ($t_{пл} = 893$ К), Si ($t_{пл} = 1690$ К), Zr ($t_{пл} = 2130$ К), и В ($t_{пл} = 2365$ К), а также двойных эвтектик: Zr-Si ($t_{пл} = 1640$ и 1840 К), Zr-B ($t_{пл} = 2250$ и 1950 К), Zr-Al ($t_{пл} = 1623$, 1758 и 1763 К), Al-B ($t_{пл} = 2365$ К) и Al-Si ($t_{пл} = 578$ К). Поэтому в адиабатических условиях химическое взаимодействие должно протекать в расплаве.

*Значения свободной энергии Гиббса ΔG в зависимости от температуры была рассчитана с помощью online-калькулятора FACT (разработан в Ecole Polytechnique and McGill University (Канада) – см. <http://www.crct.polymtl.ca/FACT/>.)

Данные о фазовых равновесиях в тройной системе Zr-Si-B недостаточны. На рисунке 3.1 представлен изотермический разрез тройной фазовой диаграммы системы Zr-Si-B при температуре 1623 К, согласно Парте и соавторам [188]. Авторы наблюдали образование тройной фазы D8₈ состава $Zr_5Si_3 + 5$ ат. %В в двух спеченных, а затем расплавленных дугой образцах; параметры решетки этой фазы: $a = 7,936$ Å и $c = 5,571$ Å.

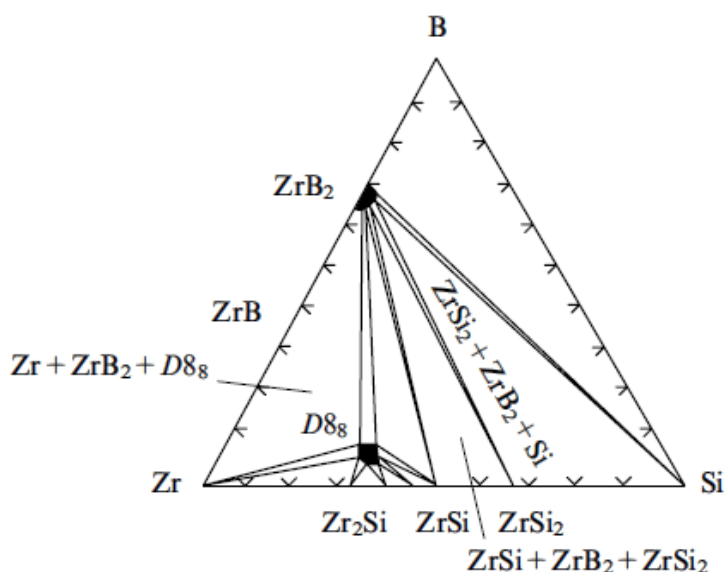


Рисунок 3.1 - Изотермический разрез системы Zr-Si-B при 1623 К [188]

На данном разрезе нет взаимной растворимости силицидных и боридных фаз, тройная D8₈-фаза с небольшой областью гомогенности располагается в области « Zr_5Si_3 »-В и содержит около 5 ат. % бора. ZrB_2 является наиболее стабильной двойной фазой и

находится в равновесии со всеми другими силицидами и в том числе с тройной фазой D8₈, а также с самим кремнием.

Парте с соавторами провели комплексные исследования системы Zr-Si-B при 1623 К и предположили, что нет необходимости продолжать исследования этой фазы. Фактически единственная в системе Zr-Si-B тройная D8₈-фаза состава $Zr_5Si_3 + 5 \text{ ат. \% B}$ является обычным метастабильным силицидом Zr_5Si_3 с 5 % атомами внедрения бора, образование которого возможно при температуре 1623 К.

Экспериментальные зависимости T_z и U_z от начальной температуры процесса горения T_0 для составов 2-4 представлены на рисунке 3.2. Для состава 1 значение T_z при $T_0 = 298 \text{ К}$ составило 2900 К, что превышает рекомендуемый диапазон измерения W-Re термодпары (2773 К). Согласно литературным данным, значения T_{ad} горения смеси $Zr + 2 \text{ B}$ находятся в диапазоне 3200-3300 К [18,189], а согласно расчетам, представленным в таблице 3.1, ее значение составило 3323 К. Учитывая, что значения реальной экспериментальной T_z несколько ниже значений расчетной T_{ad} , можно предположить, что экспериментальные значения T_z для состава 1 могут находиться в диапазоне 3000-3200 К.

Для состава 2 увеличение T_0 на 300 К приводит к незначительному росту T_z примерно на 100 К (рисунок 3.2 а). В данном случае наиболее чувствительной характеристикой к изменению T_0 является U_z [19], значения которой увеличиваются на порядок (рисунок 3.2 б). Вероятно, это связано с наибольшим количеством жидкой фазы в результате плавления всех исходных реагентов (Zr, Si и B) в интервале температур 2268÷2403 К. Поэтому можно предположить, что движущей силой процесса горения в данной многокомпонентной реакционной смеси является взаимодействие через расплав.

Для состава 3 рост T_0 на 300 К приводит к росту T_z примерно на 400 К (рисунок 3.2 а), а скорость горения увеличивается более, чем в 2 раза. В данном случае при более низких температурах (2148÷2270 К) движущей силой процесса горения является взаимодействие через расплав Zr-Si, образующийся в результате плавления Zr и Si, двойных эвтектик Zr-Si (температуры плавления 1643 и 1843 К) [26] и эвтектики Zr-B ($T_{пл}$ составляет 1950 К). Соответственно, взаимодействие циркония с кремнием протекает через жидкую фазу, а диборид циркония ZrB_2 образуется в результате растекания расплава по поверхности частиц бора с одновременным химическим взаимодействием. При более высоких температурах горения (2448÷2563 К) происходит жидкофазное взаимодействие. Также стоит отметить, что при горении смеси состава 3 происходит более интенсивное газовыделение с линейным ростом образцов за фронтом горения примерно на 30 %.

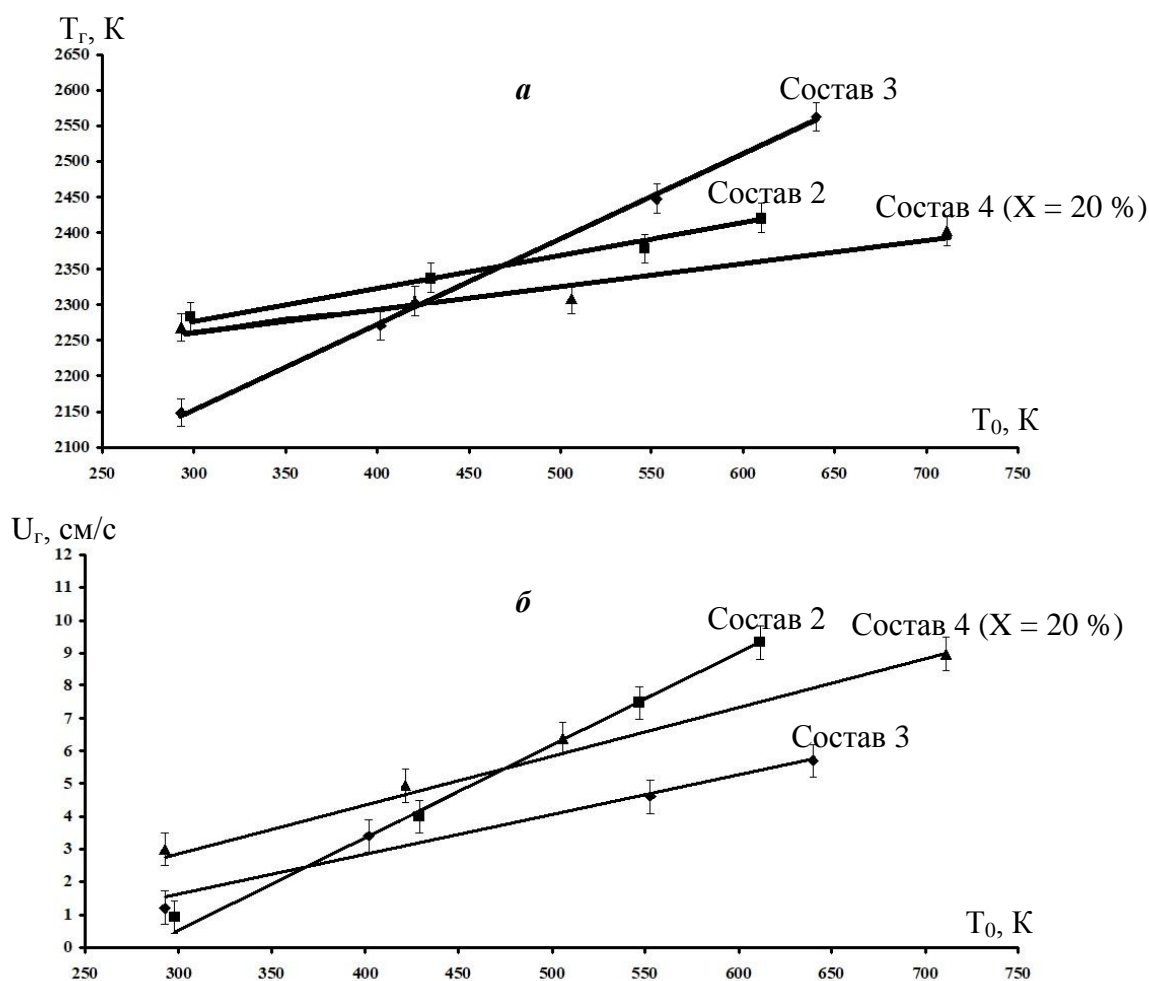


Рисунок 3.2 – Зависимости T_g (а) и U_g (б) составов 1-4 от T_0

Что касается состава 4, экспериментальное значение T_g смеси без разбавления при комнатной T_0 составляло 2803 К, что превышает рекомендуемый диапазон измерения W-Re термопары. Для смесей, разбавленных конечным продуктом X, увеличение T_0 в исследуемом диапазоне приводит к прямо пропорциональному росту T_g и U_g , что также свидетельствует об аналогичном составам 2-3 едином механизме горения при неизменной стадийности протекания реакций образования борида и силицида циркония (рисунок 3.3). Так, увеличение T_0 на 400 К приводит к росту T_g в среднем на 150-200 К (рисунок 3.3 а), а наиболее чувствительной характеристикой к изменению T_0 является U_g , значения которой увеличиваются в 3 раза с ростом T_0 (рисунок 3.3 б). Эта зависимость наиболее ярко выражена для состава с разбавлением $X = 20\%$.

T_g , К

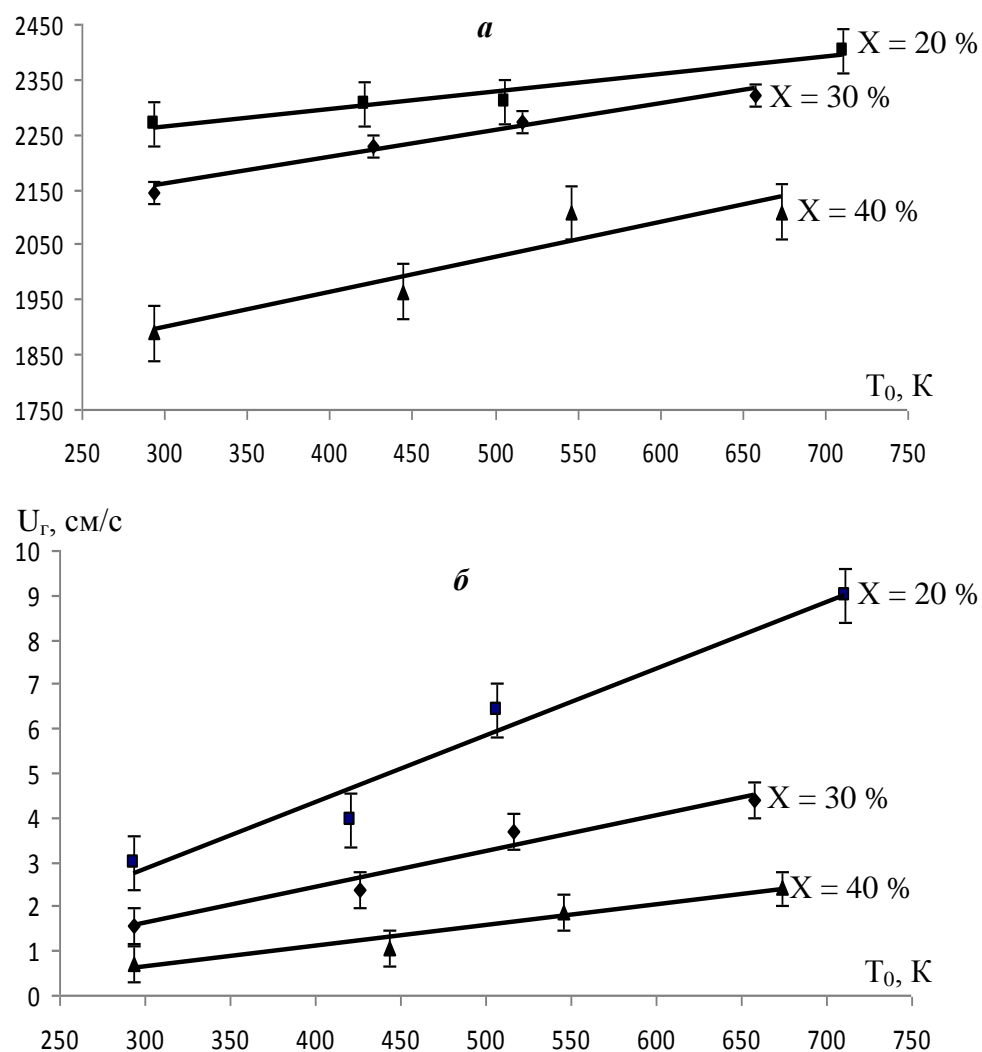


Рисунок 3.3 – Зависимости T_z (а) и U_e (б) смеси состава 4 с различной степенью разбавления конечным продуктом X от T_0

На рисунке 3.4 представлены температурные профили волны горения при различных значениях T_0 на примере смеси с наибольшим содержанием кремния (состав 2). Линейный характер зависимостей $T_z(T_0)$ и $U_e(T_0)$ типичен для процессов СВС, при протекании которых не происходит полного расплавления продуктов реакций. Однако полученные зависимости не позволяют предположить, в каком режиме протекают эти реакции: в режиме слияния, когда химические реакции идут параллельно, либо в режиме отрыва, когда реакции протекают последовательно и с незначительным интервалом во времени [19,190]. В данном случае вне зависимости от T_0 на всех термограммах наблюдается единственный температурный максимум, свидетельствующий о протекании параллельных реакций циркония с бором и кремнием, либо с крайне малым временным

отрывом. Температурные профили волны горения смесей составов 3 и 4 при различных T_0 аналогичны и также имеют по одному температурному максимуму.

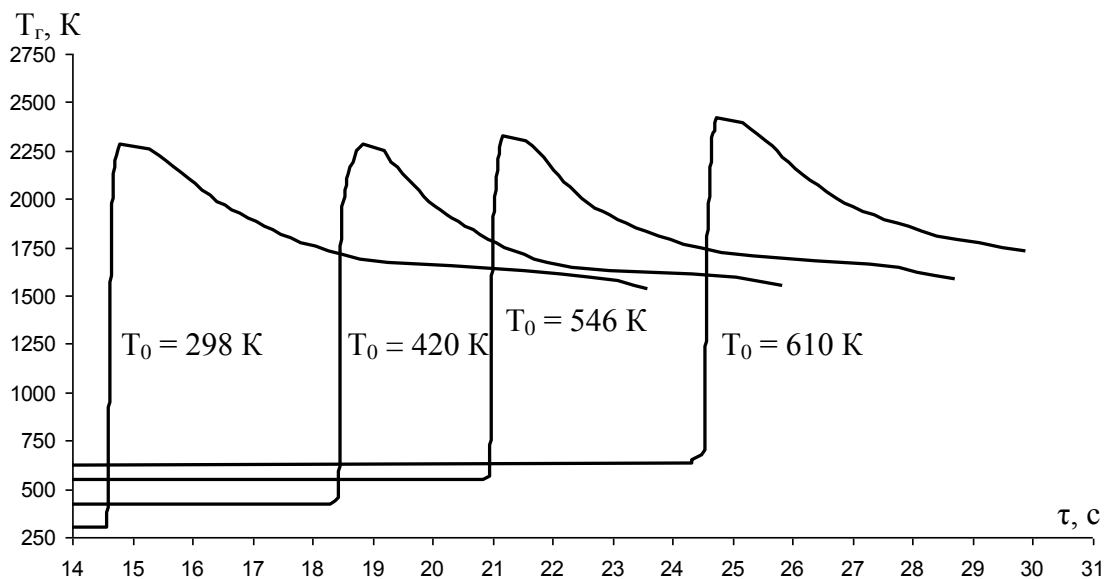


Рисунок 3.4 – Характерные температурные профили волны горения смеси состава 2 при различных T_0

3.2 Расчет эффективной энергии активации процесса горения

На основании полученных экспериментальных зависимостей T_z и U_z от T_0 были построены графики в полулогарифмических координатах $\ln(U_z/T_z)$ от $1/T_z$ (рисунок 3.5) и рассчитаны значения $E_{эфф}$ [18-20] для составов 2-4 по методикам, описанным в работе [19]. Значения $E_{эфф}$ позволили предположить лимитирующие стадии процесса горения [19,20]. Для составов 2 и 3 расчет велся при различных T_0 по трем точкам, для состава 4 расчет производили также по трем точкам, но при $T_0 = T_{комн}$ (293 K) и при разбавлении $X = 20, 30$ и 40 %. В таблице 3.3 представлены значения $E_{эфф}$ для составов 2-4. Значения $E_{эфф}$ для составов 2 и 3, составившие соответственно 63 и 130 кДж/моль, свидетельствует о значительном влиянии на кинетику горения процессов, происходящих в расплаве Zr-Si-B.

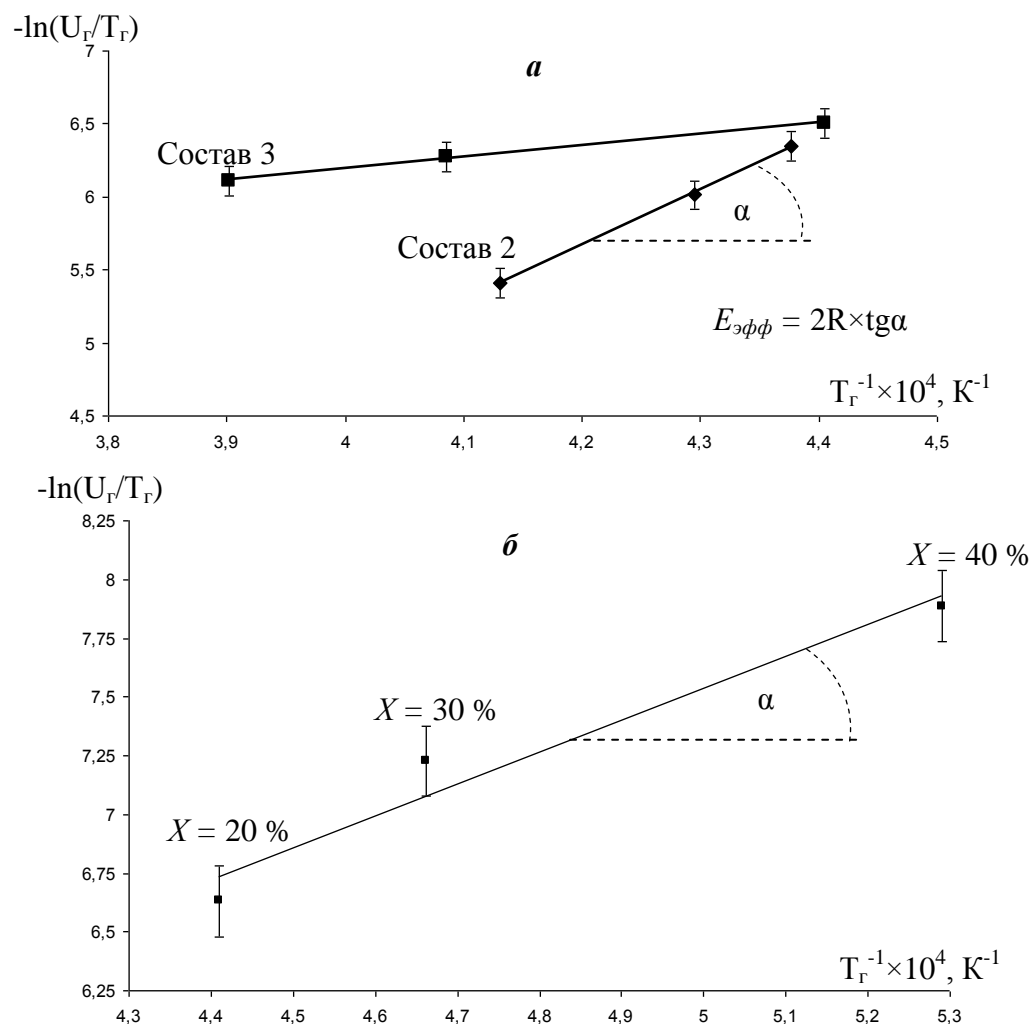


Рисунок 3.5 – Полулогарифмические зависимости скорости горения $\ln(U_r/T_r)$ смесей составов 2 и 3 (а) и 4 с различным разбавлением конечным продуктом X (б) от обратной температуры горения $1/T_r$

Таблица 3.2. Значения $E_{эфф}$ для составов 2-4

Состав	Уравнение	$E_{эфф}$, кДж/моль
2	$y = 3,78 x - 10,207$	63
3	$y = 1,5053 x - 0,9622$	130
4	$y = 3,9547 x - 10,926$	225

Для состава 4 значение $E_{эфф}$ составило 225 кДж/моль. Это позволяет предположить, что взаимодействие циркония с бором и кремнием протекает через эвтектический расплав Zr-Si, а первичная кристаллизация фазы ZrB_2 идет из пересыщенного бором расплава. При наличии эвтектик Zr-Al и Al-Si алюминий увеличивает объемную долю расплава Zr-Si-Al.

3.3 Анализ стадийности протекания химических реакций в волне горения

В связи с интенсивным газовыделением и линейным ростом образцов в процессе горения смеси состава 3 исследования проводили на смесях состава 2 и 4 при $T_0 = T_{комн.}$. На рисунке 3.6 приведены результаты эксперимента на смеси состава 3 в виде выборочной последовательности дифрактограмм. Стоит отметить, что среди продуктов горения смеси состава 2 присутствует дисилицида $ZrSi_2$. Во временном интервале $\tau = 0,0-0,5$ с, где $\tau = 0,0$ с – отправная точка начала эксперимента, видны линии исходных Zr и Si (рисунок 3.6 а) и примесного оксида ZrO_2 . Сразу после прохождения фронта горения при $\tau = 0,5-1,0$ с (рисунок 3.6 б) появляются линии диборида ZrB_2 , соответствующие кристаллографическим направлениям (001), (100) и (101), что свидетельствует о начале реакции образования ZrB_2 из расплава $Zr-Si-B$. Также значительно снижается интенсивность линий Zr и Si , что говорит об их частичном расплавлении. Плавятся мелкие фракции порошков Zr и Si и эвтектики $Zr-Si$ и $Zr-B$.

При $\tau = 1,0-1,5$ с появляется линия $ZrSi_2$, соответствующая кристаллографическому направлению (240) (рисунок 3.6 в). Отсутствие двух максимумов тепловыделения на термограммах (рисунок 3.4) связано с незначительной разницей значений $T_{ад}$ смесей $Zr + 2B$ ($T_{ад} = 2570$ К) и $Zr + 2Si$ ($T_{ад} = 2133$ К), в результате которого образуются ZrB_2 и $ZrSi_2$, а также с высокой скоростью горения смеси. Тогда максимум тепловыделения от реакции образования ZrB_2 перекрывает максимум от реакции с образованием $ZrSi_2$. Также стоит учесть, что временной разрыв между ними довольно мал. Присутствие $ZrSi_2$ можно объяснить гетерогенностью шихты и возможным взаимодействием циркония с примесным кислородом [191]. Линий Zr и Si в данный момент не наблюдается.

При $\tau = 1,5-2,0$ с на дифрактограмме отмечены линии ZrB_2 и $ZrSi_2$ (рисунок 3.6 г), а также самостоятельные линии кристаллизовавшегося непрореагировавшего кремния.

Стадийность фазообразования в системе $Zr-Si-B$ связана со значениями ΔG образования соединений ZrB_2 и $ZrSi_2$, которые составляют -283,3 и -154,6 кДж/моль, соответственно (при $T = 2000$ К). Образование ZrB_2 термодинамически наиболее выгодно.

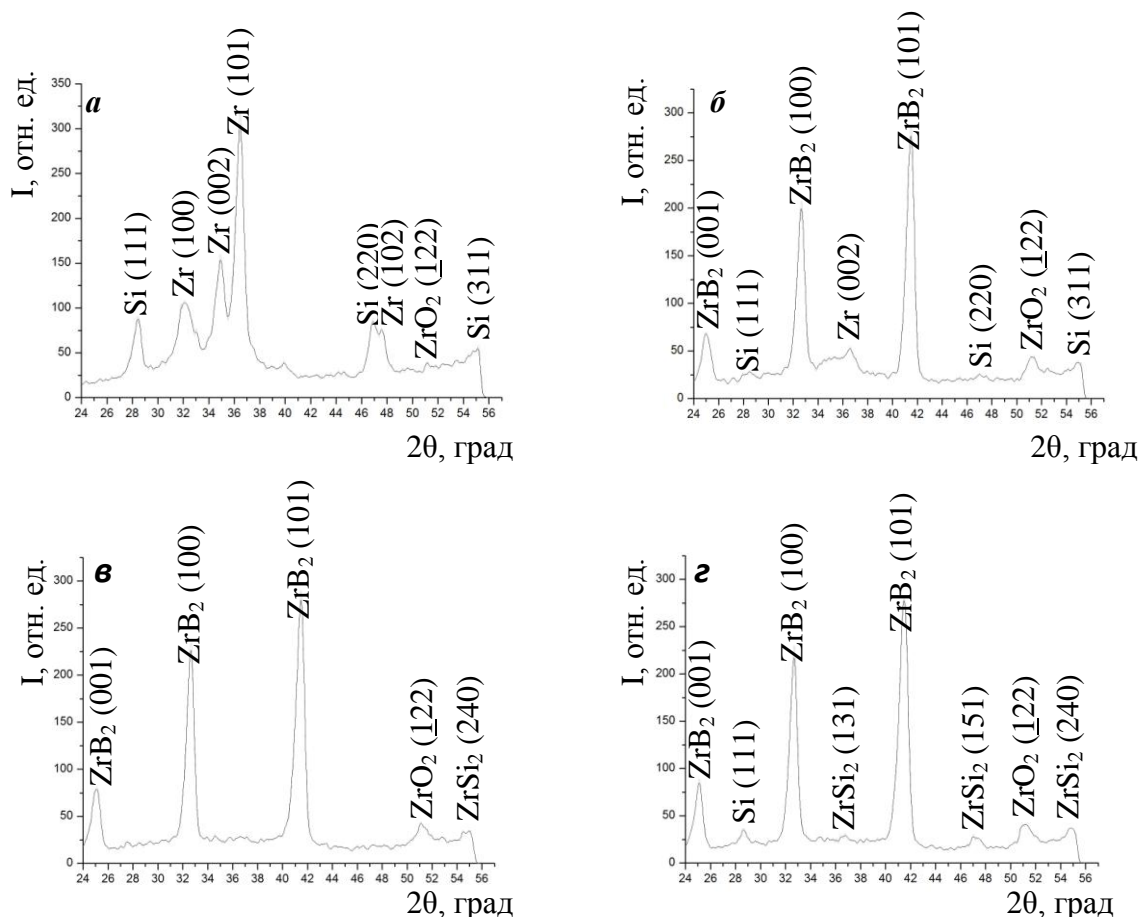


Рисунок 3.6 – Выборочная последовательность дифрактограмм процесса горения смеси состава 2: а) 0,0-0,5 с (исходная шихта); б) 0,5-1,0 с после начала реакции; в) 1,0-1,5 с после начала реакции; г) 1,5-2,0 с после начала реакции (конечный продукт)

В силу ряда методических ограничений эксперименты по ДРФА для состава 4 проводились для смеси без разбавления конечным продуктом ($X = 0$) и также при $T_0 = T_{\text{комн.}}$. На рисунке 3.7 представлена выборочная последовательность дифрактограмм, снятых при сгорании образца в реальном масштабе времени.

Дифрактограмма в интервале $\tau = 0,0-0,5$ с включает только линии исходных реагентов (рисунок 3.7 а). При $\tau = 1,0$ с (рисунок 3.7 б) сразу после прохождения фронта горения на дифрактограмме исчезают пики Al, что свидетельствует о его расплавлении, а интенсивность линий Zr и Si снижается практически в 2 раза. Вероятно, в данный момент времени плавятся мелкие частицы Zr и Si. Вместе с тем появляются первые линии диборида циркония ZrB_2 , соответствующие кристаллографическим направлениям (001) и (101), что свидетельствует о начале реакции образования диборида циркония из расплава Zr-Si-Al, хотя доля этого расплава еще не велика. Как показано в работе [192], характерное время растворения частицы бора размером 0,1 мкм в расплаве Si или Al-Si предельно мало и составляет 10^{-6} с. Твердофазная реакция циркония с бором при столь

низком значении энергии активации $E_{эфф} = 225$ кДж/моль маловероятна.

Линии силицида циркония ZrSi на дифрактограмме появляются спустя еще 0,5 с (рисунок 3.7 в). Интересно, что в данный момент времени ($\tau = 1,5$ с) еще присутствует самостоятельная линия Zr (110). Последнее означает, что наиболее крупные (и, вероятно, с поверхности окисленные) частицы циркония еще находятся в твердом состоянии.

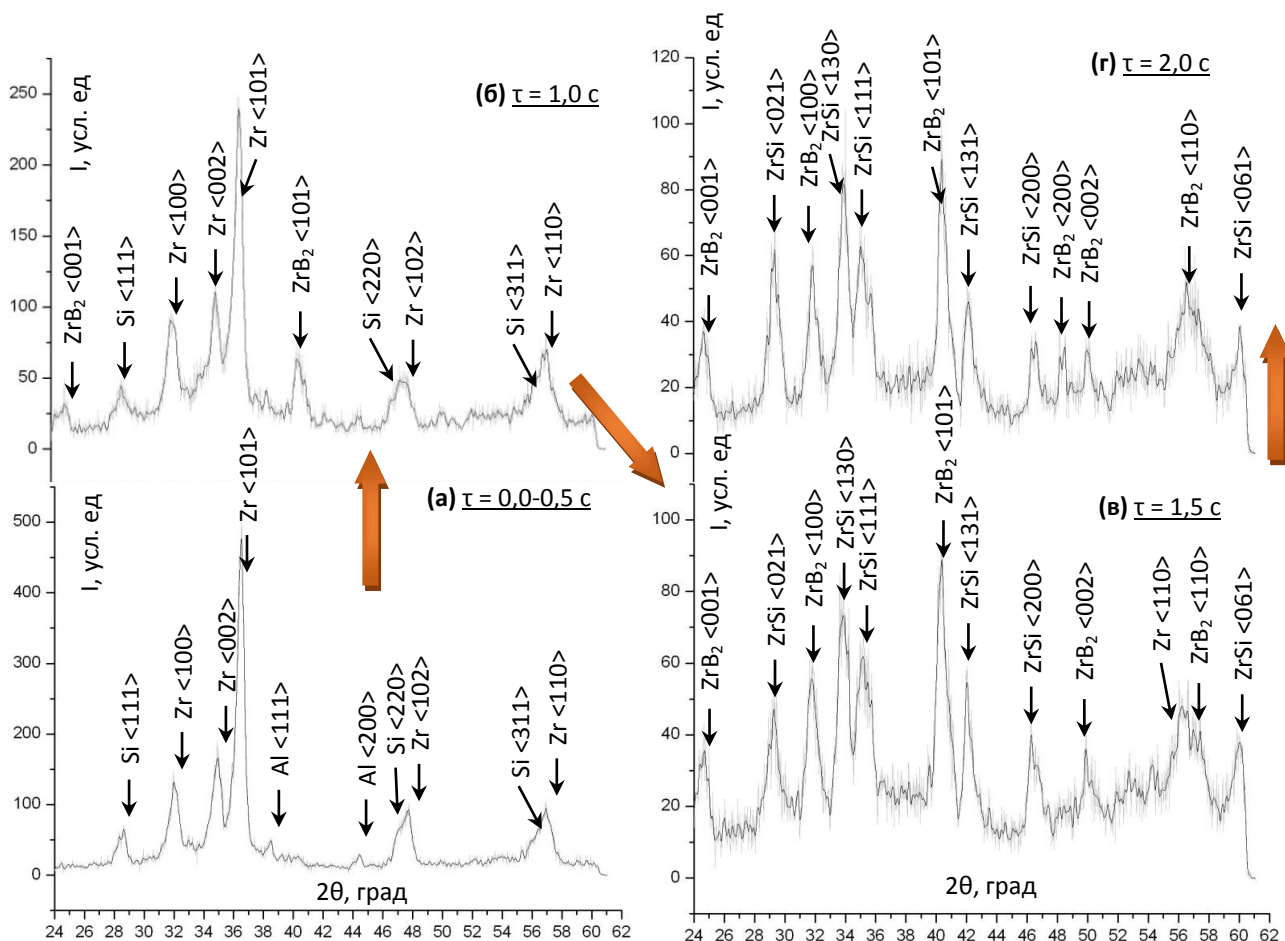


Рисунок 3.7 – Выборочная последовательность дифрактограмм в системе Zr-Si-B-Al (смесь состава 4), полученных методом ДРФА в процессе горения смеси без разбавления конечным продуктом $X = 0$

При $\tau = 2$ с на дифрактограмме отмечены линии двух фаз ZrB₂ и ZrSi (рисунок 3.7 г). Самостоятельной фазы, содержащей алюминий, в продуктах горения методом ДД не зарегистрировано, т.к. при $T_z = 2800$ К (при $X = 0$) он частично испаряется, и частично растворяется в ZrSi [193]. Отмечено, что при переходе от зоны прогрева до зоны дореагирования происходит снижение интенсивностей дифракционных линий и их

смещение в сторону меньших углов. Это обусловлено тепловым эффектом расширения кристаллической решетки образовавшихся фаз [194].

С помощью ДРФА в работе была исследована стадийность химических реакций в системе $Zr-(Si)-B-(Al)$ на примере составов 2 и 4. При горении смеси состава 2 первоначально из расплава $Zr-Si-B$ образуется фаза ZrB_2 , а лишь спустя 0,5 с – фаза $ZrSi_2$. Далее кристаллизуется непрореагировавший Si . При горении смеси состава 4 первичные зерна ZrB_2 формируются в зоне горения путем кристаллизации из расплава $Zr-Si-(Al)$, и фаза силицида $ZrSi$ образуется с запаздыванием также не более чем на 0,5 с.

3.4 Результаты экспериментов по закалке фронта горения. Исследование ОФГ-образца

Результаты экспериментов ОФГ с последующим микрорентгеноспектральным анализом (МРСА) характерных зон ОФГ позволили представить динамику структурных превращений на примере смеси состава 4 с максимальным разбавлением конечным продуктом ($X = 40\%$). Из-за высокого тепловыделения при $X = 20$ и 30% и при горении смесей составов 2 и 3 закалить фронт горения не удалось даже при минимальном угле (3°) при вершине медного клина.

Микроструктура и фазовый состав инертного разбавителя – порошка конечного продукта, представлены на рисунке 3.8. Его структура включает в себя ограниченные зерна ZrB_2 , распределенные в керамической матрице $ZrSi$, которая представлена двумя различными областями, отличающимися между собой по содержанию Al . В темно-серой области по результатам МРСА концентрация алюминия составляет порядка $5,4\%$, а в светло-серой области его содержание гораздо ниже и не превышает 1% . Следует отметить, что зерна ZrB_2 в основном располагаются в местах, обогащенных Al , что косвенно подтверждает предположение о кристаллизации ZrB_2 из эвтектического расплава $Zr-Si-Al$ по мере растворения в нем циркония. В продуктах синтеза также присутствует небольшое количество оксида циркония ZrO_2 , который содержится в исходном порошке циркония и дополнительно может образовываться в волне горения при взаимодействии с примесным кислородом [36].

Микроструктуры образца с ОФГ, снятые на различных участках закаленного фронта горения, представлены на рисунке 3.9. Исходная реакционная смесь (рисунок 3.9 а,б) содержит светлые частицы циркония размером до 20 мкм , темно-серые частицы

осколочной формы кремния размером до 60 мкм и округлые частицы алюминия размером до 20 мкм.

Во фронте горения (рисунок 3.9 в, г) видны растворяющиеся в расплаве Al-Si и Si частицы циркония. В результате на ОФГ отмечены затвердевшие области, близкие по составу к алюмосилициду циркония $ZrSiAl_2$, а также к эквиатомному силициду $ZrSi$. Непосредственно во фронте горения мелкие зерна ZrB_2 не видны ввиду их чрезвычайно малого размера при данном увеличении (рисунок 3 в, г). Однако за фронтом горения (в зоне догорания) зерна ZrB_2 идентифицированы и отмечены стрелкой (рисунок 3.9 е).

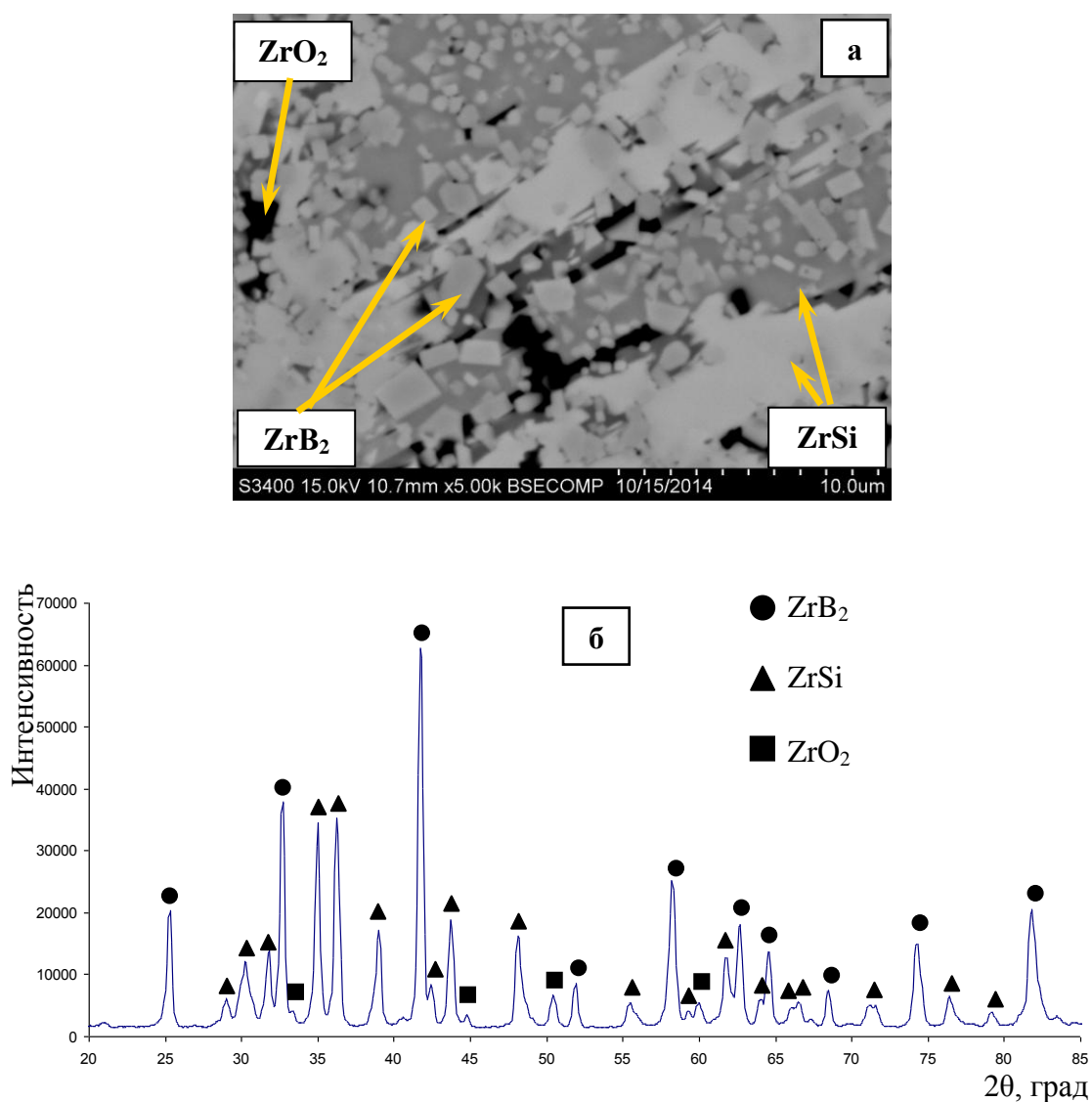
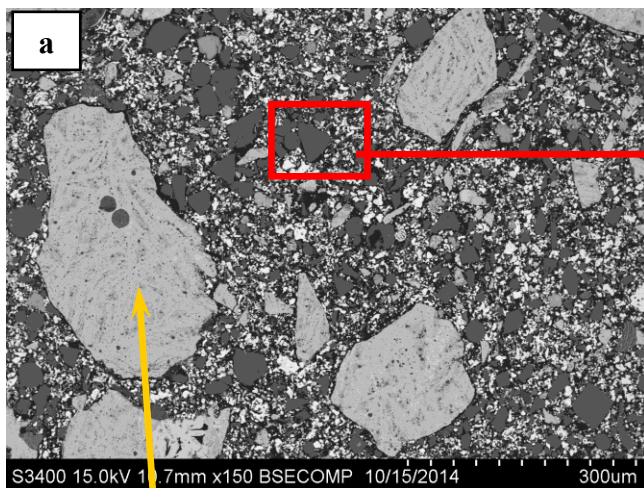
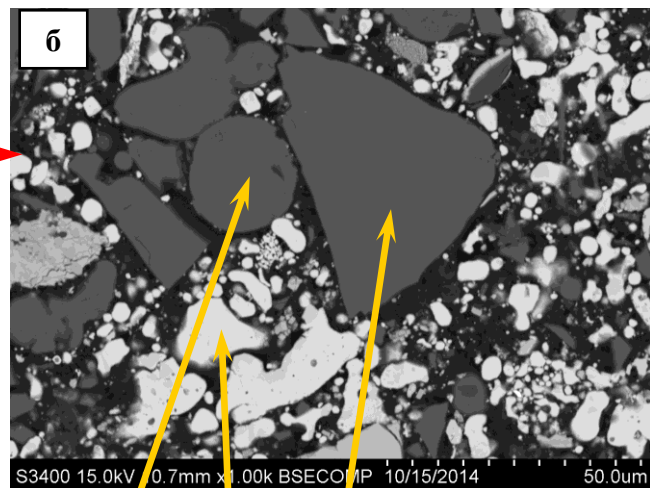


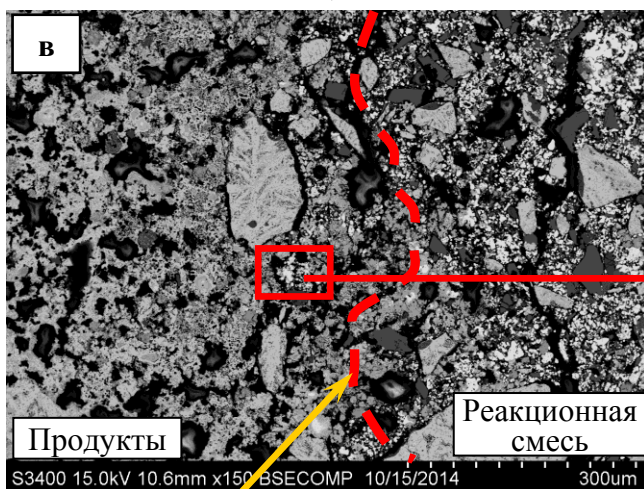
Рисунок 3.8 – Микроструктура (а) и фазовый состав (б) инертного разбавителя – порошка конечного продукта состава 4



Продукт X



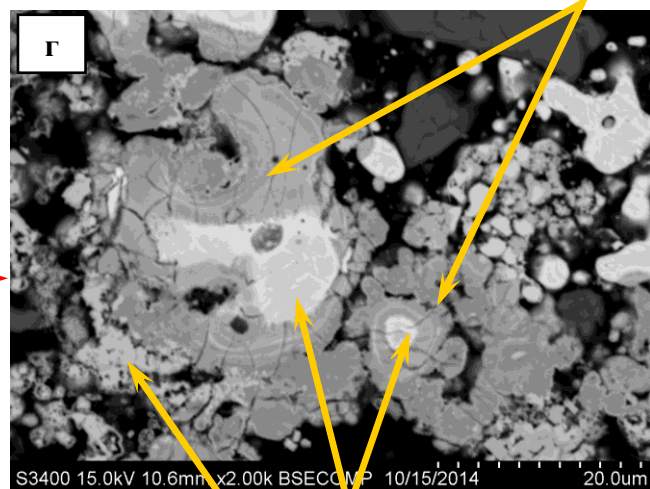
Al Zr Si ZrSiAl₂



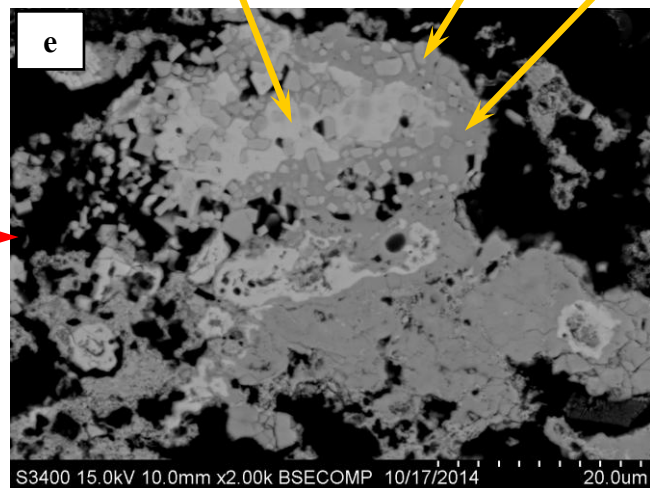
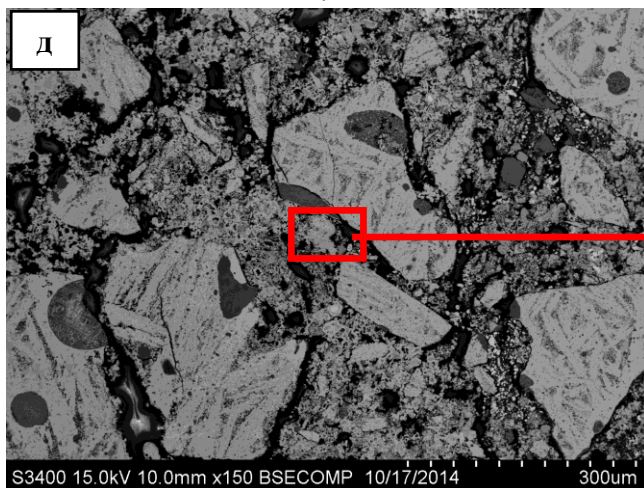
Продукты

Реакционная смесь

Фронт горения



ZrSi Zr ZrB₂ ZrSiAl₂



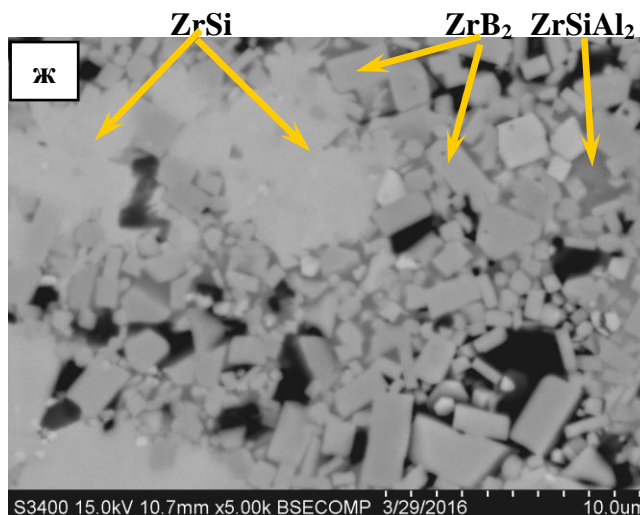


Рисунок 3.9 – Микроструктуры в различных участках ОФГ-образца состава 4 ($X = 40\%$): а, б – исходная шихта; в, г – фронт горения; д, е – зона догорания; ж – конечный продукт

На рисунке 3.9 ж показана микроструктура конечного продукта, которая включает ограненные зерна ZrB_2 различной дисперсности, светло-серые области, соответствующие силициду $ZrSi$ и темно-серые области $ZrSiAl_2$, обогащенные алюминием. Следует отметить, что при переходе от зоны догорания к конечному продукту происходит укрупнение фаз.

3.5 Исследование состава, микроструктуры и свойств керамических материалов

Результаты качественного РФА продуктов синтеза составов 1-3, полученных по технологии силового СВС-компактирования, представлены на рисунке 3.10, а данные полуколичественного анализа – в таблице 3.3.

Видно, что, в отличие от расчетного равновесного фазового состава (таблица 3.1), среди продуктов синтеза состава 3 нет силицида Zr_5Si_3 . Это подтверждает предположение о том, что термодинамическая устойчивость и топология фазовой диаграммы $Zr-Si$ не позволяют проводить достоверное прогнозирование фазообразования продуктов СВС [26]. В условиях силового СВС-компактирования смесей 2 и 3 образуется только стабильный дисилицид $ZrSi_2$, метастабильных фаз не обнаружено. Образование $ZrSi_2$ в продуктах синтеза состава 2 и ZrB_{12} в случае смеси 1 может быть связано с микрогетерогенностью шихты. В составе всех образцов также присутствует ZrO_2 .

Результаты качественного РФА образцов состава 4 с различным X представлены на рисунке 3.11, полуколичественного РФА в таблице 3.4.

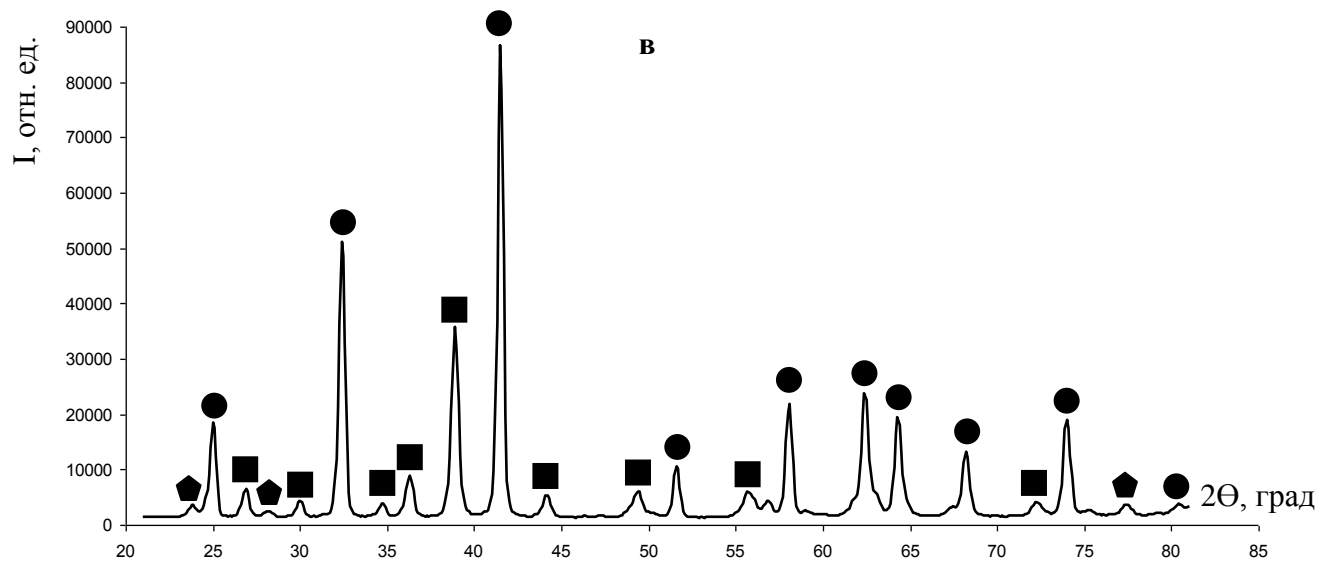
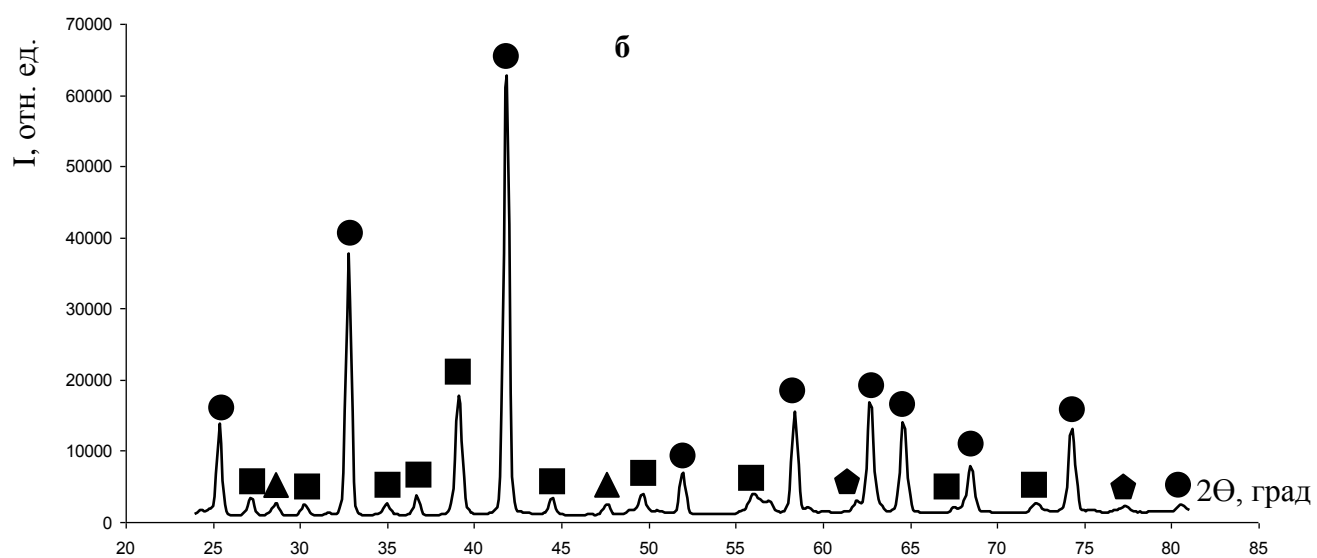
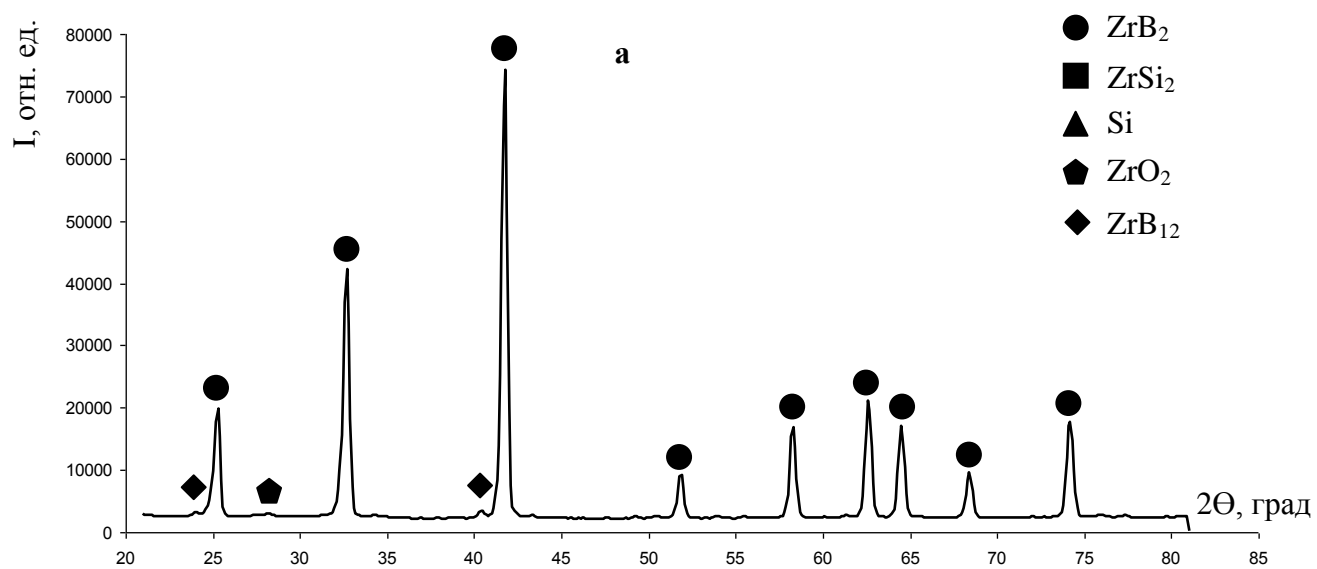


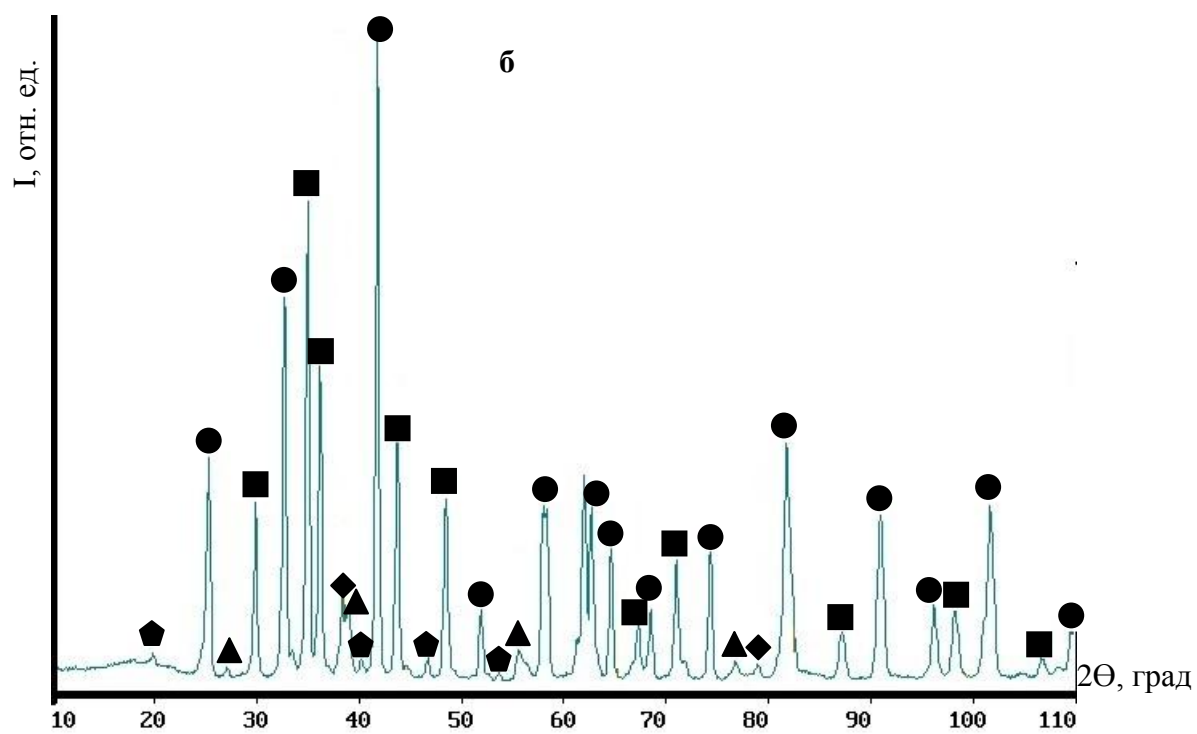
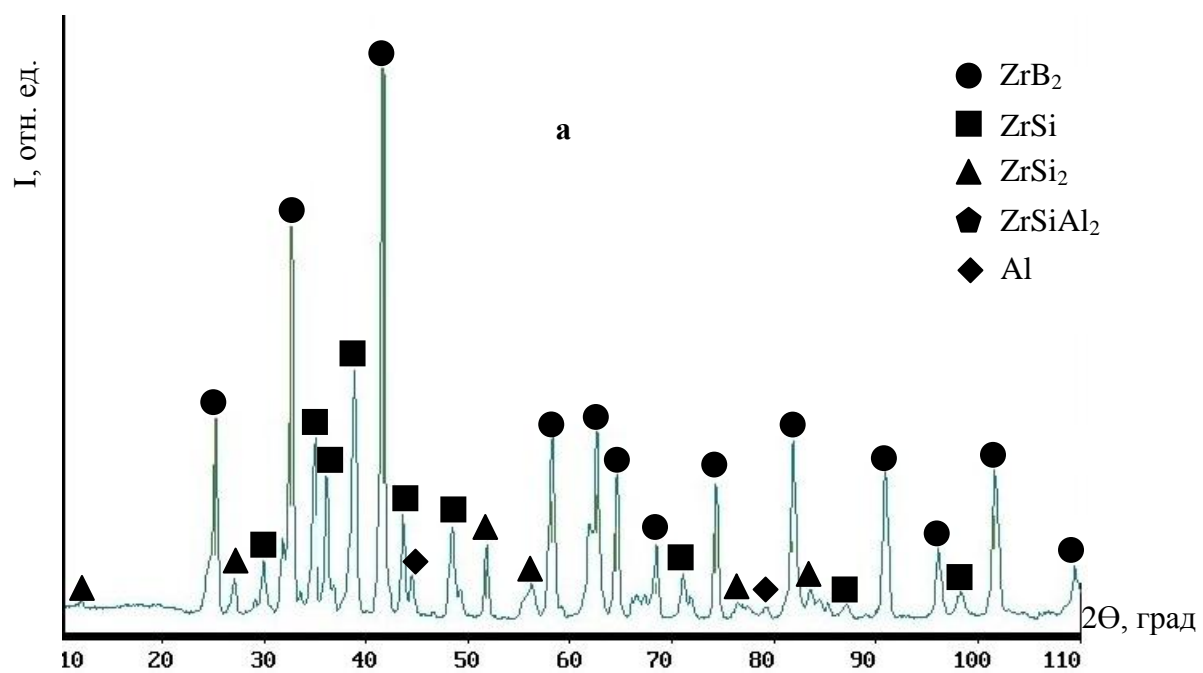
Рисунок 3.10 – Дифрактограммы компактных продуктов синтеза составов 1 (а), 2 (б) и 3 (в)

Таблица 3.3. Результаты полуколичественного РФА компактных продуктов синтеза составов 1-3

Состав	Фаза	Символ Пирсона	Массовая доля, %	Период решетки, Å
1	ZrB ₂	hP3/4	94	a = 3,168 c = 3,529
	ZrB ₁₂	cF52/1	3	a = 7,410
	ZrO ₂	mP12/3	3	–
2	ZrB ₂	hP3/4	66	a = 3,168 c = 3,529
	Si	cF8/1	6	a = 5,420
	ZrSi ₂	oC12/1	26	a = 3,724 b = 14,748 c = 3,683
	ZrO ₂	mP12/3	2	–
3	ZrB ₂	hP3/4	62	a = 3,166 c = 3,526
	ZrO ₂	mP12/3	2	–
	ZrSi ₂	oC12/1	36	a = 3,702 b = 14,736 c = 3,667

С увеличением степени разбавления конечным продуктом X с 20 до 30 % в продуктах синтеза состава 4 снижается содержание ZrB₂, а суммарная доля силицидных фаз ZrSi и ZrSi₂ остается практически неизменной с увеличением X с 20 до 40 %, хотя соотношение между силицидными фазами изменяется. Так, увеличение X приводит к росту концентрации ZrSi с 26 до 42-46 % и снижению ZrSi₂ с 18 до 5-6 %. По-видимому, при более высокой T_c для состава с $X = 20$ % насыщение ZrSi кремнием из обедненного цирконием расплава происходит в течение большего промежутка времени. Наличие дисилицида циркония ZrSi₂ связано с большей глубиной превращения. Кроме того, с ростом X отмечено образование тройного соединения ZrSiAl₂ и снижение содержания свободного Al.

Данные РФА хорошо согласуются с результатами структурных исследований компактной керамики.



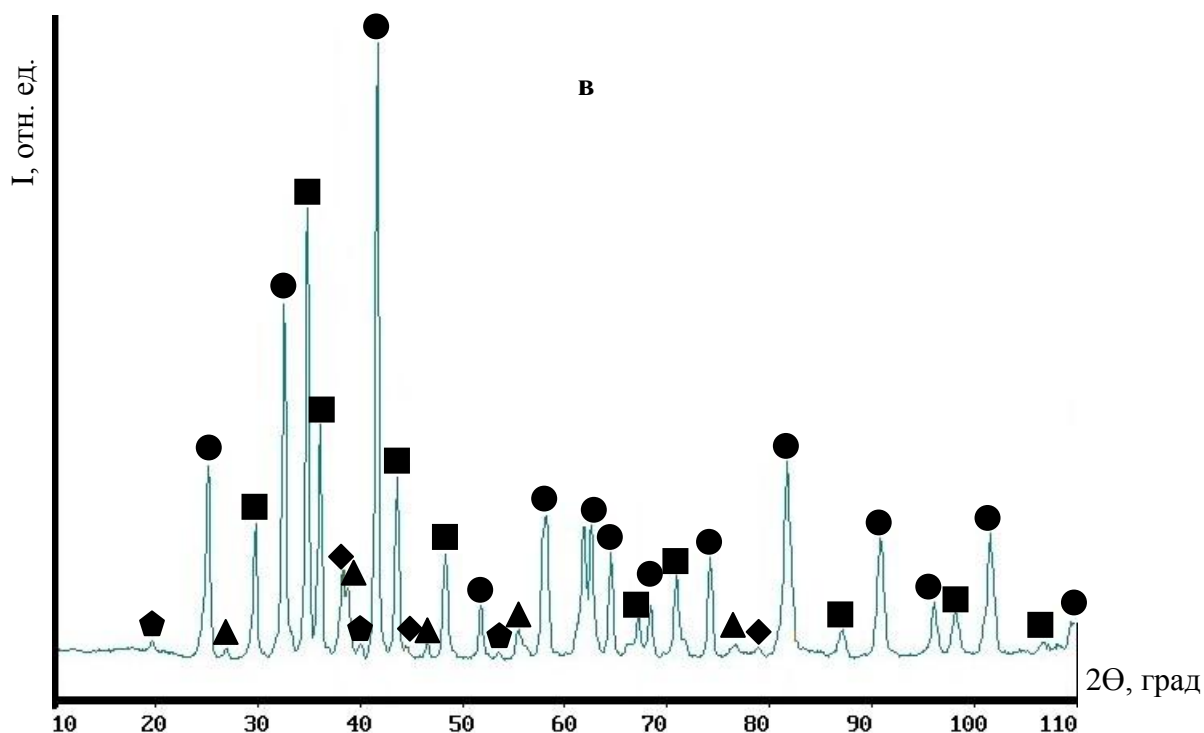


Рисунок 3.11 – Дифрактограммы компактных продуктов синтеза состава 4 при различном разбавлении конечным продуктом X: 20 % (а), 30 % (б) и 40 % (в)

Таблица 3.4. Результаты полуколичественного РФА компактных продуктов синтеза состава 4 при различном разбавлении конечным продуктом X

X, %	Фазовый состав									
	ZrB ₂		ZrSi		ZrSi ₂		ZrSiAl ₂		Al	
	Масс. %	Период решетки, Å	Масс. %	Период решетки, Å	Масс. %	Период решетки, Å	Масс. %	Период решетки, Å	Масс. %	Период решетки, Å
20	50	a = 3,165 c = 3,526	26	a = 3,761 b = 9,906 c = 3,752	18	a = 3,742 b = 14,621 c = 3,696	-	-	6	-
30	40	a = 3,166 c = 3,527	46	a = 3,768 b = 9,926 c = 3,754	5	a = 3,707 b = 14,592 c = 3,737	6	a = 3,894 c = 9,006	3	-
40	42	a = 3,166 c = 3,527	42	a = 3,764 b = 9,932 c = 3,756	6	a = 3,746 b = 14,556 c = 3,703	7	a = 3,893 c = 8,998	3	-

На рисунке 3.12 приведена микроструктура компактной керамики составов 1-4.

На рисунке 3.12 а приведена микроструктура поперечного шлифа образца состава 1. Основной фазой в структуре является диборид циркония ZrB_2 , представленный округлыми зернами размером порядка 10-20 мкм. На микрофотографиях поперечного шлифа образца состава 2 (рисунок 3.12 б) различимы светлые ограненные зерна ZrB_2 размером 1-5 мкм и серая матрица $ZrSi_2$ и кремния. Оксид циркония ZrO_2 расположен в порах. На микрофотографиях образца состава 3 (рисунок 3.12 в) видны 2 фазы: ограненные зерна ZrB_2 размером 1-5 мкм, расположенные в серой матрице $ZrSi_2$. Микроструктура излома образца состава 4 ($X = 20\%$) представлена на рисунке 3.12 г. Микроструктура представлена ограненными зернами ZrB_2 со средним размером 2-3 мкм, распределенными в матрице из моносилицида $ZrSi$, содержащей также дисилицид $ZrSi_2$ и тройное соединение с алюминием $ZrSiAl_2$.

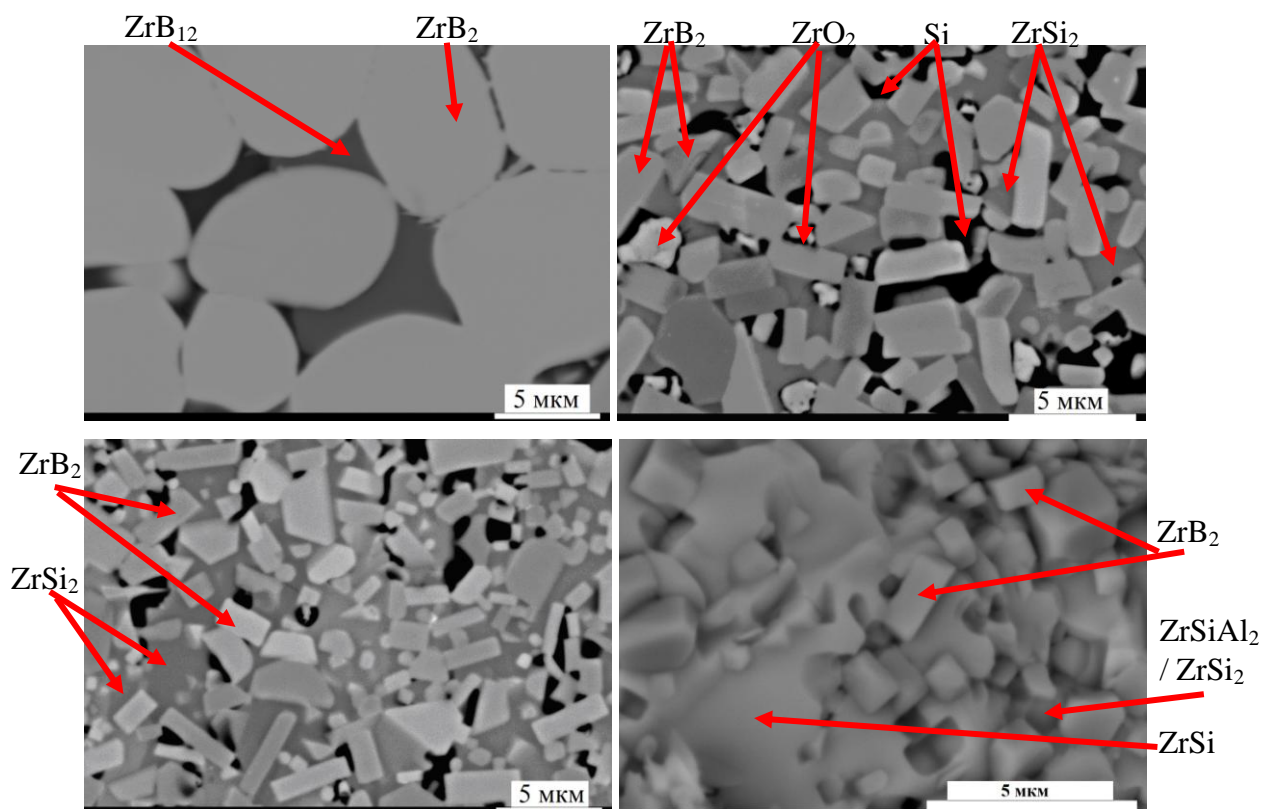


Рисунок 3.12 – Микроструктура компактной СВС-керамики составов 1 (а), 2 (б), 3 (в) и 4 (при $X = 20\%$) (г)

В таблице 3.5 представлены некоторые физические свойства синтезированной компактной керамики составов 1-4.

Плотность полученной компактной керамики составляет 4,5-5,3 г/см³, остаточная пористость не превышает 5,3 %. Также она характеризуется достаточно высокой твердостью, сопоставимой с твердостью белой и черной керамик, что не исключает

возможности её применения в качестве перспективного конструкционного высокотемпературного материала, а также гетерофазного порошкового полуфабриката для консолидации сложных изделий методами ГП и ИПС.

Таблица 3.5. Физические свойства синтезированной компактной керамики составов 1-4

Состав	$\rho_{\text{гидр}}, \text{ г/см}^3$	$P_{\text{ост}}, \%$	$HV, \text{ ГПа}$
1	4,5	5,8	9,6
2	4,6	2,7	14,2
3	4,9	5,2	13,2
4 ($X = 20 \%$)	5,3	3,0	17,1

В результате оптимизации технологических режимов силового СВС-компактирования были получены дисковые керамические мишени-катоды на основе диборида и силицида циркония диаметром 120 мм и толщиной 10 мм, которые находят применение в технологии магнетронного напыления покрытий, в процессе окисления которых предполагается образование самоорганизующихся оксидных слоев ZrO_2 и $(\text{Al}_2\text{O}_3)\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ с повышенной эрозионной, коррозионной и абразивной стойкостью.

3.6 Защитные покрытия в системе Zr-Si-B-(Al)-(N)

Магнетронным напылением на опытно-производственном участке ООО «НПО «МЕТАЛЛ» была нанесена серия покрытий Zr-Si-B-(Al)-(N) на подложки из поликора и «ВК6М». Использовали СВС мишени-катоды составов 1, 2 (с максимальным содержанием Si) и 4. Покрытия получали в атмосферах Ar, смеси Ar + 15 % N_2 и N_2 .

На рисунке 3.13 на примере покрытия состава 2 (Ar) представлен типичный профиль распределения элементов по глубине. Видно, что на поверхности образца образуется защитный слой из Zr, Si, B, с выходом на подложку WC-Co, чему характерно некоторое увеличение сигнала от W, C и Co.

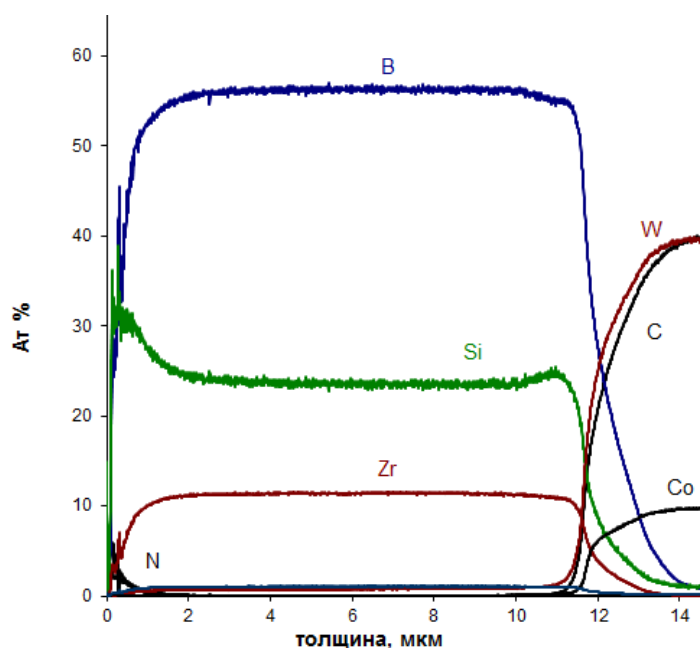


Рисунок 3.13 – Типичный элементный профиль покрытий Zr-Si-B (на примере состава 2), полученный при комнатной температуре

Микроструктура излома образца с покрытием состава 1, нанесенного в атмосфере аргона, представлена на рисунке 3.14. Метод магнетронного распыления СВС мишеней-катодов позволяет нанести плотные и сплошные покрытия без столбчатых элементов. Из литературных данных [195,196] известно, что покрытиям ZrB_2 характерна плотная структура с однородными колоннами, которая схожа с зоной 2 в модели структурных зон Мовчана-Демчишина [197]. Толщина покрытия ZrB_2 составляет 3,3 мкм.

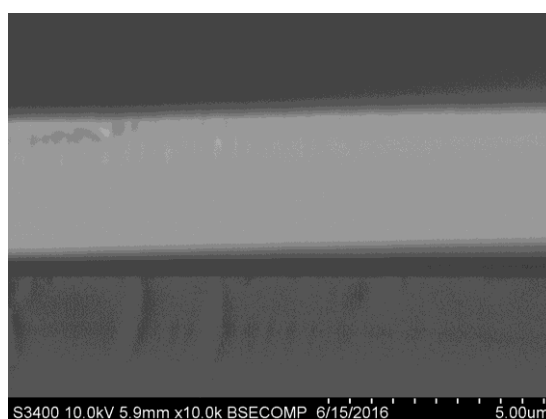


Рисунок 3.14 – Микроструктура излома покрытия состава 1 (Ar)

Микроструктуры изломов образцов с покрытиями Zr-Si-B-(N) представлены на рисунке 3.15. Покрытия характеризуются плотной однородной структурой без столбчатых элементов, как и в случае покрытия состава 1.

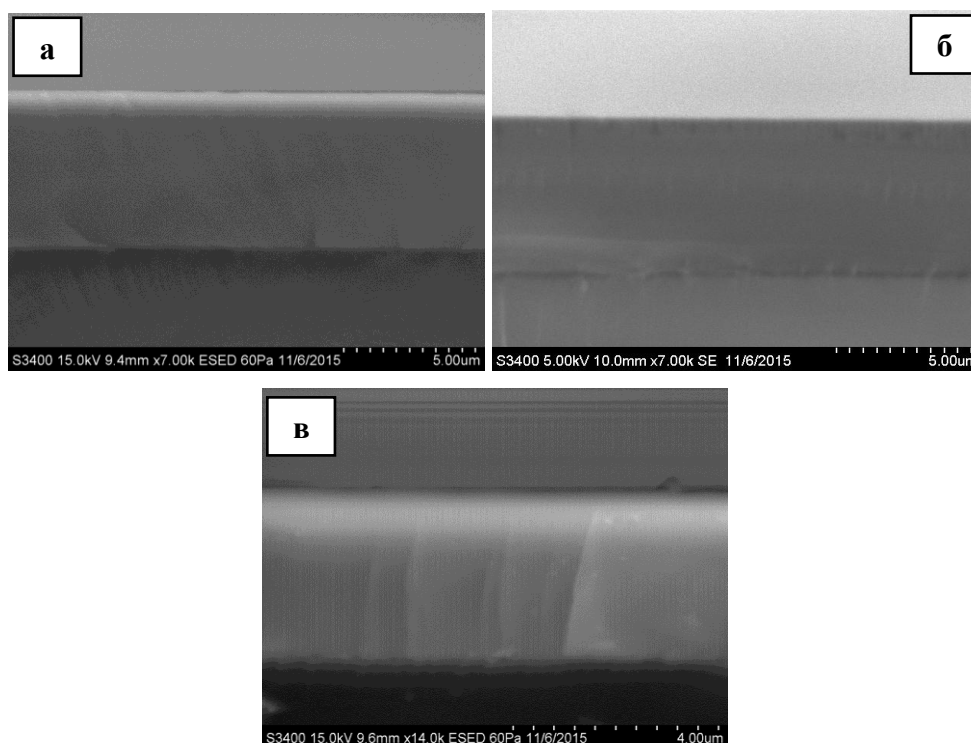


Рисунок 3.15 – Микроструктура изломов покрытий состава 2, нанесенных в различных атмосферах: а) 100 % Ar; б) 15 % N₂; в) 100 % N₂

На рисунке 3.16 показан ИК-спектр покрытия Zr-Si-B-N состава 2. В соответствии с графиком связи Zr-O характерна вибрация при 542 см⁻¹ [198], пик при 627 см⁻¹ приписывается вибрации от t-ZrO₂ [199]. Связи Si-N на графике соответствует положение при 840 см⁻¹ [200]. Также были обнаружены сигналы от связей Si-O и h-BN при 1024 и 1500 см⁻¹ соответственно [201,202]. Результатом загрязнения поверхности и взаимодействия покрытия с парами воды может служить присутствие связей с углеродом, таких как C-O (1750 см⁻¹) [203], C-C (2150 см⁻¹), C-N (2250 см⁻¹) и C-H (~3000 см⁻¹).

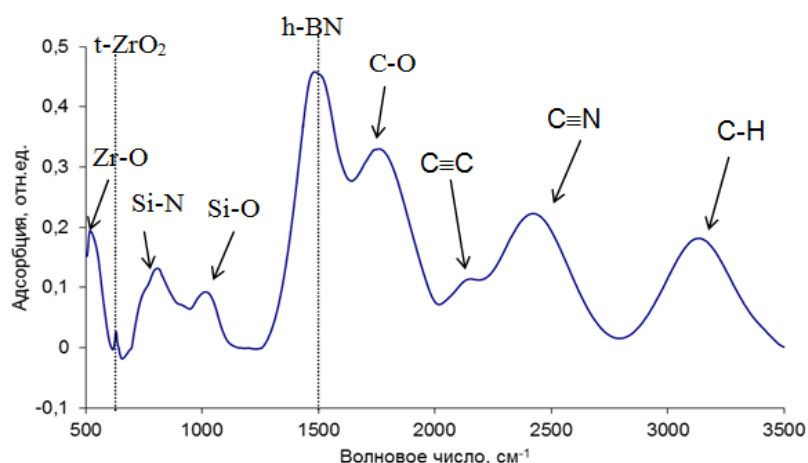


Рисунок 3.16 – ИК-спектр покрытия Zr-Si-B-N состава 2, полученного в среде азота

Некоторые свойства покрытий Zr-Si-B-(N), такие как толщина, твердость, модуль упругости, упругого восстановления, сопротивление упругой и пластической деформации представлены в таблице 3.6.

Таблица 3.6. Физические свойства покрытий Zr-Si-B-(N)

Состав	Толщина покрытия, мкм	Механические свойства				
		H , ГПа	E , ГПа	W , %	H/E	H^3/E^2
1 (100 % Ar)	3,3	37	399	73	0,093	0,32
2 (100 % Ar)	5,8	22	282	55	0,078	0,13
2 (Ar – 15 % N ₂)	5,0	22	255	60	0,086	0,16
2 (100 % N ₂)	3,3	15	159	59	0,094	0,13

Из таблицы 3.6 видно, что толщина покрытий состава 2 уменьшается с увеличением содержания парциального давления азота. Скорость осаждения составляет соответственно 0,1 мкм/мин; 0,08 мкм/мин и 0,06 мкм/мин для покрытий Zr-Si-B-(100 % Ar), Zr-Si-B-(15 % N₂) и Zr-Si-B-(100 % N₂) соответственно. Уменьшение толщины покрытий и их скорости осаждения может быть связано с образованием диэлектрической пленки с меньшим коэффициентом распыления на поверхности мишени.

Основной структурной составляющей полученных покрытий является гексагональная фаза ZrB₂, распределенная по аморфной фазе. Результат качественного РФА покрытия состава 2 (Ar) представлен на рисунке 3.17. Фазе ZrB₂ соответствуют положения при углах 2θ : 25,2; 32,5; 41,5 и 51,5, которые точно могут говорить о присутствии фазы h-ZrB₂ в полученных покрытиях. Покрытия с минимальным содержанием азота (0 – 15 %) продемонстрировали высокие механические свойства:

максимальная твердость составила 22 ГПа, модуль Юнга 282 ГПа. В покрытии состава 1 размер кристаллитов $h\text{-ZrB}_2$, рассчитанный по формуле Дебая-Шеррера, составляет 8,46 нм. При появлении Si в структуре (состав 2) размер кристаллитов фазы $h\text{-ZrB}_2$ снижается до 2,3 нм. Покрытия, нанесенные в атмосфере азота, характеризуются рентгено-аморфной структурой.

Покрытия состава 1 продемонстрировали самую высокую твердость 37 ГПа (таблица 3.6), что превышает значения твердости подобных покрытий, описанных в литературных источниках [195,196,204]. Также, покрытие имеет высокую стойкостью к упругой и пластической деформации разрушения. Из литературы также известно [205], что введение кремния в покрытия увеличивает их твердость, но существует предельное значение содержания Si, при котором наблюдается обратный эффект. Снижение значений твердости с добавлением Si в состав покрытий может объясняться образованием аморфной фазы. В этом случае даже уплотнение структуры или уменьшение размеров зёрен, которые положительно влияют на рост твердости, не смогут компенсировать падение твердости за счет аморфизации структуры. Максимальная твердость также достигается при критическом значении размера зерна $d_c = 10$ нм, и любые отклонения ($d < d_c$ или $d > d_c$) приводят к её снижению.

Рентгенограммы покрытий состава 1 после испытаний на жаростойкость при температуре 600 °С в течение 1 часа представлена на рисунке 3.18. Стоит обратить внимание, что основные пики принадлежат сигналам от подложки Al_2O_3 . Фаза $h\text{-ZrB}_2$ идентифицирована в следующих положениях 2θ : 32,6, 51,8 и 62,5. Оксидных фаз по результатам РФА обнаружено не было. На рентгенограмме покрытия состава 1 после отжига при 700 °С были выявлены пики преимущественно оксида алюминия, но в диапазоне $2\theta = 28\text{-}34^\circ$ наблюдается т.н. «бугор», который может характеризовать наличие дисперсной фазы ZrO_2 и максимум в интервале $2\theta = 20\text{-}25^\circ$, который, вероятно, соответствует аморфному B_2O_3 .

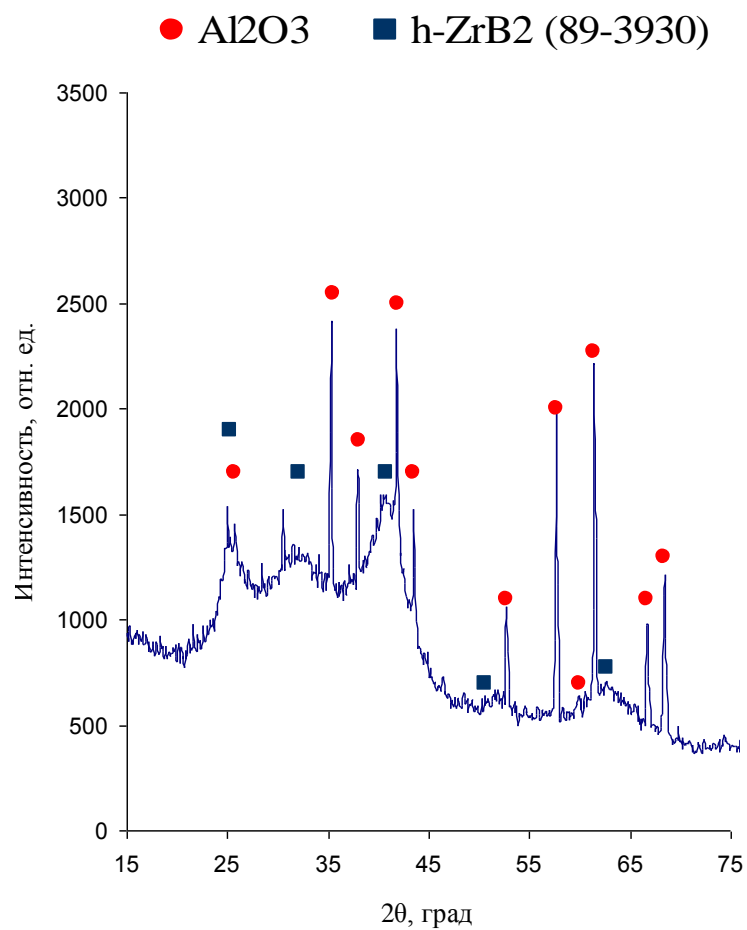
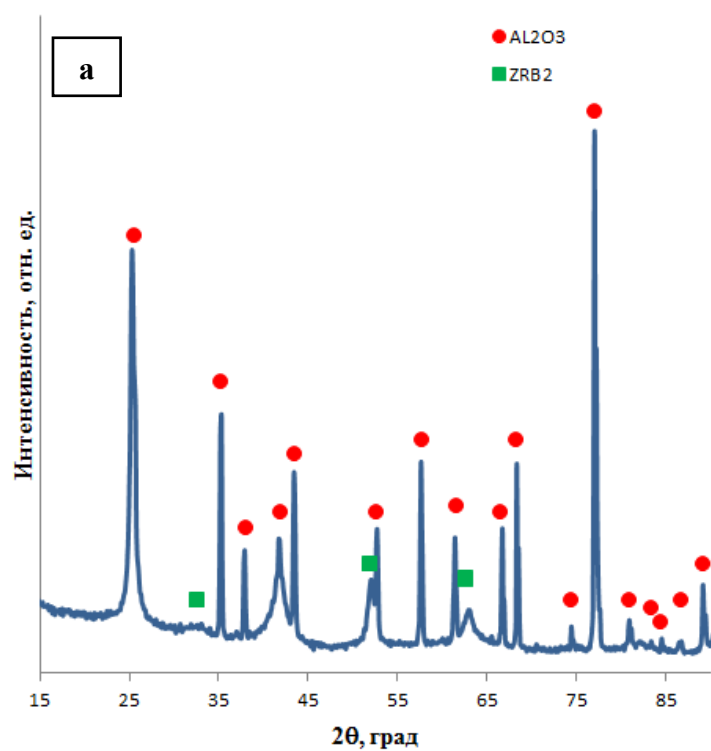


Рисунок 3.17 – Рентгенограмма покрытия состава 2 (Ar)



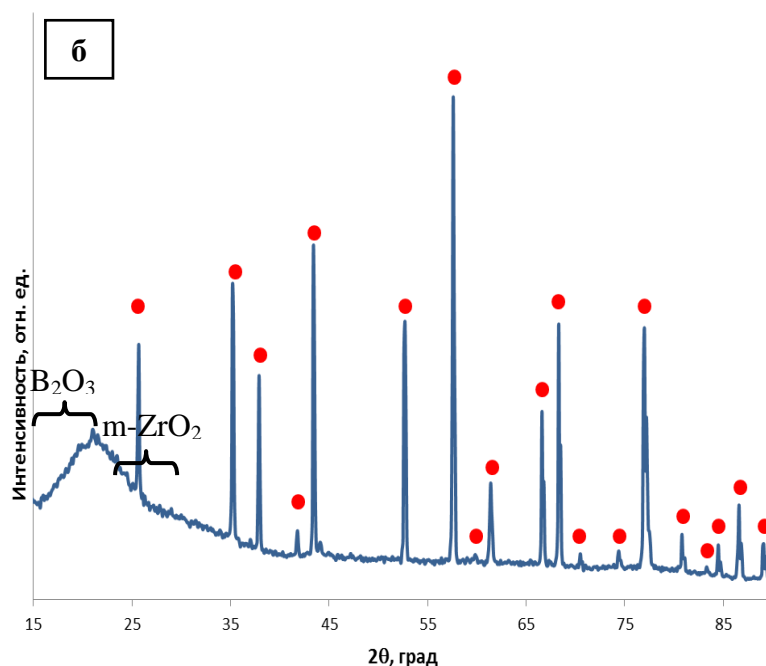
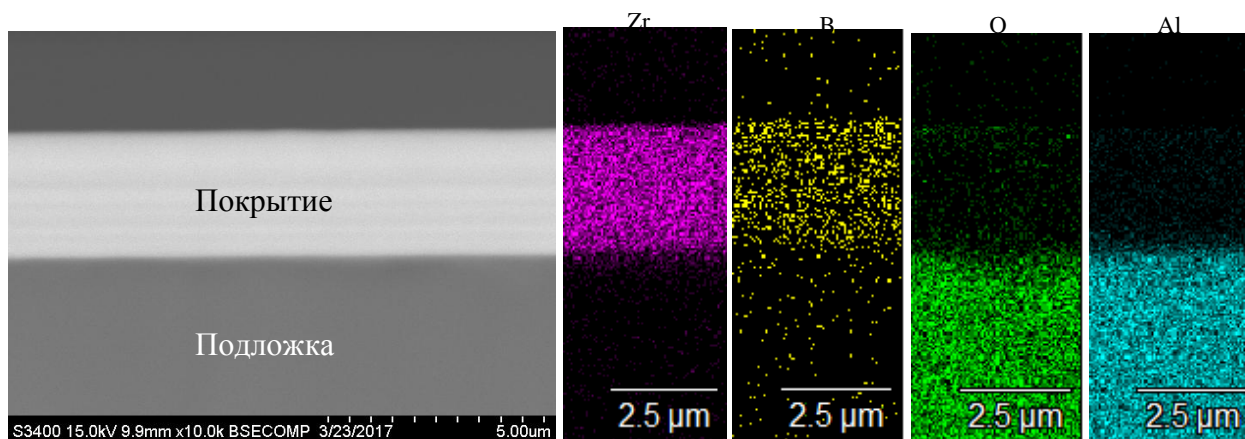


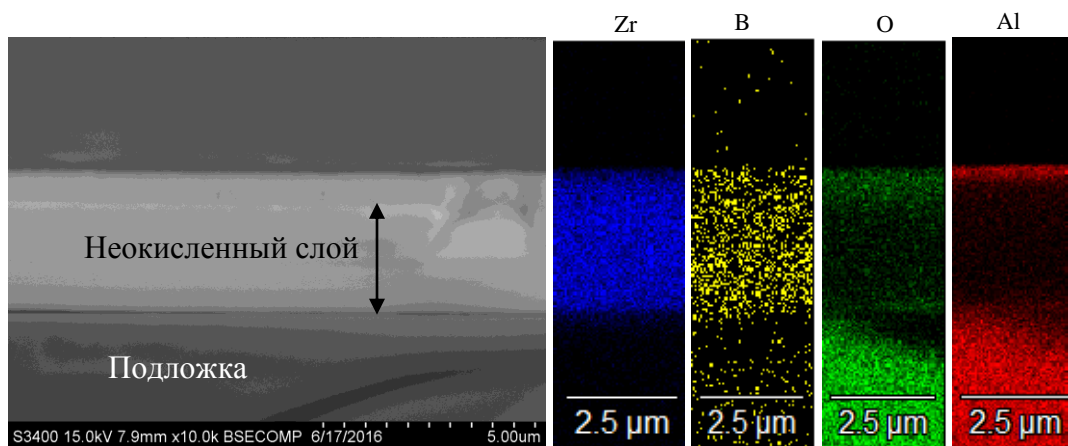
Рисунок 3.18 - Рентгенограммы покрытий состава 1 после отжигов в течение 1 часа при: а) 600 °С; б) 700 °С

После отжига азотсодержащего покрытия состава 2 (100 % N₂) в структуре появляются такие кристаллические фазы, как ZrSi₂ и ZrO₂. Также в покрытии состава 2 (Ar) после отжига при 700 °С содержится фаза SiO₂ [206]. Появление оксида циркония связано с окислением ZrB₂, начинающимся при температуре около 680 °С [77-79].

Микроструктура покрытия состава 1 после отжига при температурах 600 и 700 °С в течение 1 часа представлены на рисунке 3.19. При 600 °С покрытие практически не окисляется, т.к. ZrB₂ начнет окисляться с температуры не менее 680 °С. На поверхности покрытия после отжига при 700 °С можно наблюдать слои, преимущественно состоящие из B₂O₃ с включениями ZrO₂, но основная часть покрытия остается неокисленной.



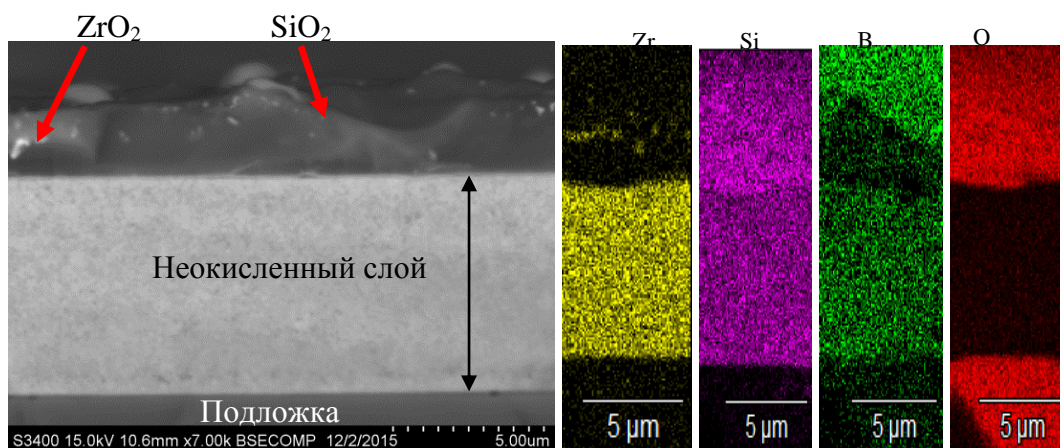
(а)



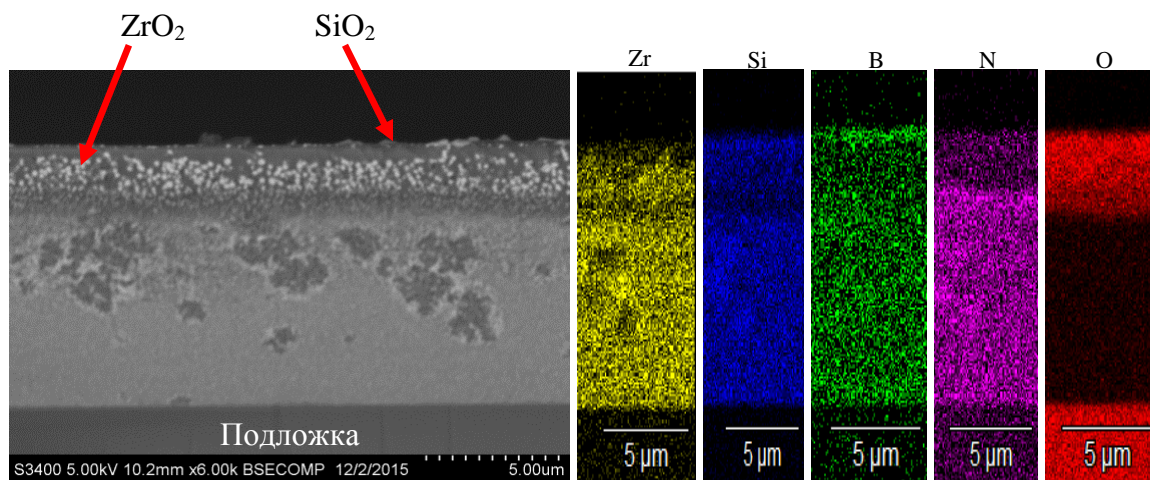
(б)

Рисунок 3.19 – Микроструктура покрытий состава 1 после испытаний на жаростойкость в течение 1 часа: (б) при 600 °С; (б) при 700 °С

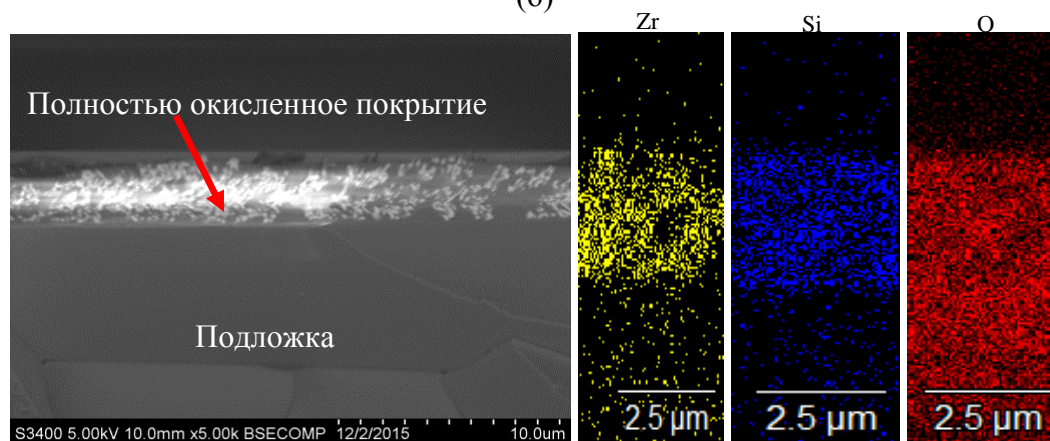
Микроструктуры поперечных изломов покрытий состава 2 после испытаний на жаростойкость при 1200 °С в течение 1 часа на воздухе представлены на рисунке 3.20. После отжигов покрытий Zr-Si-B-(100 % Ar) и Zr-Si-B-(15 % N₂) не происходит полного окисления. На поверхности формируются тонкие оксидные слои толщиной около 5-6 мкм, включающие SiO₂ с вкраплениями мелких зерен ZrO₂ размером не более 1 мкм. После отжига формируются такие кристаллические фазы, как ZrO₂ и SiO₂. Покрытие, нанесенное в атмосфере азота, окисляется полностью.



(а)



(б)



(в)

Рисунок 3.20 – Микроструктура покрытий состава 2 после испытаний на жаростойкость при 1200 °С в течение 1 часа, нанесенные в атмосфере: а) 100 % Ar; б) Ar - 15 % N_2 ; в) 100 % N_2

Исходя из того, то покрытия состава 2 показали лучшую стойкость к высокотемпературному окислению при 1200 °С, также была проведена серия испытаний при температурах 1300 и 1400 °С при кратковременной выдержке в течение 10 минут.

После отжига на 1300 °С азотосодержащие покрытия состава 2 стали полностью прозрачным, т. е. произошло их полное окисление. Толщина окисленного слоя покрытия, нанесенного в атмосфере аргона, составила около 1,9 мкм (рисунок 3.21).

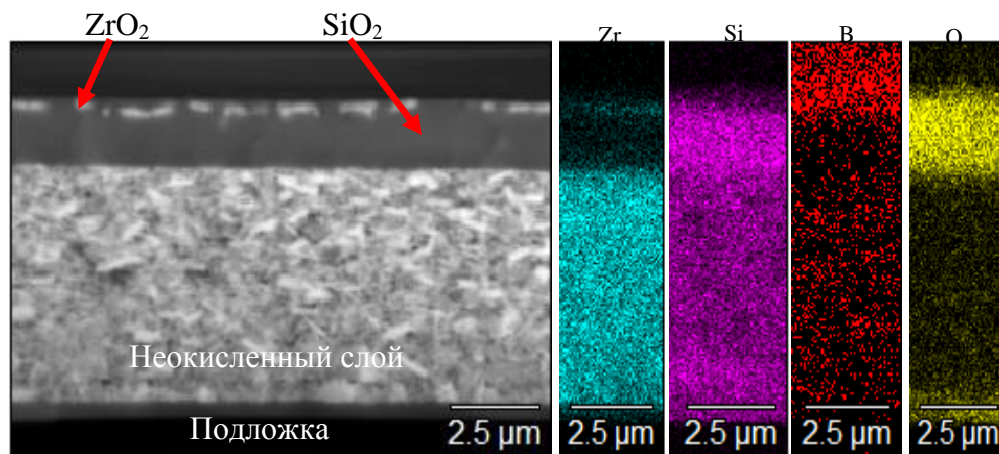


Рисунок 3.21 – Микроструктура покрытия состава 2, нанесенного в атмосфере Ar, после испытаний на жаростойкость при 1300 °С в течение 10 минут

Отжиг покрытия состава 2, нанесенного в атмосфере аргона, провели при температуре 1400 °С в течение 10 минут (рисунок 3.22). В результате толщина окисленного слоя увеличивается с 1,90 мкм до 3,95 мкм.

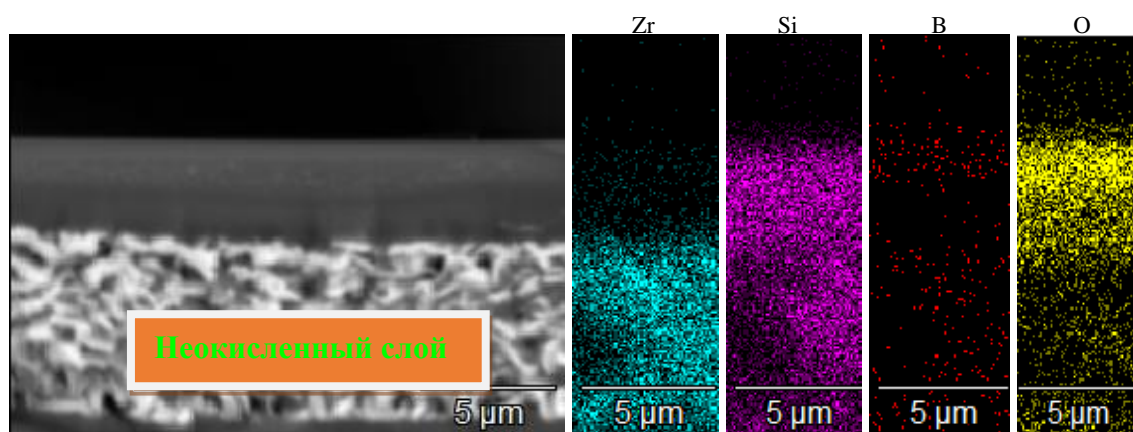


Рисунок 3.22 – Микроструктура покрытия состава 2, нанесенного в атмосфере Ar, после испытаний на жаростойкость при 1400 °С в течение 10 минут

На покрытиях состава 2, нанесенных в атмосфере Ar, проводили испытания по термоциклированию при 1000 °С. После 20 циклов на поверхности покрытия формируется плотный однородный слой SiO_2 толщиной 0,75 мкм. После 50 и 100 циклов структуры окисленных слоев аналогичны, но их толщина увеличивается 0,96 и 1 мкм соответственно (рисунок 3.23).

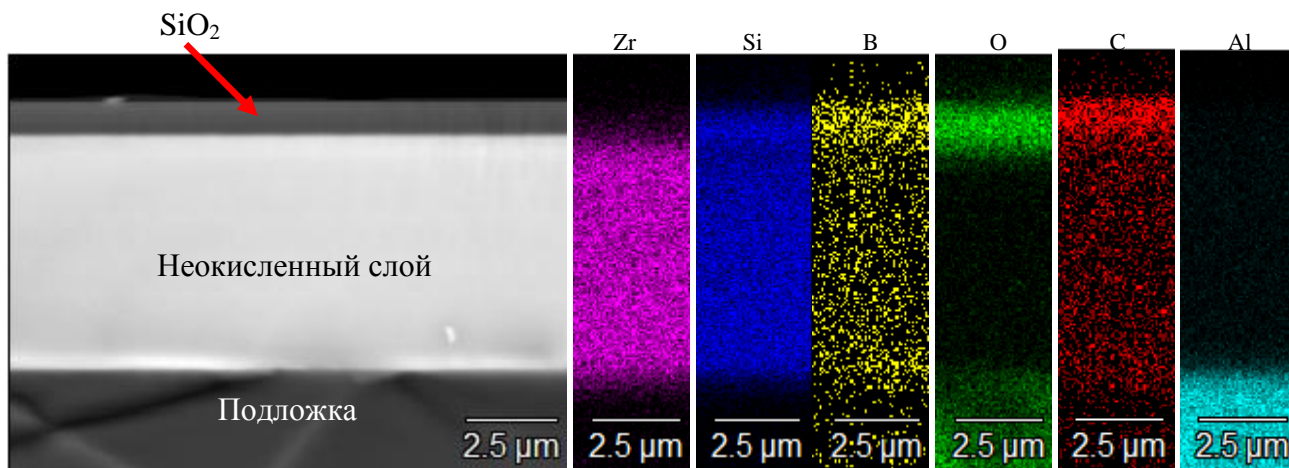


Рисунок 3.23 – Микроструктура покрытия состава 2, нанесенного в атмосфере Ar, после 100 циклов термоциклирования при температуре 1000 °С

Покрытия состава 4 также подвергали испытаниям на жаростойкость при различных температурах. Максимальная температура, при которой покрытия показали максимальную устойчивость к окислению, составила 1500 °С. Изображение поперечного излома покрытия Zr-Si-Al-B состава 4 после отжига при температуре 1500 °С в течение 10 минут показано на рисунке 3.24.

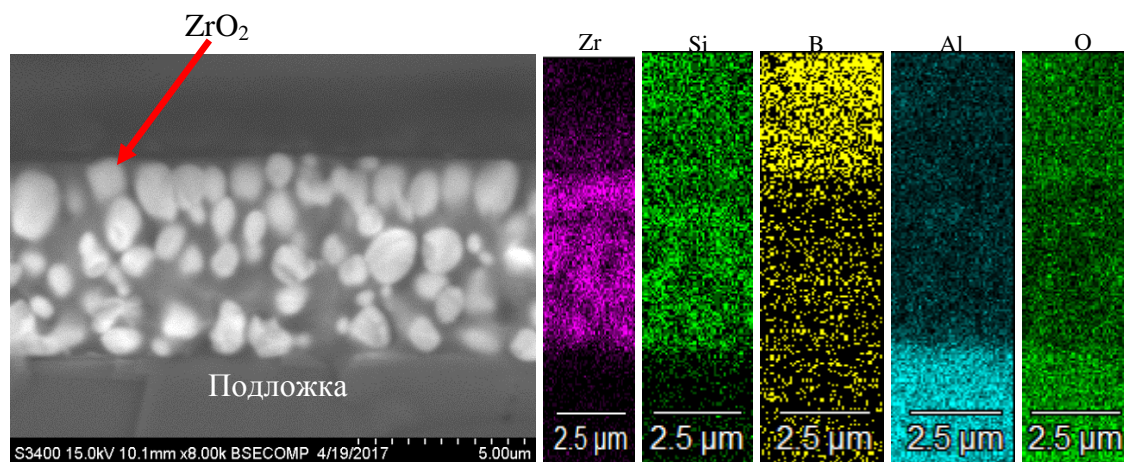


Рисунок 3.24 – Микроструктура покрытия состава 4, нанесенного в атмосфере Ar, после испытаний на жаростойкость при 1500 °С в течение 10 минут

Состав покрытия после отжига включает преимущественно ZrO_2 и окисляется практически полностью, причем на поверхности содержание кислорода составляет около 38 ат. %.

В работе были осаждены покрытия в системе Zr-(Si)-B-(N)-(Al) методом магнетронного распыления СВС мишеней-катодов в атмосферах 100 % Ar, Ar – 15 % N_2 и 100 % N_2 . По результатам исследований покрытий Zr-(Si)-B-(N)-(Al) установлено, что с

увеличением содержания N происходило измельчение структуры и увеличение объёмной доли рентгено-аморфной составляющей. Покрытие Zr-Si-B-N состава 2, нанесенное в 100 % N_2 , имело полностью рентгено-аморфную структуру. Введение Si в состав покрытий привело к уменьшению размера кристаллитов с 8,46 до 2,3 нм, если сравнивать составы 1 и 2 соответственно. Наилучшую стойкость к высокотемпературному окислению до 1400 °C продемонстрировали безазотные покрытия. Их защитные свойства обусловлены формированием на поверхности слоя SiO_2 с распределенными в нём наночастицами ZrO_2 . В азотсодержащих покрытиях при нагреве свыше 1000 °C интенсивно протекают фазовые превращения, например, выделение крупных кристаллитов SiN_x , которые приводят к деградации их структуры, а, следовательно, и свойств. Дополнительное легирование покрытий алюминием (состав 4) привело к повышению жаростойкости на 100 °C, а именно до 1500 °C.

ГЛАВА 4. ОСОБЕННОСТИ ГОРЕНИЯ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ Zr-Si-B-C-(Mo)

4.1 Термодинамические расчеты. Расчет адиабатической температуры горения и равновесных фазовых составов. Кинетика и механизм горения

Значения T_{ad} и равновесные составы продуктов горения смесей составов 5-7 представлены в таблице 4.1. Видно, что T_{ad} превышает температуру плавления исходных реагентов Zr ($t_{пл} = 2130$ K), Si ($t_{пл} = 1690$ K) и B ($t_{пл} = 2365$ K), а также двойных эвтектик Zr-Si ($t_{пл} = 1640$ и 1840 K), Zr-B ($t_{пл} = 2250$ и 1950 K) и Zr-C ($t_{пл} = 2080$ K). Поэтому в адиабатических условиях химическое взаимодействие должно протекать в расплаве.

В системе Zr-Si-B-C наиболее выгодна реакция $Zr + 2B = ZrB_2$ ($\Delta G = -283,3$ кДж/моль при $T = 2000$ K). Из двух реакций $Zr + C = ZrC$ ($\Delta G = -179,8$ кДж/моль) и $Si + C = SiC$ ($\Delta G = -57,7$ кДж/моль) первая является наиболее предпочтительной. Вероятность образования карбида циркония ZrC не велика, т.к. Zr вводился в смесь из расчета на образование ZrB_2 . Вместе с тем, нельзя исключать появление ZrC по причине гетерогенности шихты. По той же причине можно ожидать образование фазы $ZrSi_2$ ($\Delta G = -137,2$ кДж/моль), как наиболее выгодной из всех соединений в бинарной системе Zr-Si [26]. Однако, её $t_{пл}$ равна 1893 K, что значительно ниже T_{ad} , а, следовательно, в адиабатических условиях её кристаллизация не возможна. Стоит отметить, что ввиду высокой экзотермичности, упомянутые химические реакции в режиме горения протекают достаточно быстро, что минимизирует вероятность образования B_2O_3 , B_4C и других побочных продуктов и, соответственно, мы не учитываем при зашихтовке возможные потери бора.

Состав продуктов композиции 5* выбран в соответствии с реакцией $Zr + 2B \rightarrow ZrB_2$, т.к. в данном случае в зашихтовке используются готовые порошки SiC марки 54С F800 и МА СВС порошок SiC. Движущей силой процесса горения смесей состава 5*, вероятно, будет взаимодействие через образующийся расплав Zr ($t_{melt} = 2130$ K), а также эвтектические расплавы Zr-B ($t_{melt} = 2250$ и 1950 K). Частицы SiC в данном случае являются инертным разбавителем. Химическое взаимодействие Zr с B будет протекать через жидкую фазу. Точки плавления циркония и двойных эвтектик Zr-B значительно ниже значения T_{ad} смесей состава 5*, которое составляет 2883 K. Но стоит учесть, что реальное значение экспериментальной температуры горения предположительно будет

ниже значения T_{ad} из-за теплотерь и локальной гетерогенности шихты минимум на 100-200 °С.

Таблица 4.1. Расчетные значения T_{ad} и равновесный фазовый состав продуктов горения смесей составов 5-7

Состав смеси	T_{ad} , К	Состав продуктов, масс. %			
		ZrB ₂	SiC	ZrC	Si
5	3123	74,5	24,9	0,5	0,1
5*	2883	74,3	24,7	0,7	0,3
6	2374	49,7	49,6	0,3	0,4
7	2273	24,7	74,9	0,3	0,1

Кинетические зависимости $T_z(T_0)$ и $U_z(T_0)$ представлены на рисунке 4.1. Исследования проводились на реакционных смесях составов 5 и 7 (при минимальном и максимальном содержании Si+C), полученных по двухстадийной схеме с предварительной МА смеси Si+C в ПЦМ и домешиванием Zr и В в ШВМ. Увеличение T_0 СВС-процесса в диапазоне 298-700 К приводит к прямопропорциональному росту значений T_z и U_z . Данные зависимости практически линейны, что говорит о неизменной стадийности протекания реакций образования ZrB₂ и SiC. Несколько заниженное значение T_z состава 7, полученное при $T_0 = T_{комн}$, по-видимому, связано со значительным увеличением длины образца после прохождения фронта горения из-за интенсивного газовыделения при «самоочистке» от остаточных примесей и спирта. Это может привести к смещению термопары, расположенной внутри образца. Его относительное удлинение в процессе горения при $T_0 = T_{комн}$, составило около 40 %. При увеличении T_0 относительное удлинение образцов значительно ниже и не превышает 10 %, что связано с отгонкой легколетучих примесей уже на стадии предварительного подогрева до начала горения. Однако это не сказывается на U_z , т.к. интенсивный рост образца происходит за фронтом горения.

Для состава 5 увеличение T_0 на 400 К практически не оказывает влияния на T_z , которая увеличивается незначительно (рисунок 4.1 а). Разница между температурными максимумами при различных T_0 не превышает погрешности измерений W-Re термопары (~50 К). Это связано с образованием большого количества расплава т.к. при T_z превышающей 2400 К происходит плавление всех исходных компонентов, за исключением углерода, и большинства бинарных эвтектик. Движущей силой процесса

горения в данной многокомпонентной системе является взаимодействие через расплав. Значения T_z состава 5 составляют 2400-2465 К, что значительно ниже расчетной T_{ad} из-за тепловых потерь в реальных условиях. Более чувствительной характеристикой к изменению T_0 является U_z , значения которой увеличиваются в 2 раза с ростом T_0 (рисунок 4.1 б).

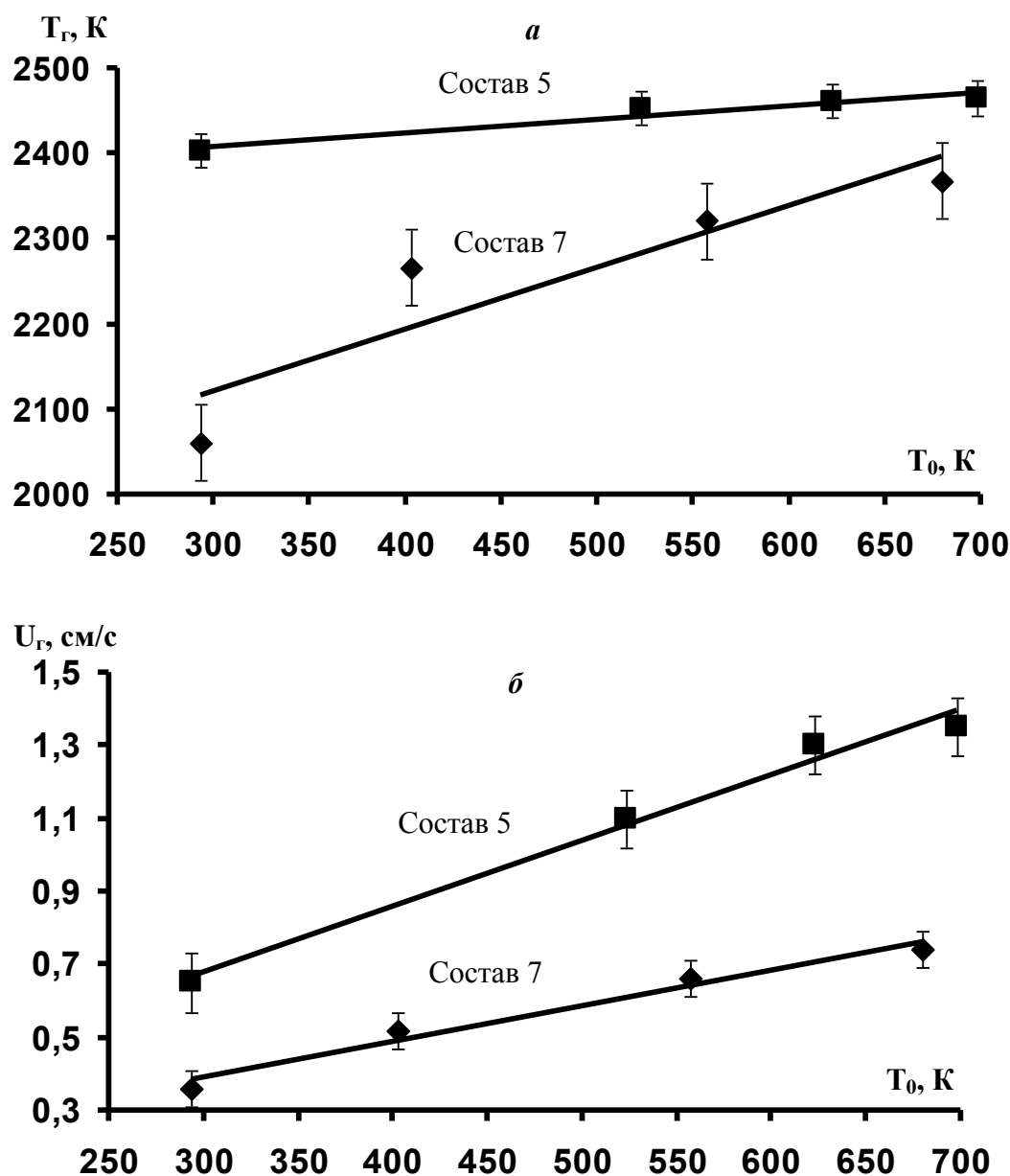
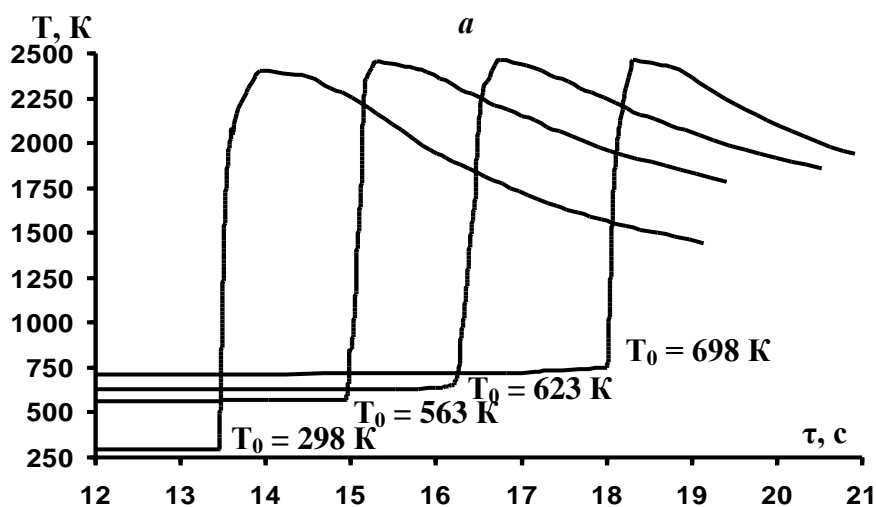


Рисунок 4.1 – Кинетические зависимости T_z (а) и U_z (б) горения от T_0

Для состава 7 рост T_0 на 400 К приводит к росту T_z примерно на 300 К (рисунок 4.1 а), а скорость горения увеличивается более чем в 2 раза (рисунок 4.1 б). В данном случае при наиболее низкой $T_z = 2061$ К ($T_0 = T_{комн}$) движущей силой является взаимодействие

через расплав на основе Si, его растекание по поверхности частиц остальных исходных реагентов и насыщение расплава бором и углеродом. Кроме того, не стоит исключать плавление двойных эвтектик Zr-Si и Zr-B, что позволяет сделать предположение о кристаллизации первичных зерен ZrB_2 из пересыщенного эвтектического расплава. Взаимодействие углерода с кремнием с образованием SiC также протекает через жидкую фазу. В интервале $T_e = 2266-2368$ К помимо кремния плавятся Zr, двойная эвтектика Zr-C, и, в конечном итоге, бор, что приводит к увеличению объемной доли расплава.

Основными продуктами горения исследуемых реакционных смесей являются ZrB_2 и SiC, температуры плавления которых составляют 3323 К и 3003 К, и значительно превышают температуры, достигаемые в волне горения. Для процессов СВС, при протекании которых не происходит расплавления продуктов, характер зависимостей $T_z(T_0)$ и $U_z(T_0)$ близок к линейному. Однако данные зависимости не позволяют ответить на вопрос, в каком режиме протекают эти реакции: в режиме слияния или отрыва. На рисунке 4.2 представлены температурные профили волны горения для исследуемых реакционных смесей составов 5 и 7 при различных T_0 . Все полученные термограммы схожи между собой. Вне зависимости от состава реакционной смеси и T_0 , наблюдается только один температурный максимум, что свидетельствует о протекании процесса горения в режиме слияния, когда химические реакции образования ZrB_2 и SiC идут параллельно. Но в тоже время, нельзя исключать ситуацию, когда один температурный максимум, например, от реакции образования ZrB_2 , перекрывает пик от второй реакции, в данном случае от реакции образования SiC, что наиболее вероятно в случае, когда пространственно-временной интервал между ними предельно мал.



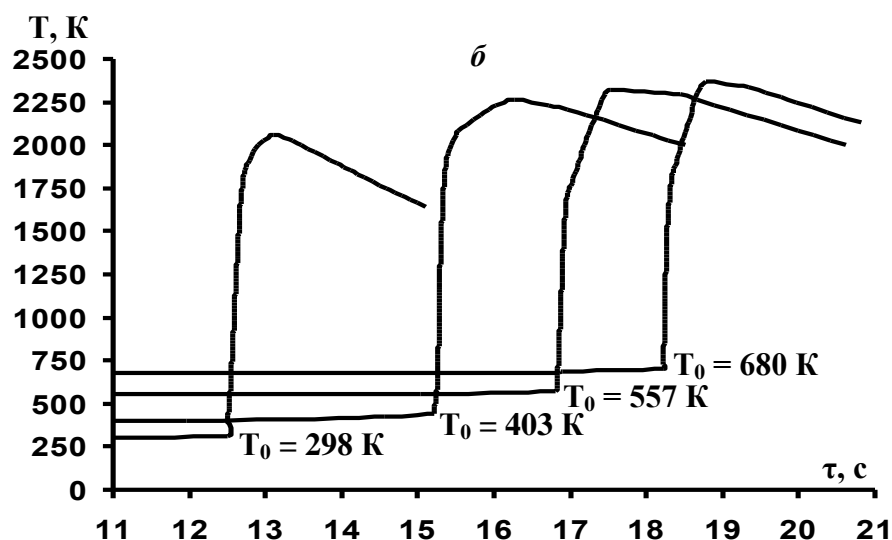


Рисунок 4.2 – Характерные температурные профили волны горения для исследуемых реакционных смесей составов 5 (а) и 7 (б)

4.2 Расчет эффективной энергии активации процесса горения

На рисунке 4.3 представлены спрямленные зависимости $\ln(U_s/T_s)$ от $1/T_s$, которые позволили определить значения эффективной энергии активации $E_{эфф}$ процесса горения. Исходя из линейного приближения, рассчитанное значение $E_{эфф}$ процесса горения для смеси состава 5 равно 170 кДж/моль, а для состава 7 – 270 кДж/моль. Это позволяет сделать вывод об определяющем влиянии на кинетику горения жидкофазных процессов. Некоторая разница в значениях $E_{эфф}$ для исследуемых составов связана с различной объемной долей расплава, образующегося в волне горения. Горение реакционной смеси состава 5 протекает с меньшими кинетическими затруднениями.

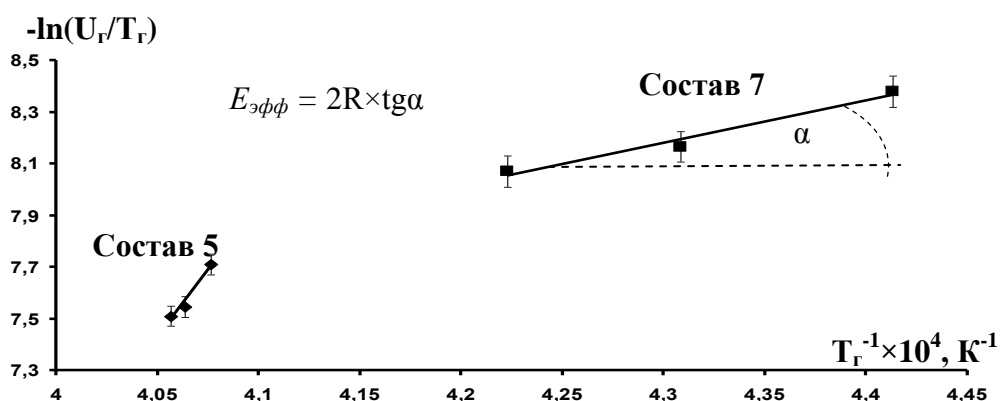


Рисунок 4.3 – Полулогарифмическая зависимость скорости горения от обратной температуры горения

Тем не менее, механизм горения не изменяется с увеличением количества SiC. Об этом позволяют судить близкие значения $E_{эфф}$ для составов 5 и 7.

4.3 Анализ стадийности протекания химических реакций в волне горения

В связи с интенсивным ростом образцов составов 6 и 7 в процессе горения динамику фазовых превращений в волне горения исследовали на примере реакционной смеси состава 5 при $T_0 = T_{комн.}$ Эксперименты проводили в атмосфере гелия на реакционной смеси, приготовленной с предварительным МА Si+C в ПЦМ «МПП-1» и последующим домешиванием Zr и В в ШВМ. Время экспозиции единичной дифрактограммы составляло 0,25 с. На рисунке 4.4 представлена выборочная последовательность дифрактограмм, снятых при сгорании образца в реальном времени.

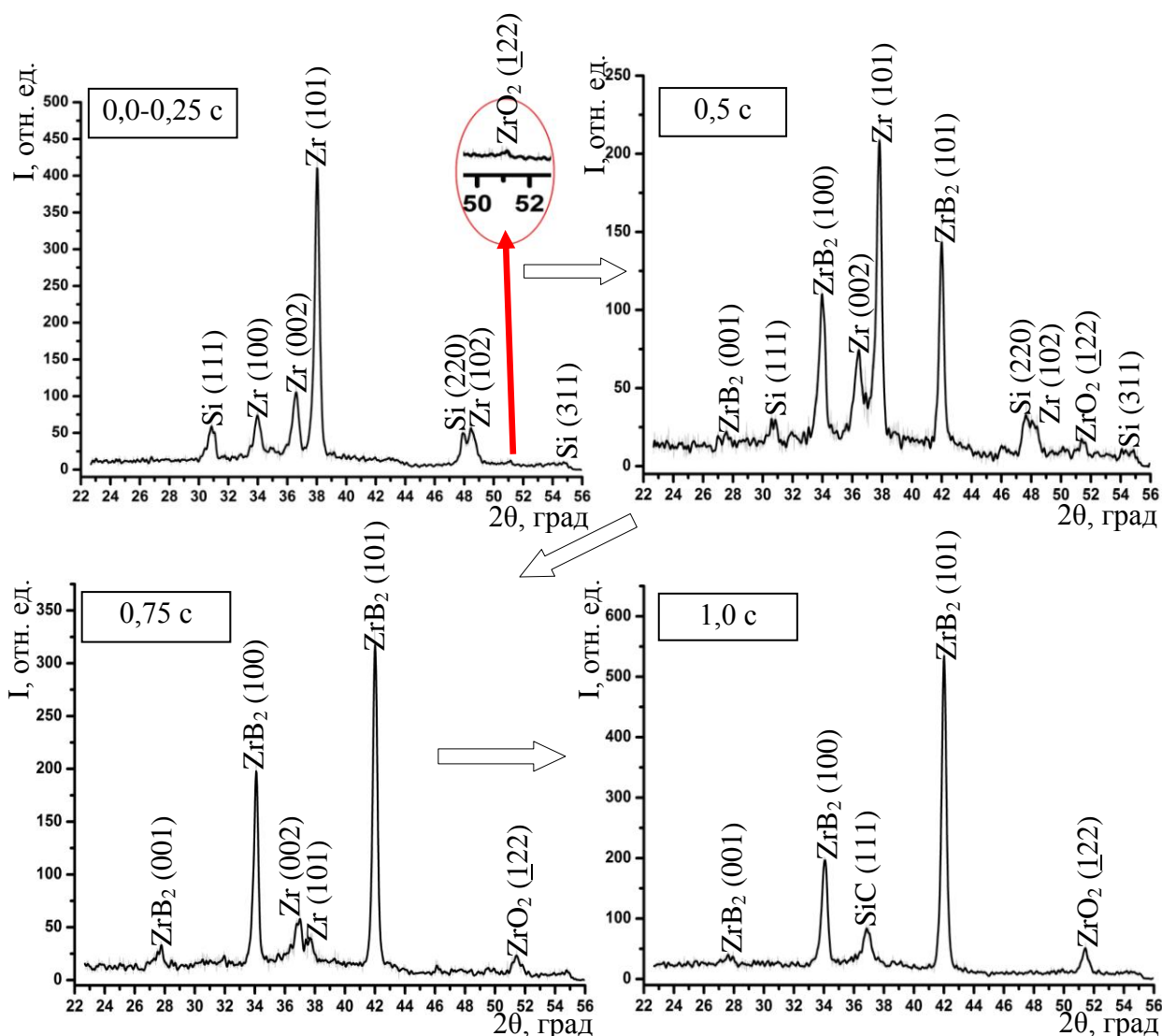


Рисунок 4.4 – Выборочная последовательность дифрактограмм, полученных методом ДРФА при горении реакционной смеси состава 5

Дифрактограммы, полученные до прохождения волны горения при $\tau = 0,0-0,25$ с, включают линии исходных реагентов, а также линию, соответствующую ZrO_2 с низкой интенсивностью, что говорит о его малом содержании в реакционной смеси. После прохождения фронта горения при $\tau = 0,5$ с резко снижается интенсивность линий Zr и Si из-за их частичного расплавления. В это же время на дифрактограмме появляются линии ZrB_2 в направлениях (001), (100) и (101). Дифрактограмма, полученная спустя еще 0,25 с, при $\tau = 0,75$ с, включает в основном линии ZrB_2 , а также пики с низкой интенсивностью, соответствующие оксиду ZrO_2 и чистому Zr . Последнее свидетельствует о неполном расплавлении Zr во фронте горения. Самостоятельные линии карбида SiC появляются на дифрактограмме при $\tau = 1,0$ с, т.е. спустя 0,5 с после образования ZrB_2 . Отсутствие двух максимумов тепловыделения на термограммах волны горения (рисунок 4.2 а) связано с малым временным разрывом между реакциями их образования или его отсутствием. Характерный пик SiC (111) на дифрактограммах, представленных на рисунке 4.4, может перекрываться пиками Zr (002) и (101) до тех пор, пока весь Zr не расплавится, т.е. SiC может образовываться как через малый промежуток времени, так и параллельно с диборидом. Далее с течением времени дифракционная картина качественно не меняется, происходит только увеличение интенсивности дифракционных линий основных фаз. Это позволяет сделать вывод о формировании конечного состава продуктов за промежуток времени, не превышающий 1 с. Присутствие линий ZrO_2 на дифрактограммах во всем интервале времени связано с его наличием в исходном порошке Zr . С течением времени происходит некоторое увеличение интенсивности его линий, что позволяет сделать предположение о возможности дополнительного окисления в процессе горения. Не стоит исключать и того, что ZrO_2 может восстанавливаться до Zr углеродом в зоне дореагирования. Следует отметить, что при переходе от зоны прогрева к зоне дореагирования происходит небольшое смещение дифракционных линий в сторону меньших углов, что обусловлено тепловым эффектом расширения кристаллической решетки. Аналогичный эффект наблюдался при горении смеси состава 2.

Таким образом, сопоставление полученных результатов экспериментальных исследований кинетики горения и стадийности протекания химических реакций позволяет сделать вывод о механизмах горения и формирования кристаллической структуры продуктов в исследуемой системе $Zr-Si-B-C$. Определяющее влияние на реакционную кинетику оказывают процессы, протекающие в жидкой фазе. Кристаллизация первичных зерен ZrB_2 происходит из пересыщенного бором эвтектического расплава $Zr-Si$. Образование карбида кремния также происходит из расплава, но с небольшим временным

отрывом, который составляет не более 0,5 с. SiC может образовываться из расплава как спустя некоторое время после формирования ZrB_2 (не более 0,5 с), так и параллельно с диборидом.

4.4 Исследование состава и микроструктуры керамики, полученной по технологиям силового СВС-компактирования, горячего прессования и искрового плазменного спекания

Компактную керамику состава 5 получали по технологии силового СВС-компактирования [18,19,28]. Также была получена серия образцов составов 5-8 по так называемой «гибридной технологии», заключающейся в сочетании методов СВС (получение порошка конечного состава) и ГП или ИПС (получение из СВС порошка компактных изделий).

На рисунке 4.5 представлена микроструктура компактных СВС-образцов состава 5, полученных с использованием реакционных смесей, приготовленных по различным схемам: смешивание элементных порошков в ШВМ (рисунок 4.5 а); предварительное МА смеси Si+C в ПЦМ «МПП-1» или «Активатор-2S» с последующим домешиванием Zr и В в ШВМ (рисунок 4.5 б, в); смешение в ШВМ элементных порошков Zr и В с порошком SiC марки 54С F800 (рисунок 4.5 г), а также с порошком SiC, полученным МА СВС (рисунок 4.5 д). Вне зависимости от схемы приготовления реакционных смесей структура компактных образцов представлена светло-серыми дисперсными зернами ZrB_2 и темно-серыми зернами SiC различной дисперсности. Однако, размеры этих структурных составляющих и степень гомогенности их распределения различны. В образце, полученном из элементной смеси, приготовленной в ШВМ, SiC в основном представлен крупными ограненными зернами размером порядка 20-40 мкм (рисунок 4.5 а), что соизмеримо с размером частиц исходного порошка Si.

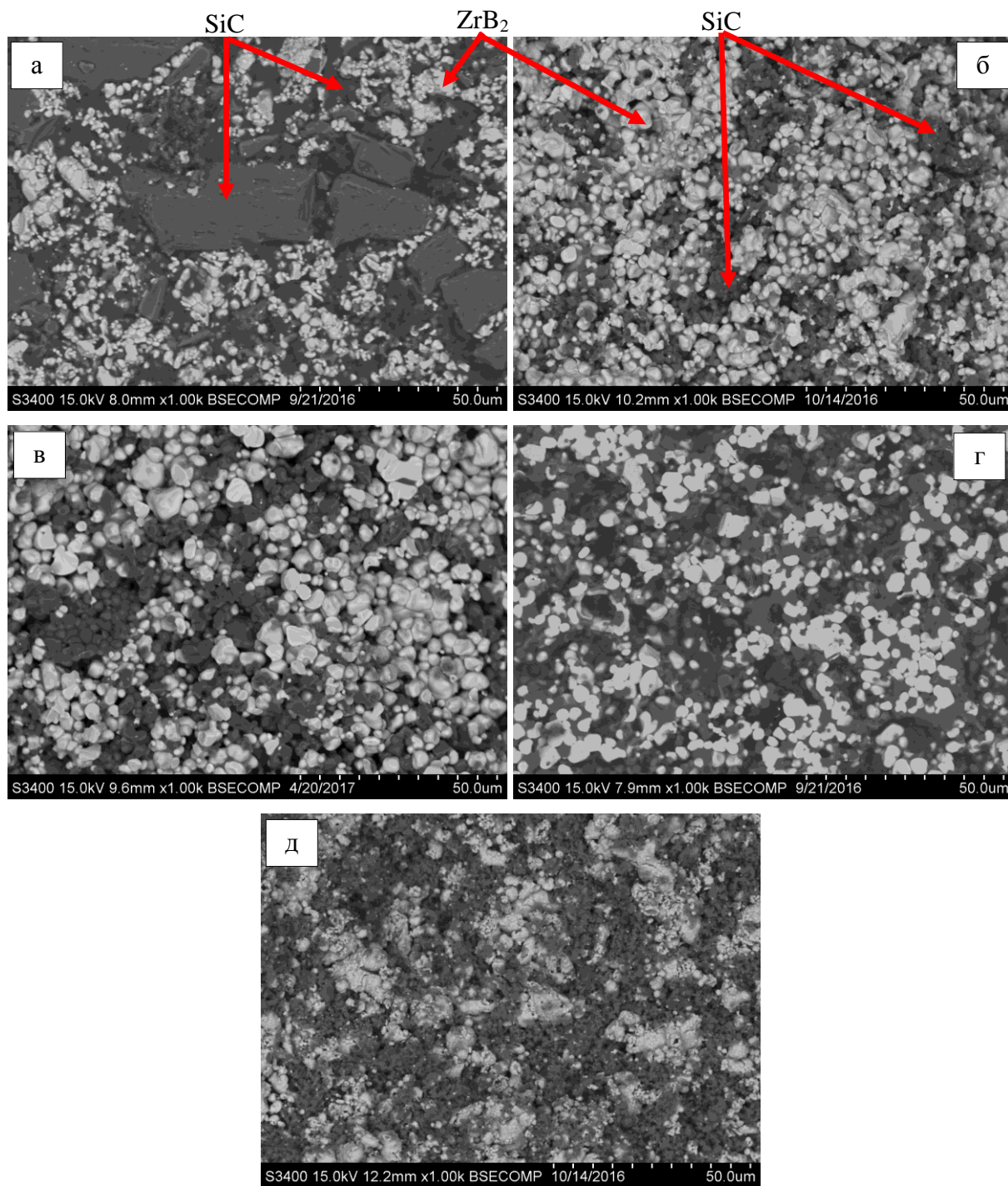


Рисунок 4.5 – Микроструктура компактных СВС-образцов состава 5, полученных из реакционных смесей, приготовленных по различным схемам: смешивание в ШВМ элементарных порошков (а); МА смеси Si+C в ПЦМ «МПП-1» (б) или «Активатор-2S» (в) с последующим домешиванием Zr+2B в ШВМ; смешение в ШВМ порошков Zr, B и SiC марки 54C F800 (г), а также с МА СВС порошком SiC (д)

В случае предварительной МА смеси Si+C (сажа) в ПЦМ «МПП-1» или «Активатор-2S» с последующим домешиванием Zr и B в ШВМ, размеры структурных составляющих в компактных образцах близки (рисунок 4.5 б, в). Структура продуктов

более однородна и представлена дисперсными зёрнами ZrB_2 и SiC размером 1-5 мкм. Эффект от МА $Si+C$ очевиден: структура карбида становится более дисперсной, если сравнивать микроstructures образцов, полученных из смесей с предварительным МА $Si+C$ (рисунок 4.5 б и в) с микроstructureй образца, синтезированного из смеси без предварительного МА (рисунок 4.5 а). Это может быть связано с уменьшением размера исходных частиц кремния. Фотографии микроstructureй компактных образцов, полученных из смесей с введением в качестве исходного компонента порошка SiC , представлены на рисунке 4.5 г, д. Наиболее дисперсной structureй обладает образец, для получения которого был использован МА СВС порошок SiC . Это связано с двумя причинами. Во-первых, SiC является инертным компонентом и не принимает участия в химических реакциях, снижая общее тепловыделение в системе в процессе горения. Второй причиной является его высокая дисперсность – на 70 % он состоит из субмикронных частиц, которые эффективно блокируют реакционную поверхность между компонентами смеси, и тем самым снижают кинетические параметры горения и препятствуют росту зёрен. Средний размер зёрен боридной и карбидной фаз для данного образца не превышает 1-3 мкм.

Фазовый состав компактных СВС-образцов состава 5, полученных из реакционных смесей, приготовленных по различным схемам, представлен в таблице 4.2. Во всех без исключения образцах основными фазами являются ZrB_2 и высокотемпературный кубический $\beta-SiC$, а их количественное содержание довольно близко к расчетному. Исключением является образец, полученный при введении в реакционную смесь порошка SiC марки 54С F800, в его составе SiC представлен низкотемпературной α -модификацией. В других случаях в условиях СВС при относительно высокой U_c и, соответственно, скорости охлаждения, высокотемпературная модификация $\beta-SiC$ не успевает перейти в низкотемпературную ромбоэдрическую $\alpha-SiC$ -модификацию. Такой переход возможен при достаточно медленном охлаждении в температурном интервале 1700-1600 °С [207].

Практически во всех синтезированных образцах присутствует небольшое количество свободного Si на уровне 1-3 %. Вероятно, это связано с выгоранием части углерода из-за чрезвычайно высоких температур, достигаемых в волне горения, а также затратами части углерода на восстановление оксидов, в первую очередь ZrO_2 .

Таблица 4.2. Фазовый состав компактных образцов, синтезированных из реакционных смесей состава 5, полученных с использованием различных схем приготовления шихты

Схема приготовления смеси	Фаза	Массовая доля, %	Период решетки, Å
Смешивание в ШВМ элементных порошков	ZrB ₂	71	a = 3,168 c = 3,529
	β-SiC	27	a = 4,355
	Si	2	a = 5,411
МА смеси Si+C в ПЦМ «МПП-1» с последующим домешиванием Zr+2B в ШВМ	ZrB ₂	78	a = 3,166 c = 3,528
	β-SiC	19	a = 4,353
	Si	3	a = 5,412
МА смеси Si+C в ПЦМ «Активатор-2S» с последующим домешиванием Zr+2B в ШВМ	ZrB ₂	74	a = 3,167 c = 3,528
	β-SiC	24	a = 4,356
	Si	2	a = 5,424
Смешение в ШВМ порошков Zr, B и SiC (54C F800)	ZrB ₂	68	a = 3,167 c = 3,528
	α-SiC	31	a = 3,079 c = 15,110
	Si	1	a = 5,397
Смешение в ШВМ порошков Zr, B и SiC (МА CBC)	ZrB ₂	74	a = 3,167 c = 3,528
	β-SiC	26	a = 4,356

Практически во всех синтезированных образцах присутствует небольшое количество свободного Si на уровне 1-3 %. Вероятно, это связано с выгоранием части углерода из-за чрезвычайно высоких температур, достигаемых в волне горения, а также затратами части углерода на восстановление оксидов, в первую очередь ZrO₂.

Стоит отметить, что ввиду высокой экзотермичности реакций образования ZrB₂, силицидов циркония и карбида кремния, а также достаточно интенсивного их протекания в режиме горения, маловероятно образование таких соединений как B₂O₃, B₄C и других побочных продуктов и, соответственно, мы не учитываем при зашихтовке возможные потери бора.

Присутствие незначительного количества Si среди продуктов горения смеси, полученной смешиванием в ШВМ порошков Zr, B и SiC марки 54C F800, скорее всего связано с наличием примеси кремния в исходном порошке SiC. Отсутствие Si среди

конечных продуктов горения образца, полученного по схеме смешивания в ШВМ порошков Zr, В и МА СВС порошка SiC может быть связано с его окислением до аморфного SiO₂ либо до улетучиваемого субокисла SiO, которые не фиксируются методами РФА и МРСА.

На рисунке 4.6 представлены результаты качественного РФА конечных продуктов на примере дифрактограммы компактного продукта синтеза состава 5, полученного по схеме смешивания в ШВМ элементных порошков Zr, Si, В и С.

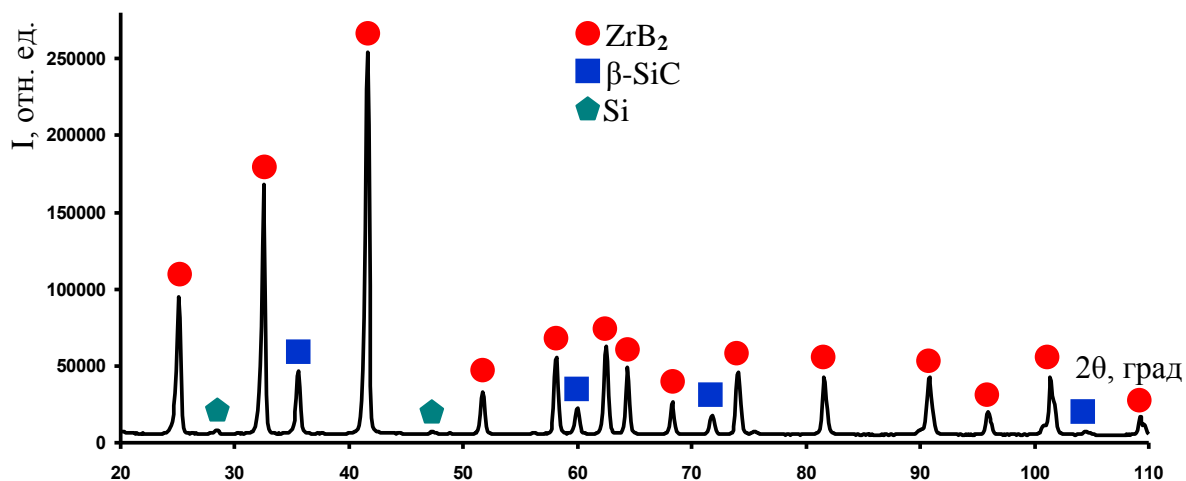


Рисунок 4.6 – Дифрактограмма компактного продукта синтеза состава 5, полученного по схеме смешивания в ШВМ элементных порошков Zr, Si, В и С

Следует отметить, что результаты структурных исследований компактных СВС-образцов боридно-карбидной керамики, полученных с использованием различных схем приготовления реакционных смесей, очень близки. Гомогенное распределение структурных составляющих достигается практически во всех случаях, за исключением образца, синтезированного из элементной смеси, приготовленной в ШВМ.

Компактные образцы составов 6-8 в данной работе по технологии силового СВС-компактирования получены не были ввиду возникающих сложностей с процессом уплотнения горячих продуктов синтеза за счет низкой пластичности SiC. Оптимальной схемой получения компактных низкопористых изделий составов 6-8 может быть применение технологий горячего прессования и искрового плазменного спекания для консолидации предварительно синтезированных порошков, т.е. т.н. «гибридные технологии» СВС+ГП или СВС+ИПС.

По технологии СВС без приложения давления прессования была получена серия пористых спеков составов 6-7, которые подвергались размолу в ШВМ, а полученный

порошковый полуфабрикат подвергался рассеву с целью выявления фракции размером <45 мкм. Все реакционные смеси были получены по схеме смешивания МА смеси Si+C в ПЦМ «МПП-1» с последующим домешиванием Zr+2B в ШВМ. Консолидация керамики проводилась методами ГП и ИПС. Для получения компактных образцов состава 8 порошок MoSi₂ вводился в количестве 5 % в готовый керамический СВС порошок состава 5 (ZrB₂ + 25 % SiC, полученный по схеме смешивания МА смеси Si+C в ПЦМ «МПП-1» с последующим домешиванием Zr+2B в ШВМ) в ШВМ, и далее полученная смесь аналогично подвергалась консолидации.

В таблице 4.3 приведен фазовый состав СВС-порошков составов 5-7, из которых методами ГП и ИПС были получены компактные образцы. Основными фазами являются ZrB₂ и высокотемпературная кубическая модификация β -SiC.

Таблица 4.3. Фаовый состав СВС-порошков составов 5-7

Состав	ZrB ₂		β -SiC		Si	
	Масс. %	Период решетки, Å	Масс. %	Период решетки, Å	Масс. %	Период решетки, Å
5	70	a = 3,167 c = 3,528	28	a = 4,355	2	a = 5,416
6	45	a = 3,166 c = 3,527	53	a = 4,356	2	a = 5,412
7	24	a = 3,167 c = 3,529	74	a = 4,356	2	a = 5,413

Микроструктура СВС порошка на примере состава 5 представлена на рисунке 4.7 и состоит из отдельных частиц ZrB₂ и SiC округлой и полиэдрической формы, гомогенно распределенных между собой. При этом их размеры соизмеримы и варьируются в пределах 1-10 мкм.

На рисунке 4.8 представлены микроструктуры компактных СВС+ГП и СВС+ИПС образцов составов 5-8. Микроструктура образцов представлена дисперсными темно-серыми округлыми зернами SiC, распределенными среди светлых ограненных зерен ZrB₂. При этом структурные составляющие, как правило, агломерируются. Структура образцов плотная и однородная. Образцы состава 8 (с добавкой MoSi₂) обладают более мелкодисперсной структурой по причине того, что в процессе ГП или ИПС добавка MoSi₂ образует по границам зерен диборида циркония межкристаллитную фазу, что способствует упорядочиванию и повышению плотности упаковки зерен [73], а также

препятствующую их агломерации. Данные СЭМ и МРСА хорошо коррелируют с данными полуколичественного РФА СВС порошков.

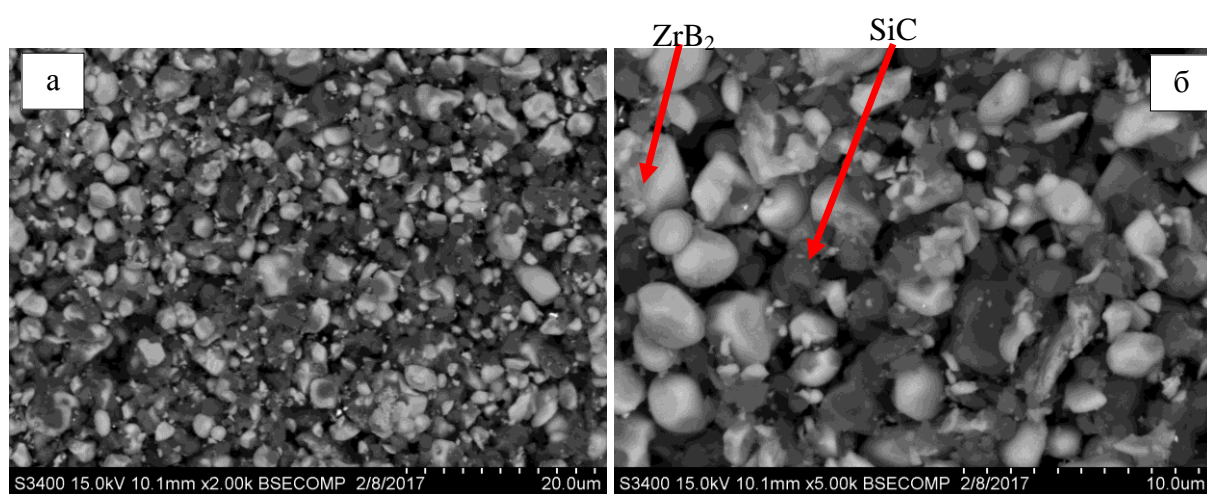
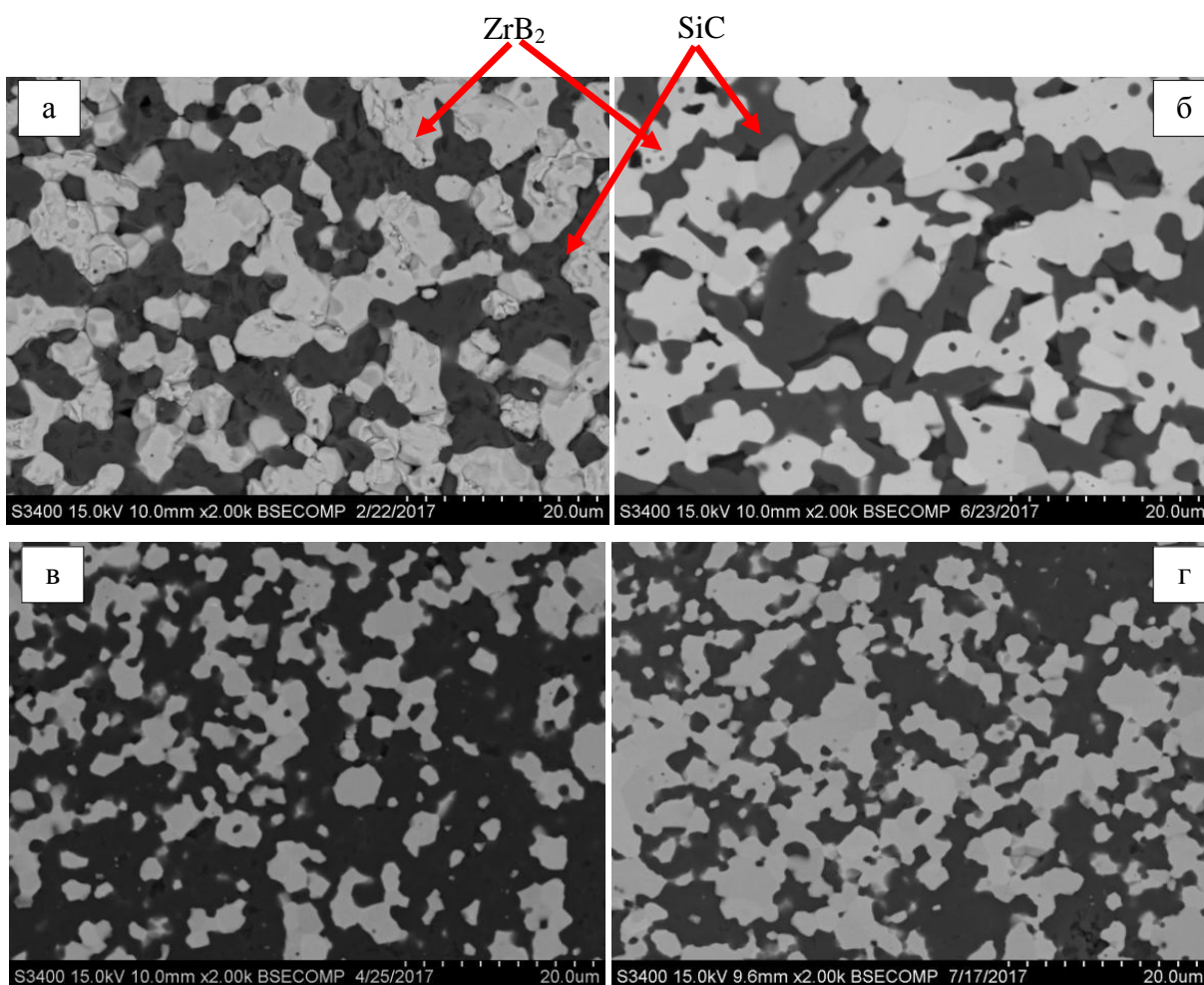


Рисунок 4.7 – Микроструктура СВС-порошка состава 5 при различных увеличениях: $\times 2000$ (а) и $\times 5000$ (б)



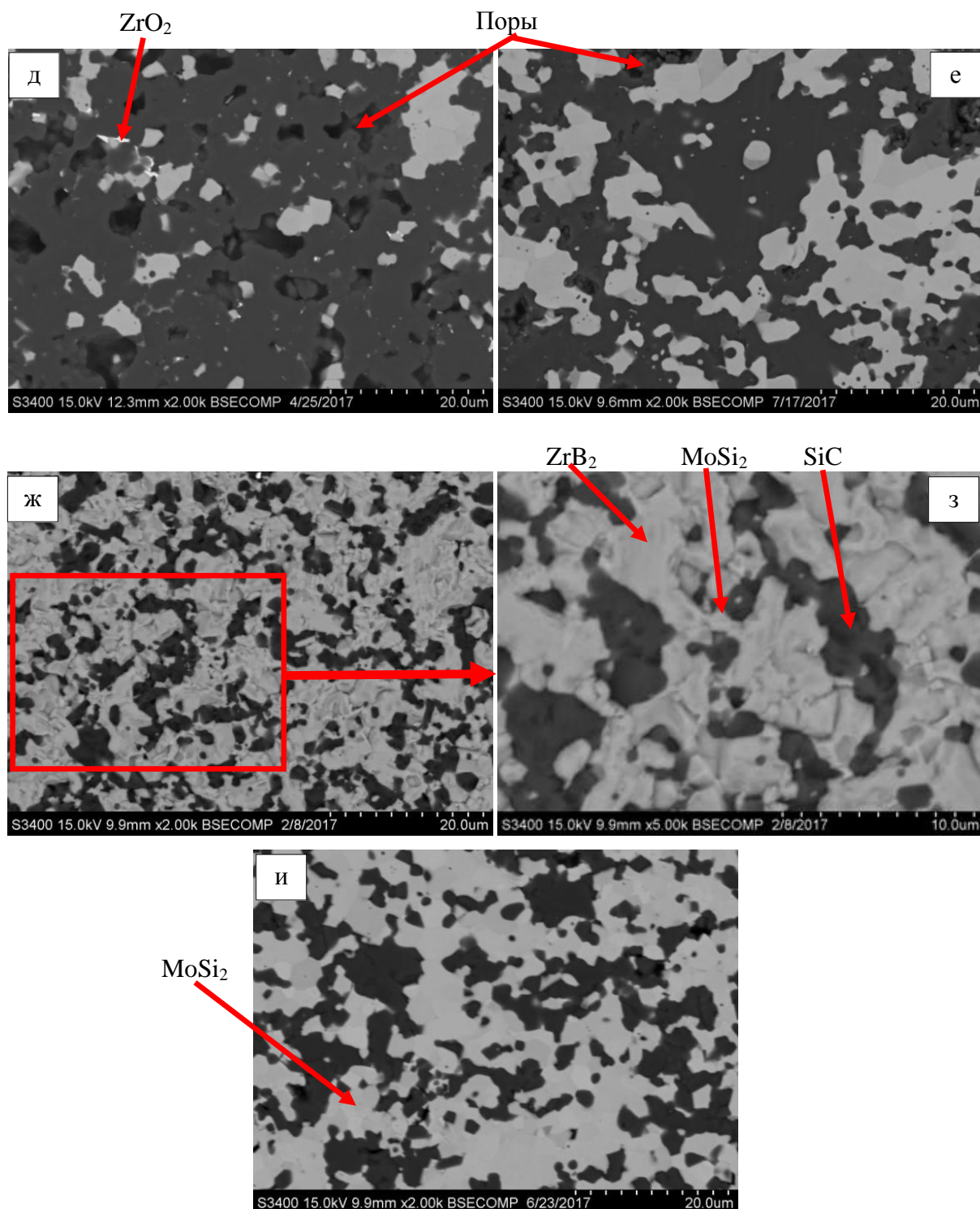


Рисунок 4.8 – Микроструктура компактных СВС+ГП и СВС+ИПС образцов составов 5 (а – ГП, б – ИПС); 6 (в – ГП, г – ИПС); 7 (д – ГП, е – ИПС) и 8 (ж, з – ГП, и – ИПС)

На микрофотографии образцов состава 5 (рисунок 4.8 а, б) структура представлена темно-серыми зернами SiC размером 10-20 мкм, достаточно равномерно распределенными среди светлых ограненных зерен ZrB_2 также размером порядка 10-20 мкм. Структура спеченных образцов несколько отличается от структуры СВС образцов того же состава (рисунок 4.5 б): диборид и карбид, как правило, представлены

агломерированными, а не отдельными зернами. Структура образцов состава 6 (рисунок 4.8 в, г) аналогично представлена темно-серыми агломератами SiC и светлыми зернами ZrB₂. Средний размер агломератов карбида при этом составляет примерно 20 мкм, а диборида порядка 10 мкм. Структура образцов состава 7 (рисунок 4.8 д, е) представлена агломерированными до состояния матрицы зернами карбида и равномерно распределенными зернами диборида размером 5-10 мкм. Образцы данного состава не настолько плотные, в их структуре наблюдаются поры размером 1-10 мкм, а также зерна ZrO₂, сосредоточенные преимущественно в порах или по границам зерен диборида. Это связано с большим количеством низкопластичного SiC в структуре, уплотнение которого в процессе ГП или ИПС протекает менее интенсивно. На микрофотографии образца состава 8 (рисунок 4.8 ж-и) структура представлена агломератами мелких темно-серых округлых зерен SiC размером 1-5 мкм, достаточно равномерно распределенными среди светлых ограненных агломератов зерен ZrB₂ размером порядка 1-10 мкм. Мелкие зерна MoSi₂ размером не более 5 мкм сосредоточены в основном по границам зерен и агломератов ZrB₂.

В результате консолидации СВС порошков методами ГП и ИПС была получена серия компактных образцов, обладающих однородной мелкозернистой структурой. Стоит обратить внимание на то, что с увеличением содержания SiC в образцах микроструктура диборида более мелкозернистая. Вероятно, это связано со снижением экзотермичности исходных реакционных смесей и, соответственно, более низкой скоростью остывания образцов: зерна диборида не успевают кооперироваться в крупные агломераты.

4.5 Физические и теплофизические свойства керамики

В таблице 4.4 представлены некоторые физические свойства (остаточная пористость $P_{ост}$ и твердость по Виккерсу HV) компактной СВС керамики состава 5, полученной с использованием различных схем приготовления реакционных смесей.

Сопоставление результатов структурных исследований с результатами измерений физических свойств позволяет сделать вывод о том, что применение двухстадийной схемы приготовления реакционных смесей (схемы 2 и 3, см. таблицу 4.4) позволяет добиться высокой структурной однородности продуктов синтеза, низкой остаточной пористости и высокой твердости. Образцы, синтезированные из смесей, приготовленных по двухстадийной схеме, обладают наиболее низкой $P_{ост}$ – 1,5 %, и высокими значениями HV – 23,0-24,3 ГПа. Твердость образца, полученного с использованием МА СВС порошка

SiC, несмотря на мелкозернистую структуру, на 20 % ниже и составляет 19,5 ГПа, что связано с его высокой остаточной пористостью – 8,7 %.

Таблица 4.4. Физические свойства компактных СВС-образцов состава 5

Схема приготовления смеси	$P_{ост}$, %	HV , ГПа
1: Смешивание в ШВМ элементных порошков	5,3	21,5
2: МА смеси Si+C в ПЦМ «МПП-1» с последующим домешиванием Zr+2B в ШВМ	1,5	24,3
3: МА смеси Si+C в ПЦМ «Активатор-2S» с последующим домешиванием Zr+2B в ШВМ	1,5	23,0
4: Смешение в ШВМ порошков Zr, B и SiC (54C F800)	3,2	23,0
5: Смешение в ШВМ порошков Zr, B и SiC (МА СВС)	8,7	19,5

В таблице 4.5 приведены физические свойства компактной керамики составов 5-8, полученной по «гибридным технологиям» (СВС + ГП и СВС + ИПС). Также для сравнения приведены свойства СВС-образца состава 5, полученного по двухстадийной схеме приготовления реакционных смесей 2 и синтезом смеси МА Si+C в МПП-1 с последующим домешиванием Zr и B в ШВМ ввиду его наиболее высокой твердости и низкой остаточной пористости среди СВС-образцов 5-го состава. В таблицу добавлены значения модуля упругости (E), а также способности упруго сопротивляться пластической деформации – значения упругого восстановления (W).

Таблица 4.5. Физические свойства компактной керамики составов 5-8

Состав	Метод получения	$\rho_{гидр}$, г/см ³	$P_{ост}$, %	HV , ГПа	E , ГПа	W , %
5	СВС-компактирование	4,5	1,5	23,5	318 ± 21	36
	СВС + ГП	4,5	1,3	25,0	476 ± 23	43
	СВС + ИПС	4,5	1,5	21,2	418 ± 22	41
6	СВС + ГП	4,6	3,7	19,5	459 ± 31	52
	СВС + ИПС	4,2	4,0	19,7	437 ± 29	50
7	СВС + ГП	4,9	4,4	16,7	405 ± 24	58
	СВС + ИПС	4,7	2,0	17,1	398 ± 21	56
8	СВС + ГП	5,3	1,3	25,0	428 ± 26	41
	СВС + ИПС	4,7	1,5	24,3	437 ± 22	42

С увеличением содержания карбидной фазы увеличивается остаточная пористость образцов $P_{ост}$. Вероятно, это связано с низкой пластичностью SiC: в процессе спекания образцы уплотняются хуже. Также снижаются значения твердости HV , которая в данном

случае зависит от значений $P_{ост}$. Тем не менее, заметна тенденция увеличения W . Если сравнивать свойства ГП и ИПС образцов одного состава, можно сделать вывод, что выбранные технологии консолидации СВС порошков позволяют получать качественные компактные изделия с высокими свойствами, при этом разницы в значениях $P_{ост}$, HV , E и W практически нет: для каждого из свойств она колеблется в пределах погрешности измерений. Это также свидетельствует об оптимальности выбранных режимов проведения процессов ГП и ИПС для данной системы. Образцы с добавкой $MoSi_2$ обладают минимальной пористостью и максимальной твердостью за счет более мелкозернистой структуры (рисунок 4.8 ж-и) и, следовательно, более плотной упаковки частиц в процессе спекания [73].

Значения теплофизических характеристик (температуропроводности a , удельной теплоемкости c_p и теплопроводности λ) СВС-керамики составов 5-8 при $T = 298$ К приведены в таблице 4.6. Измерения проводили на СВС порошках и компактных СВС + ГП образцах. Удельную теплоемкость c_p рассчитывали исходя из табличных значений теплоемкости отдельных фаз: для ZrB_2 – 422 Дж/(кг×К) [208,209]; для SiC – 668 Дж/(кг×К) [208,210]; для $MoSi_2$ – 416 Дж/(кг×К) [209,211]. Для расчета теплопроводности использовали значения истинной плотности материала, измеренные методом гелиевой пикнометрии. Также в таблице 4.6 приведены значения ТКЛР α керамики для температурных интервалов 473-573 К (200-300 °С) и 1173-1273 К (900-1000 °С).

Таблица 4.6. Теплофизические характеристики компактной керамики составов 5-8

Состав	Температуропроводность a , м ² /с	Удельная теплоемкость c_p , Дж/(кг×К)	Теплопроводность λ , Вт/(м×К)	ТКЛР α , × 10 ⁻⁶ К ⁻¹	
				473-573 К (200-300 °С)	1173-1273 К (900-1000 °С)
5	$24,3 \times 10^{-6}$	465	54,9	6,3	7,1
6	$36,9 \times 10^{-6}$	518	86,0	4,7	6,0
7	$40,8 \times 10^{-6}$	581	113,9	4,5	5,3
8	$24,2 \times 10^{-6}$	461	55,3	5,4	7,6

Компактная керамика ZrB_2 - SiC -($MoSi_2$) обладает высокими теплофизическими характеристиками, в том числе высокой теплопроводностью, растущей с увеличением содержания SiC и сравнимой с теплопроводностью ряда металлических материалов, что должно способствовать быстрому отводу тепла из зоны контакта с высокоэнтальпийным

потоком окислительного газа, а также значениями ТКЛР, позволяющими выдерживать высокие термические напряжения и нагрузки.

Для высокотемпературной УВТК-керамики на основе боридов и силицидов циркония, применяемой в РКТ и авиации, высокие значения теплопроводности при температурах свыше 2000-2500 °С крайне важны. Появляется возможность отводить тепло от перегретых кромок и краев деталей и поверхностей при воздействии высокоскоростных газовых потоков в атмосфере, продлевая срок службы и увеличивая работоспособность.

Полученная компактная керамика $ZrB_2-SiC-(MoSi_2)$ характеризуется высоким комплексом физических, механических и теплофизических свойств при относительно невысокой плотности, и может быть использована в качестве конструкционного материала для изготовления различных теплонагруженных узлов при создании гиперзвуковых летательных аппаратов и ракетно-космической техники, в том числе и по «гибридным технологиям». Перспективным направлением применения такой керамики является изготовление различного рода распыляемых материалов (мишеней-катодов, электродов и др.) для осаждения ультравысокотемпературных защитных покрытий методами электроискрового и ионно-плазменного нанесения.

ГЛАВА 5. ОСОБЕННОСТИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ДИБОРИДА, СИЛИЦИДОВ ЦИРКОНИЯ И КАРБИДА КРЕМНИЯ

5.1 Высокотемпературное окисление керамики $\text{ZrB}_2\text{-ZrSi-ZrSi}_2$

В работе была проведена серия испытаний на жаростойкость компактных образцов керамики $\text{ZrB}_2\text{-ZrSi-ZrSi}_2$ составов 1-4 (образцы состава 4 с $X = 20\%$) на воздухе при температуре 1200°C в течение 30 часов изотермической выдержки. Оценку стойкости к окислению проводили гравиметрическим методом. В течение первого часа испытаний образцы взвешивали каждые 15 минут, в следующие 5 часов через каждый час, а после 5 часов испытаний через каждые 5 часов. После 0,5 и 30 часов испытаний отбирали по одному образцу для проведения структурных исследований поверхностных окисленных слоев и изломов методами СЭМ, МРСА и РФА.

На рисунке 5.1 в виде зависимостей удельного привеса на единицу площади поверхности образца от времени выдержки представлены кинетические кривые окисления. Наиболее интенсивный прирост массы у образцов всех четырех составов наблюдается в течение первых 15 минут окисления (рисунок 5.1 а, б). На поверхности образцов в зависимости от состава происходит формирование оксидных пленок $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ по следующим возможным химическим реакциям [92,93]:



Кроме того, в некоторых случаях при данной температуре возможно формирование пленки силиката ZrSiO_4 ($\Delta G = -8,8$ кДж/моль при 1200°C) по следующей реакции [212]:



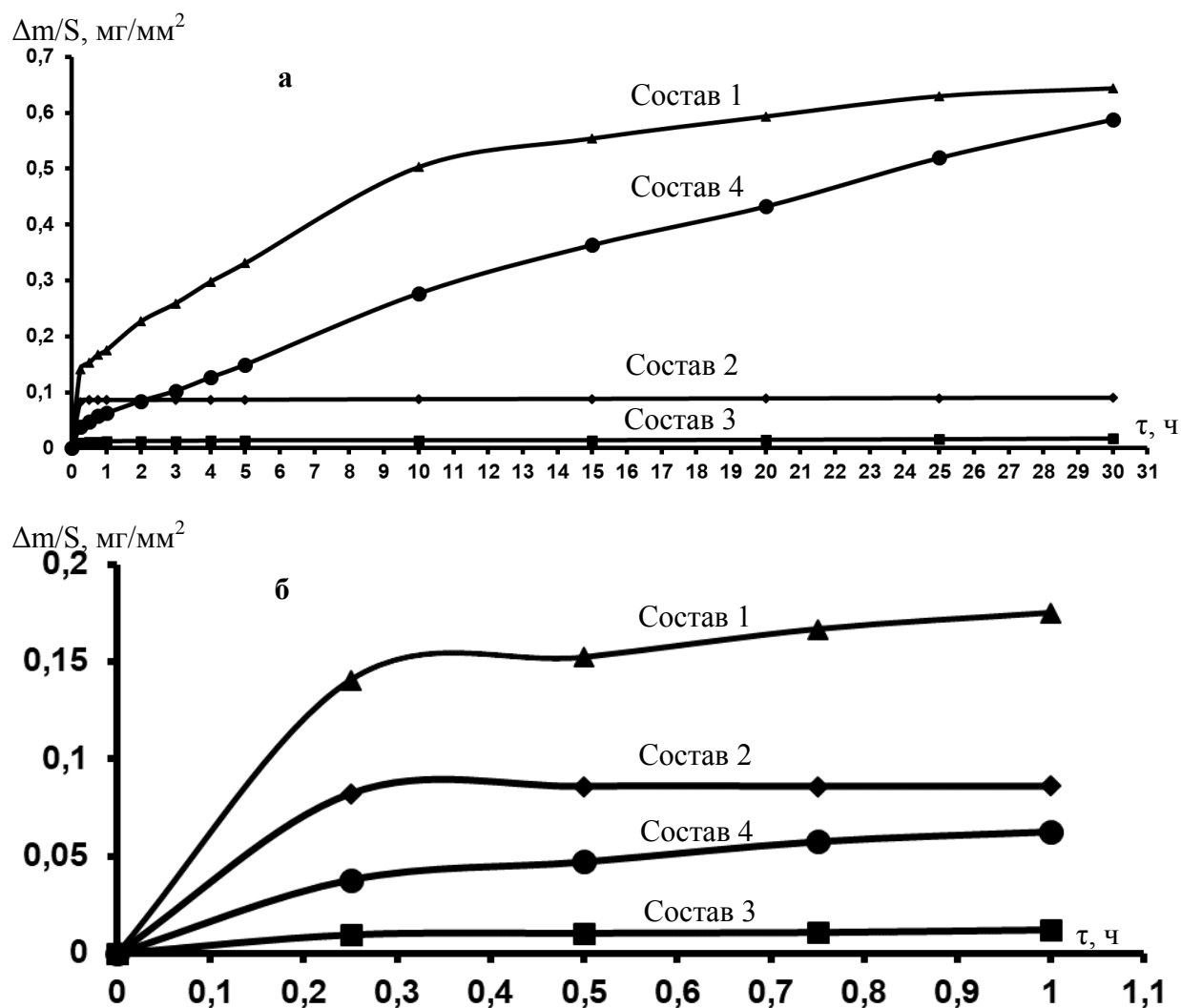


Рисунок 5.1 – Кинетические кривые окисления образцов СВС-керамики составов 1-4 при температуре 1200 °С в течение 30 часов (а) и первого часа (б) испытаний

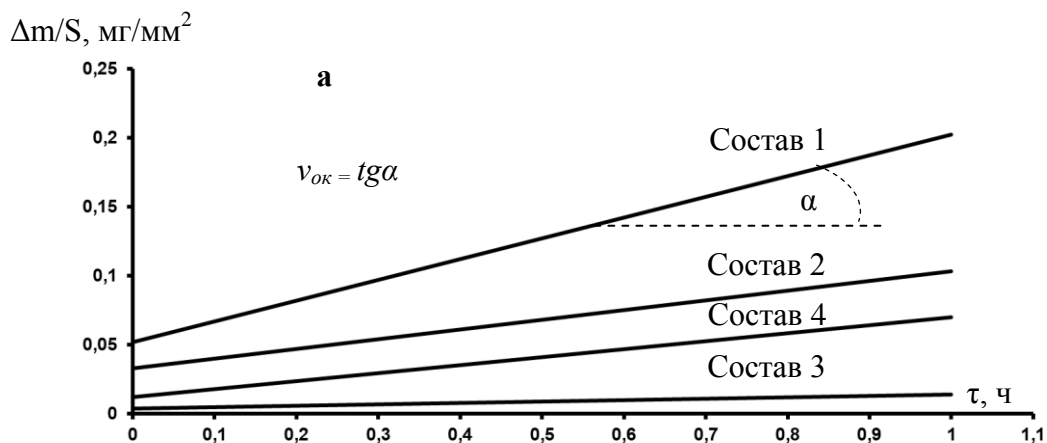
Пленка ZrSiO_4 способна залечивать трещины в боросиликатной окалине $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ и препятствовать диффузии кислорода вглубь материала образцов [212]. В интервале температур 1200-1500 °С также возможна обратная реакция разложения силиката ZrSiO_4 на SiO_2 и ZrO_2 [213] ($\Delta G = -8,8 \text{ кДж/моль}$ при 1200 °С). В случае образцов составов 2 и 3 прирост массы практически отсутствует уже после 1-го часа испытаний, т.к. оксидные слои препятствуют проникновению кислорода и улетучиванию оксида B_2O_2 [92,93] даже при длительных выдержках (рисунок 5.1 а).

Наиболее интенсивный прирост массы наблюдается у состава 1 (рисунок 5.1). Это связано с отсутствием в его структуре кремния, который способствует формированию оксида SiO_2 [77,78,91-93]. Также в образцах состава 1 возможно глубинное окисление. Это связано не только с остаточной пористостью, но и с несплошностью оксидных пленок $\text{ZrO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ вследствие различия коэффициентов термического расширения и улетучивания

B_2O_3 [77,78,91-93]. В случае образцов составов 2-4 кремний и силициды способствуют формированию боросиликатной окалины $SiO_2-ZrO_2-B_2O_3-(Al_2O_3)$ препятствует проникновению кислорода вглубь материала. Несмотря на некоторую потерю массы по причине испарения оксида бора B_2O_3 , привес образца состава 1 наблюдается на протяжении всех 30 часов испытаний за счет увеличения толщины оксидных слоев.

Прирост массы образцов состава 4 в первый час испытаний менее интенсивный, чем для составов 2 и 3. Скорее всего это связано с быстрым формированием на поверхности образцов тонкой диффузионно-барьерной пленки из Al_2O_3 . Спустя 2 часа испытаний в данной пленке появляются трещины и разрывы вследствие улетучивания оксида бора и разности ТЛКР. Ее защитные свойства ухудшаются: кислород начинает проникать вглубь материала образца, окисляя приповерхностные участки. Количество кремния и кремнийсодержащих фаз в структуре образцов состава 4 существенно ниже, чем в структуре образцов состава 2 и 3 (см. таблицы 3.3 и 3.4), поэтому после частичного разрушения алюмооксидной пленки спустя примерно 2 часа испытаний прирост массы у образцов состава 4 значительно интенсифицируется. Сформировавшаяся пленка SiO_2 недостаточно плотная и толстая в сравнении с таковой для образцов составов 2 и 3, в структуре которых больше кремнийсодержащих фаз (таблицы 3.3 и 3.4) и, соответственно, слои SiO_2 на окисленных поверхностях данных образцов значительно толще и плотнее.

На рисунке 5.2 представлены линейные зависимости удельного привеса образцов на единицу площади поверхности от времени выдержки (спрямление кривых окисления), по которым были рассчитаны скорости окисления $v_{ок}$ компактной керамики. $v_{ок}$ определялись графически по $tg\alpha$ представленных прямых для двух периодов испытаний: в течение первого часа и в течение последующего времени (от 1 до 30 часов).



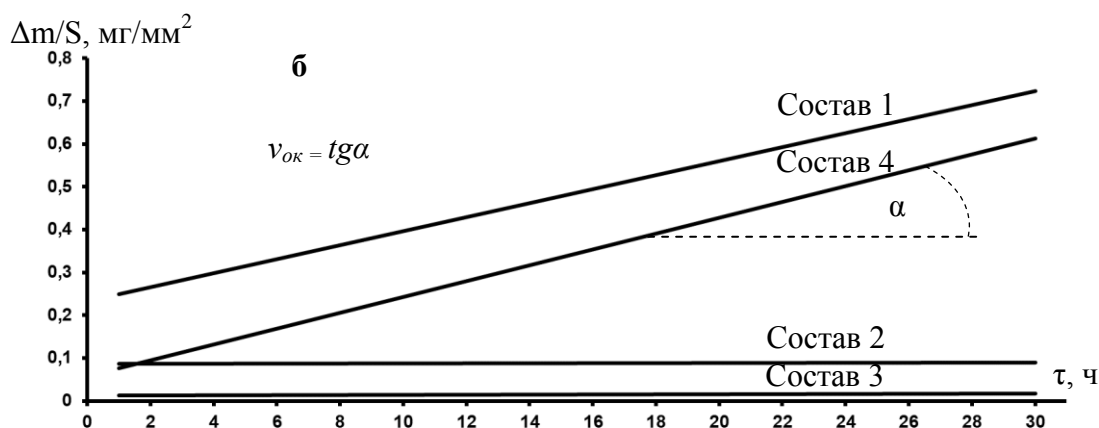


Рисунок 5.2 – Прямые окисления компактных СВС-образцов составов 1-4 при температуре 1200 °С для расчета скорости окисления $v_{ок}$: в течение первого часа испытаний (а); в период 1-30 часов испытаний (б)

В таблице 5.1 представлены значения $v_{ок}$ для двух периодов испытаний: в течение первого часа и в течение последующего времени. $v_{ок}$ для всех составов выше на первом участке (рисунок 5.2 а), т.е. в течение первого часа испытаний ввиду интенсивного формирования оксидных слоев. Далее $v_{ок}$ значительно снижаются (рисунок 5.2 б), интенсивность окисления падает за счет уменьшения коэффициента диффузии кислорода через оксидный слой, что особенно заметно по значениям скоростей окисления составов 2 и 3. При этом образцам состава 3 характерна самая низкая $v_{ок}$. Вероятно, это связано с отсутствием свободного кремния в их структуре: связанный в $ZrSi_2$ кремний окисляется исключительно на поверхности образцов в отличие от участков свободного кремния, которые могут окисляться на большую глубину при доступе кислорода. Скорости окисления образцов состава 1 имеют наиболее высокие значения в течение первого часа испытаний ввиду отсутствия эффективных диффузионно-барьерных пленок SiO_2 и $ZrSiO_4$. Тем не менее, $v_{ок}$ этих образцов после 1 часа испытаний снижается примерно на порядок. $v_{ок}$ образцов состава 4 на первом участке имеет одно из самых низких значений ввиду присутствия Al_2O_3 . Далее $v_{ок}$, несмотря на 3-кратное снижение, у образцов состава 4 имеет самое высокое значение.

На рисунке 5.3 представлена микроструктура образцов состава 1 после 30 минут (рисунок 5.3 а) и 30 часов (рисунок 5.3 б) испытаний на жаростойкость. Более крупные округлые зерна ZrB_2 в структуре образцов состава 1 окисляются менее интенсивно, а глубинное окисление незначительно. Кислород и оксиды сосредоточены в поверхностном слое толщиной 50-60 мкм. Темные области представляют собой фазу B_2O_3 . В образцах этого состава с увеличением времени выдержки от 30 мин до 30 ч концентрация

кислорода в поверхностном слое увеличивается ввиду отсутствия сплошной пленки SiO_2 . По результатам РФА единственной фазой на поверхности окисленных образцов является ZrO_2 .

Таблица 5.1. Значения скоростей окисления $v_{ок}$ синтезированной компактной керамики составов 1-4 после испытаний на жаростойкость

Состав	$v_{ок}$ в течение 1 часа испытаний, $\text{мг/мм}^2 \times \text{ч}$	$v_{ок}$ в течение 1-30 часов испытаний, $\text{мг/мм}^2 \times \text{ч}$
1	0,1505	0,0164
2	0,0702	0,0001
3	0,0102	0,0001
4	0,0578	0,0185

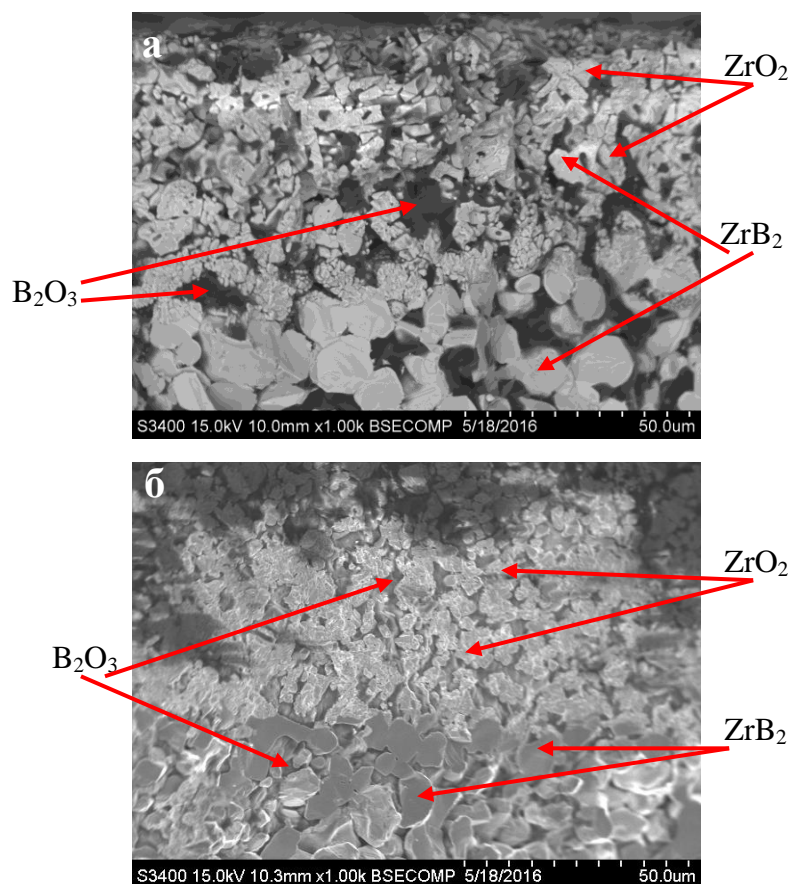


Рисунок 5.3 – Микроструктура поверхностных слоев образцов состава 1 после испытаний на жаростойкость в течение 30 минут (а) и 30 часов (б)

На рисунке 5.4 показана микроструктура образцов состава 2 после 30 минут (рисунок 5.4 а) и 30 часов (рисунок 5.4 б) испытаний на жаростойкость. Некоторым участкам поверхности характерно глубинное окисление. Первоначально окисляется

несвязанный Si. «Незакрытый» Si может окисляться по значительной глубине образца в участках, куда постоянно проникает кислород и где он не перекрыт фазами ZrB_2 и $ZrSi_2$. Поэтому точно определить общую толщину приповерхностного окисленного слоя в образцах затруднительно. Связанный в $ZrSi_2$ Si окисляется исключительно на поверхности образцов. В некоторых участках замечен неокисленный свободный Si, доступ кислорода к которому мог быть ограничен диборидом и дисилицидом (серые области, «окруженные» кольцами из частиц ZrB_2 или $ZrSi_2$). По данным РФА образцов количество неокисленного Si составляет 9 и 6 %, соответственно (таблица 5.2).

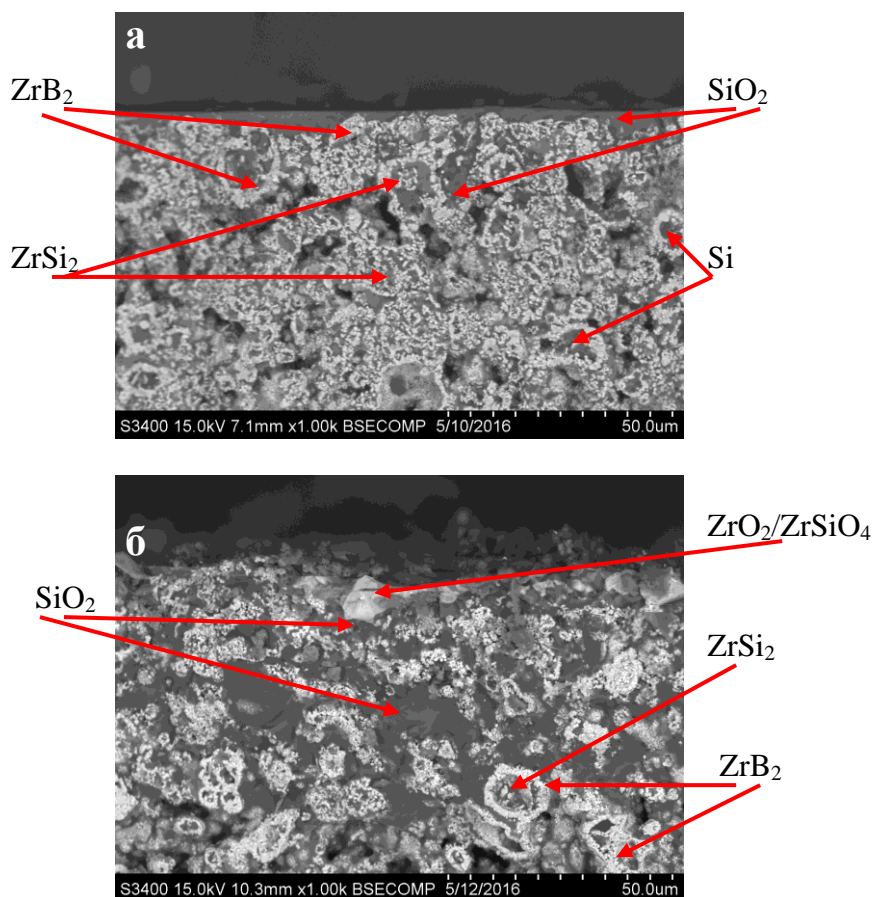


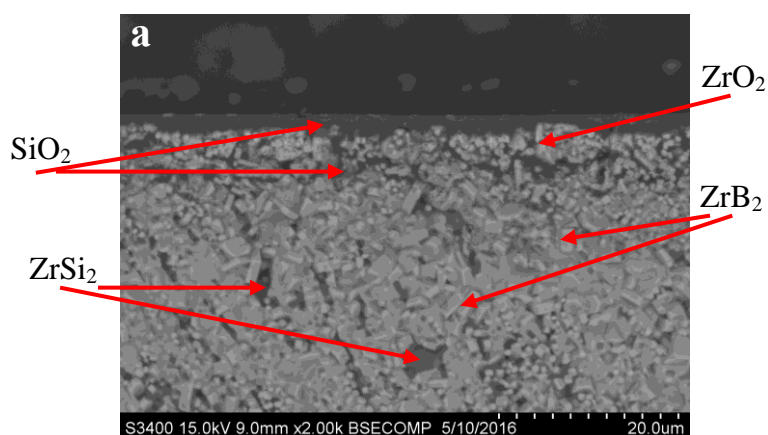
Рисунок 5.4 – Микроструктура поверхностных слоев окисленного образца состава 2 после испытаний на жаростойкость в течение 30 минут (а) и 30 часов (б)

Также по данным РФА в структуре окисленных слоев после 30 мин и 30 часов присутствует силикат $ZrSiO_4$ в количестве 8 и 17 % соответственно. Определить локальность этой фазы затруднительно, т.к. данный оксид визуальнo и по данным МРСА можно спутать со смесью оксидов ZrO_2 и SiO_2 ввиду широкой области возбуждения детектора микроскопа.

Таблица 5.2. Результаты РФА поверхности компактных продуктов синтеза состава 2 после испытаний на жаростойкость в течение 30 минут и 30 часов

Выдержка	Фаза	Масс. %	Период решетки, Å
30 минут	ZrO ₂	4	–
	ZrB ₂	60	a = 3,168 c = 3,529
	ZrSiO ₄	8	–
	Si	9	a = 5,419
	SiO ₂	19	a = 5,007 c = 6,966
30 часов	ZrO ₂	3	–
	ZrB ₂	44	a = 3,169 c = 3,528
	ZrSiO ₄	17	a = 6,600 c = 5,978
	Si	6	a = 5,419
	SiO ₂	30	a = 5,014 c = 6,906

Образцам состава 3 после испытаний (рисунок 5.5) ввиду отсутствия свободного Si в составе и низкой пористости не характерно глубинное окисление. В первую очередь окисляется ZrSi₂ с образованием последовательно расположенных слоев из SiO₂ (толщина 2,5-4 мкм) и ZrO₂ (толщина 4-5 мкм). Si, связанный в дисилицид, окисляется исключительно на поверхности. Неокисленные участки приповерхностных слоев представлены ограниченными зернами ZrB₂, распределенными в матрице ZrSi₂. Аналогично образцам состава 2 на поверхности образцов состава 3 (таблица 5.3) присутствует ZrSiO₄ в количестве 13 и 22 %, соответственно. Определить локальность этой фазы также затруднительно.



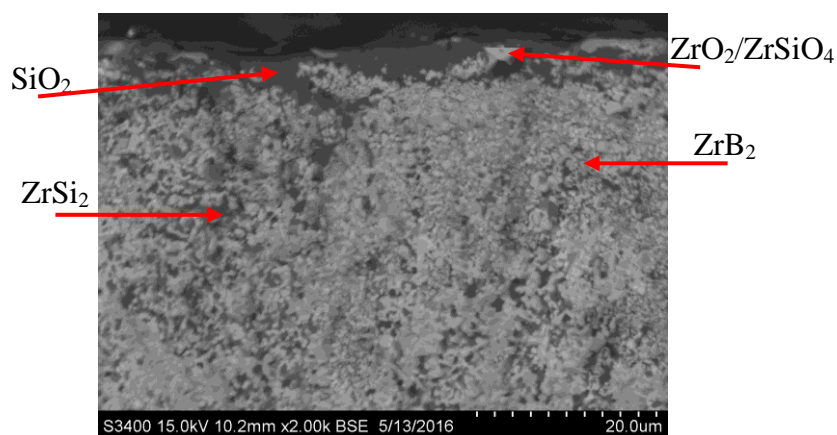


Рисунок 5.5 – Микроструктура поверхностных слоев окисленных образцов состава 3 после испытаний на жаростойкость в течение 30 минут (а) и 30 часов (б)

Таблица 5.3. Результаты РФА поверхности компактных продуктов синтеза состава 3 после испытаний на жаростойкость в течение 30 минут и 30 часов

Выдержка	Фаза	Масс. %	Период решетки, Å
30 минут	ZrO ₂	59	a = 5,149 b = 5,196 c = 5,320 β = 99,153
	ZrB ₂	19	a = 3,170 c = 3,530
	ZrSiO ₄	13	a = 6,597 c = 6,015
	SiO ₂	9	a = 7,459 c = 8,510
30 часов	ZrO ₂	23	a = 5,152 b = 5,189 c = 5,319 β = 98,865
	ZrB ₂	32	a = 3,169 c = 3,529
	ZrSiO ₄	22	a = 6,600 c = 5,987
	SiO ₂	23	a = 5,023 c = 6,900

На рисунке 5.6 изображена микроструктура образцов состава 4 после испытаний на жаростойкость в течение 30 минут (рисунок 5.6 а) и 30 часов (рисунок 5.6 б). Образцам не характерно глубинное окисление. Алюминий окисляется на поверхности, т.к. обладает

наибольшим сродством к кислороду. Под слоем из оксида алюминия формируются последовательно расположенные слои из SiO_2 и ZrO_2 . Нижний окисленный слой представлен ZrSiO_4 . Неокисленные участки образца представлены ограниченными зернами ZrB_2 и фазой ZrSi . Общая толщина окисленного слоя составляет порядка 50-60 мкм и с течением времени увеличивается незначительно и при этом обедняется по Al_2O_3 за счет разрывов пленки. По результатам РФА единственной фазой на поверхности окисленных образцов является Al_2O_3 .

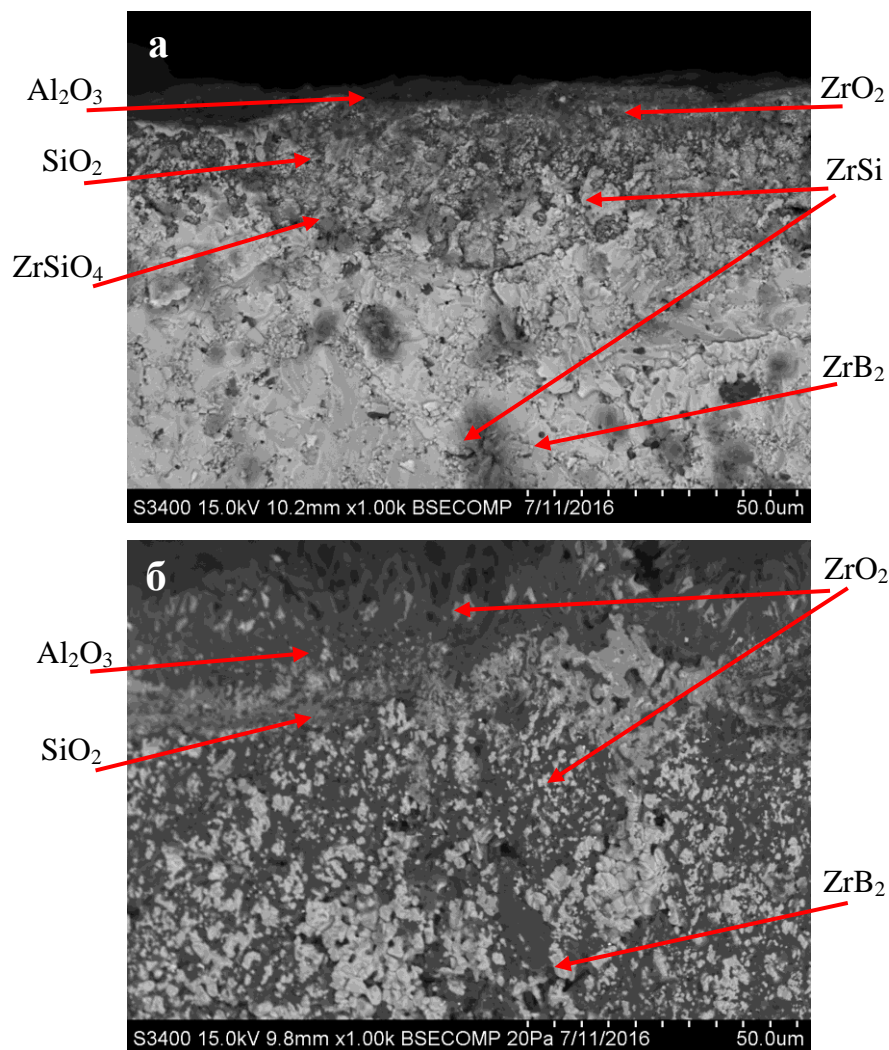


Рисунок 5.6 – Микроструктура поверхностных слоев окисленных образцов состава 4 ($X = 20\%$) после испытаний на жаростойкость в течение 30 минут (а) и 30 часов (б)

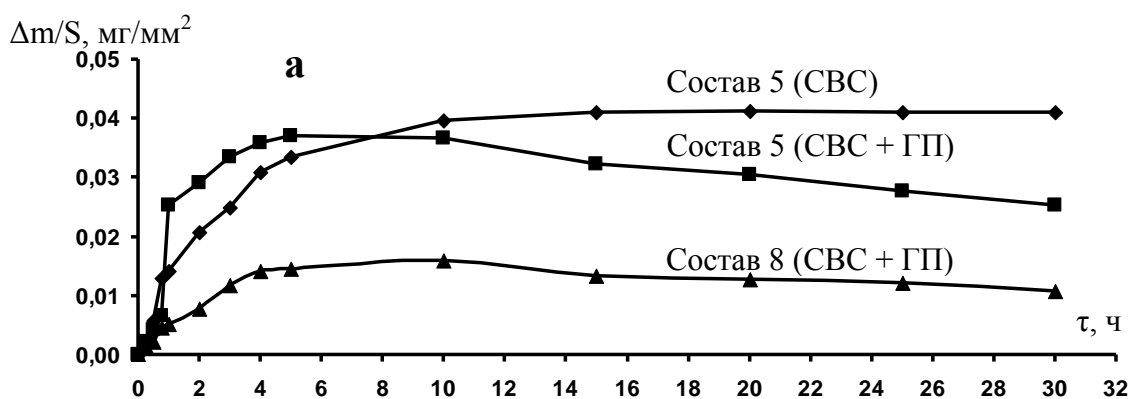
В результате высокотемпературного окисления образцов состава 1 защитные оксидные слои представлены преимущественно B_2O_3 и ZrO_2 . В случае образцов составов 2 и 3 на их поверхности формируется боросиликатная окалина $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-(B}_2\text{O}_3\text{)}$, а также ZrSiO_4 , служащие эффективным диффузионным барьером, препятствующим

проникновению кислорода вглубь материала. Образцам состава 4 характерно формирование на поверхности пленки из Al_2O_3 , служащей эффективным диффузионным барьером для кислорода в течение первых часов испытаний. По кинетическим кривым окисления определены значения скоростей окисления образцов $v_{ок}$ в интервале до 30 часов. После первого часа испытаний $v_{ок}$ значительно снижаются (на 1-2 порядка), к этому моменту на поверхности образцов уже сформированы стабильные оксидные слои, интенсивность окисления падает за счет снижения диффузии кислорода. Образцы состава 3 имеют наименьшую скорость окисления.

5.2 Высокотемпературное окисление керамики $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$

В работе также была проведена серия испытаний на жаростойкость компактных образцов керамики $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ составов 5 (2 образца: первый, полученный силовым СВС-компактированием, второй, полученный по «гибридной технологии» СВС + ГП) и 8 на воздухе при температуре 1200°C в течение 30 часов изотермической выдержки. Образцы составов 5 и 8 были выбраны исходя из значений их остаточной пористости как наиболее плотные. СВС-образец был испытан для сравнения с СВС + ГП образцом того же состава.

Зависимости изменения массы образцов при окислении на 1200°C представлены на рисунке 5.7. Наиболее интенсивный прирост массы отмечался в течение первого часа испытаний (рисунок 5.7 б).



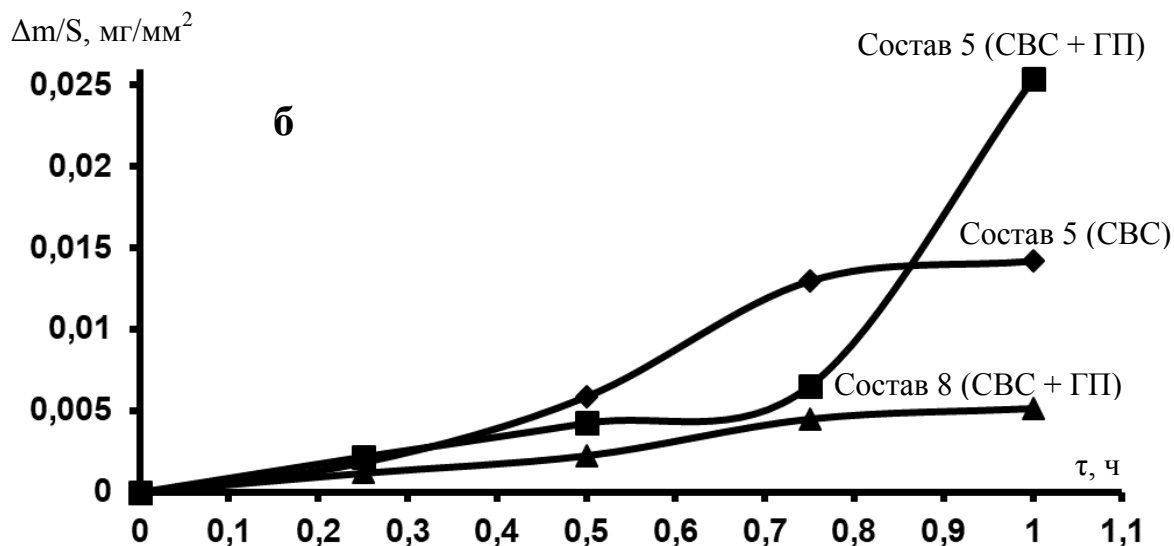


Рисунок 5.7 – Изменение массы образцов составов 5 и 8 при окислении на 1200 °C в течение 30 часов (а) и первого часа (б) испытаний

При этом на поверхности образцов образуются оксидные пленки $\text{SiO}_2\text{--ZrO}_2\text{--(B}_2\text{O}_3)$ по известным реакциям 5.1, 5.2, а также по реакции 5.6:



При длительных выдержках (десятки часов) возможно образование пленки силиката циркония ZrSiO_4 по реакции 5.5.

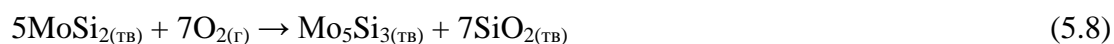
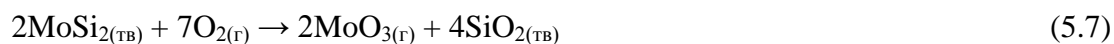
Самозалечивание оксидных пленок также происходит после расплавления $\text{B}_2\text{O}_{3(\text{ж})}$ ($T_{\text{пл.}} = 450\text{ }^\circ\text{C}$) за счет образования боросиликата.

В течение первых часов испытаний образец состава 5, полученный по технологии СВС+ГП, окисляется более интенсивно, чем образец того же состава, полученный по технологии силового СВС-компактирования. Вероятно, это связано с состоянием поверхностных слоев образца и с их несплошностью. Тем не менее, примерно после 8-10 часов испытаний интенсивность окисления СВС+ГП образца в сравнении с таковой для СВС образца меньше, что видно из графика на рисунке 5.7 а. СВС-образец более пористый, вероятность глубинного окисления для него несколько выше.

После 10 часов испытаний наблюдается незначительная потеря массы образцов (рисунок 5.7 а), что обусловлено улетучиванием продуктов окисления B_2O_2 , CO/CO_2 , MoO_3 . Газообразные продукты могут нарушить сплошность окисленного слоя, приводя к образованию кратеров. Повышение температуры до 1100 °C уменьшает защитные свойства слоя расплава B_2O_3 из-за его окисления до газообразного B_2O_2 , который

частично испаряется [28,92-94], тем самым нарушая целостность защитной оксидной пленки $\text{SiO}_2\text{--ZrO}_2\text{--B}_2\text{O}_3$.

Дисилицид молибдена начинает окисляться при температуре 1200 °С с образованием летучего оксида MoO_3 и твердых пленок Mo_5Si_3 и SiO_2 по реакциям 5.7 и 5.8 [214]:



По данным полуколичественного РФА в структуре окисленных слоев образцов после 30 мин испытаний присутствуют ZrO_2 , $\beta\text{-SiC}$ и ZrB_2 (таблица 5.4). Для образца состава 8 зафиксировано небольшое содержание MoSi_2 . После 30 часов испытаний окисленный слой помимо перечисленных фаз также содержит преимущественно оксиды ZrSiO_4 и SiO_2 .

На рисунке 5.8 приведены микроструктуры изломов у поверхности образцов, окисленных при 1200 °С в течение 30 минут (рисунок 5.8 а, в, д) и 30 часов (рисунок 5.8 б, г, е).

Толщина окисленного слоя на поверхности СВС-образца состава 5 спустя 30 минут после начала испытаний составляет порядка 50 мкм. Данный слой представлен пленкой из SiO_2 с вкраплением мелкодисперсных зерен ZrO_2 размером 1-5 мкм (рисунок 5.8 а). Спустя 30 часов испытаний толщина окисленного слоя существенно не увеличивается, но происходит агломерирование зерен ZrO_2 до участков размером порядка 10-20 мкм, распределенных в матрице SiO_2 . Также формируется подслой, состоящий из агломератов оксида ZrSiO_4 (рисунок 5.8 б), между которыми располагаются участки оксида SiO_2 .

Образец состава 5, полученный по технологии СВС + ГП, в первые 30 минут испытаний окисляется аналогичным образом, но толщина поверхностной композиционной пленки $\text{SiO}_2\text{--ZrO}_2$ составляет не более 10 мкм (рисунок 5.8 в). После 30 часов испытаний образца данного состава формируется оксидный слой толщиной около 10-20 мкм, состоящий из зерен ZrO_2 размером около 5 мкм (рисунок 5.8 г). Пространство между зернами и агломератами ZrO_2 заполнено оксидом SiO_2 , связанным в боросиликатную окалину $\text{SiO}_2\text{--ZrO}_2$. Под этим слоем расположен тонкий пористый подслой, состоящий преимущественно из зерен ZrO_2 размером 1-5 мкм и более крупных зерен и агломератов силиката циркония ZrSiO_4 . Толщина этого подслоя составляет не более 10 мкм.

Таблица 5.4. Результаты РФА поверхности образцов составов 5 и 8 после испытаний на жаростойкость в течение 30 минут и 30 часов при температуре 1200 °С

Состав образца	5 (СВС)				5 (СВС + ГП)				8			
Прод-ть окисления	30 мин		30 ч		30 мин		30 ч		30 мин		30 ч	
Фаза	Масс. %	Пер. реш., Å	Масс. %	Пер. реш., Å	Масс. %	Пер. реш., Å	Масс. %	Пер. реш., Å	Масс. %	Пер. реш., Å	Масс. %	Пер. реш., Å
ZrO ₂	89	a = 5,142 b = 5,198 c = 5,316 β = 99,206	10	a = 5,146 b = 5,193 c = 5,332 β = 99,089	74	a = 5,142 b = 5,196 c = 5,317 β = 99,181	12	a = 5,139 b = 5,208 c = 5,307 β = 98,850	52	a = 5,143 b = 5,194 c = 5,318 β = 99,206	13	a = 5,152 b = 5,192 c = 5,320 β = 99,059
ZrB ₂	3	A = 3,168 c = 3,520	2	-	12	a = 3,153 c = 3,504	2	-	25	a = 3,166 c = 3,526	7	a = 3,166 c = 3,526
β-SiC	8	a = 4,353	3	a = 4,357	14	a = 4,352	8	a = 4,358	21	a = 4,351	10	a = 4,351
SiO ₂	-		11	a = 5,003 c = 6,937	-		30	a = 4,988 c = 6,923	-		18	a = 5,011 c = 6,945
ZrSiO ₄	-		74	a = 6,601 c = 5,974	-		47	a = 6,605 c = 5,976	-		52	a = 6,605 c = 5,976
MoSi ₂	-		-		-		-		2	-		-

Спустя 30 минут испытаний на поверхности образца состава 8 формируется слой, преимущественно состоящий из плотной пленки SiO₂ с вкраплениями мелких зерен ZrO₂ размером 1-2 мкм. Толщина данного слоя составляет примерно 10-15 мкм. Под ним расположен неокисленный исходный материал (рисунок 5.8 д). Спустя 30 часов испытаний сохраняется слой из SiO₂ с вкраплениями зерен и агломератов ZrO₂ размером не более 5 мкм (рисунок 5.8 е). Окисленный слой достаточно плотный и без разрывов и трещин. Его толщина в сравнении с образцом без добавки MoSi₂ (состав 5, СВС + ГП) увеличивается примерно вдвое и составляет 20-25 мкм. Определить локальность фазы тройного оксида ZrSiO₄ весьма затруднительно ввиду широкой области возбуждения детектора электронного микроскопа. Под этим слоем расположен неокисленный исходный материал.

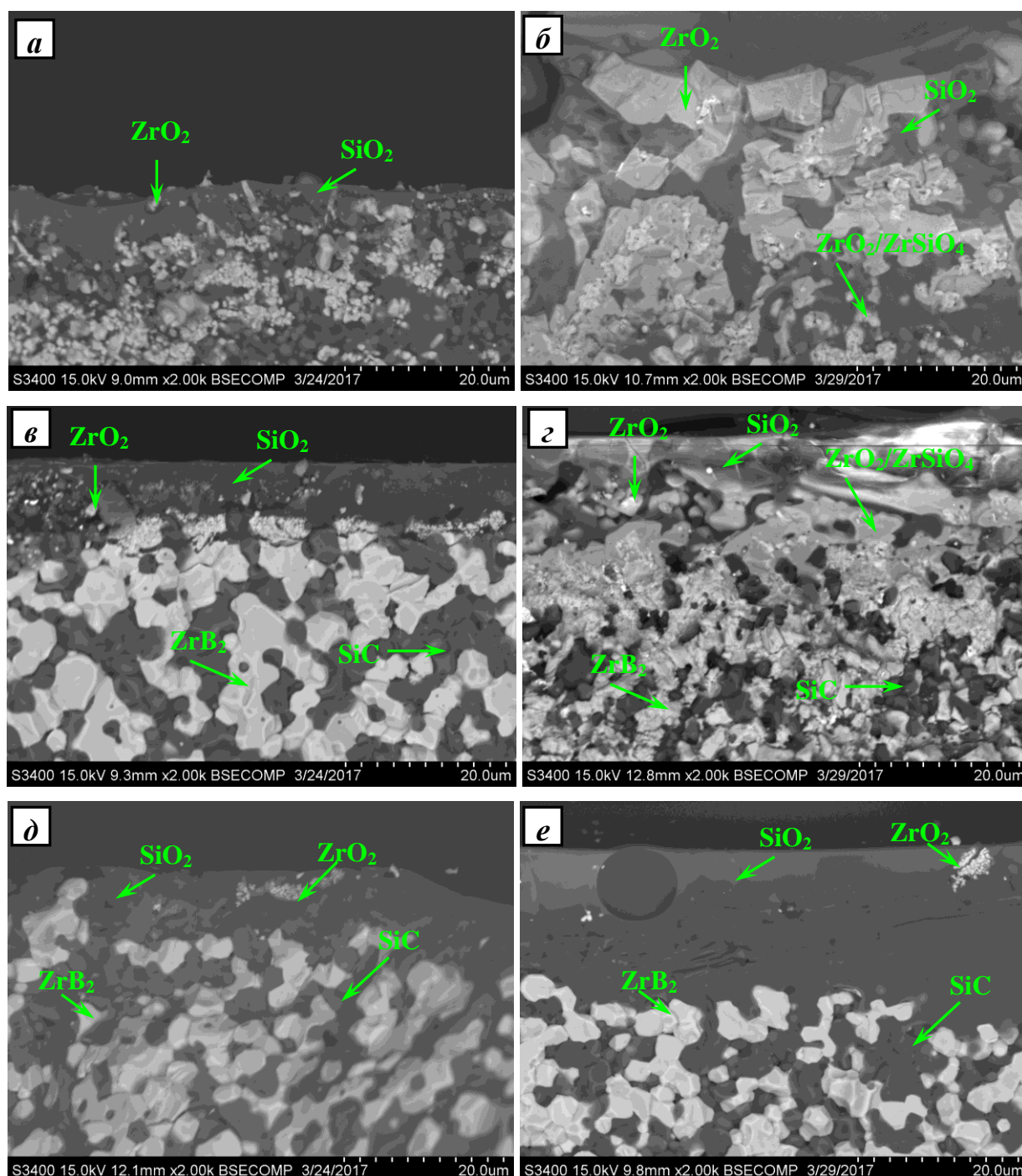


Рисунок 5.8 – Микроструктуры изломов образцов составов 5 и 8 в области поверхностного слоя, окисленных при температуре 1200 °С: а) образец состава 5 (CBC), 30 минут; б) образец состава 5 (CBC), 30 часов; в) образец состава 5 (CBC + ГП), 30 минут; г) образец состава 5 (CBC + ГП), 30 часов; д) образец состава 8, 30 минут; е) образец состава 8, 30 часов

При высокотемпературном окислении на поверхности образцов Zr-Si-B-C-(Mo) образуется защитная пленка силиката циркония $ZrSiO_4$ и боросиликатная окалина SiO_2 –

$ZrO_2-B_2O_3$ толщиной 20-50 мкм, препятствующая проникновению кислорода вглубь материала. Лучшую стойкость к окислению продемонстрировала керамика с добавкой $MoSi_2$, что обусловлено большей долей кремнийсодержащих фаз: поверхностные оксидные слои имеют плотную гомогенную структуру $SiO_2-ZrO_2-(B_2O_3)-(ZrSiO_4)$. После 10 часов испытаний образцов отмечена незначительная убыль массы в результате улетучивания газообразных продуктов окисления.

5.3 Результаты газодинамических испытаний керамики в высокотемпературном потоке окислительного газа (огневые испытания)

По результатам испытаний на жаростойкость при 1200 °С были выбраны образцы, продемонстрировавшие высокую стойкость к окислению: состава 3 (50% ZrB_2 + 50% $ZrSi_2$), 2 образца состава 5 (СВС и СВС + ГП, 75% ZrB_2 + 25% SiC) и 8 (71,25% ZrB_2 + 23,75% SiC + 5% $MoSi_2$). Образцы этих составов также были подвергнуты газодинамическим испытаниям при высоких температурах (огневым испытаниям) в лаборатории исследований теплофизических свойств материалов и покрытий ОАО «Композит» (г. Королев, Россия).

В таблице 5.5 представлены физические параметры компактных образцов ZrB_2-ZrSi_2 и $ZrB_2-SiC-(MoSi_2)$ до испытаний.

На рисунке 5.9 представлен типичный внешний вид до (рисунок 5.9 а, б) и после (рисунок 5.9 в) испытаний на примере образца №1 (состав 3). Образцы до испытаний представляли из себя компактные цилиндры. В течение испытаний наблюдалось окисление их поверхности (рисунок 5.9 в).

Таблица 5.5. Физические параметры компактных образцов до испытаний

Образец	Масса, г	Ø, мм	h, мм	ρ , г/см ³
1. ZrB_2 + 50 % $ZrSi_2$ (состав 3)	16,76	20	10,0	5,33
2. ZrB_2 + 25 % SiC (состав 5, СВС)	16,83	20	10,0	5,44
3. ZrB_2 + 25 % SiC (состав 5, СВС + ГП)	16,46	20	10,0	5,43
4. (ZrB_2 + 25 % SiC) + 5 % $MoSi_2$ (состав 8, СВС + ГП)	18,40	20	10,5	5,27

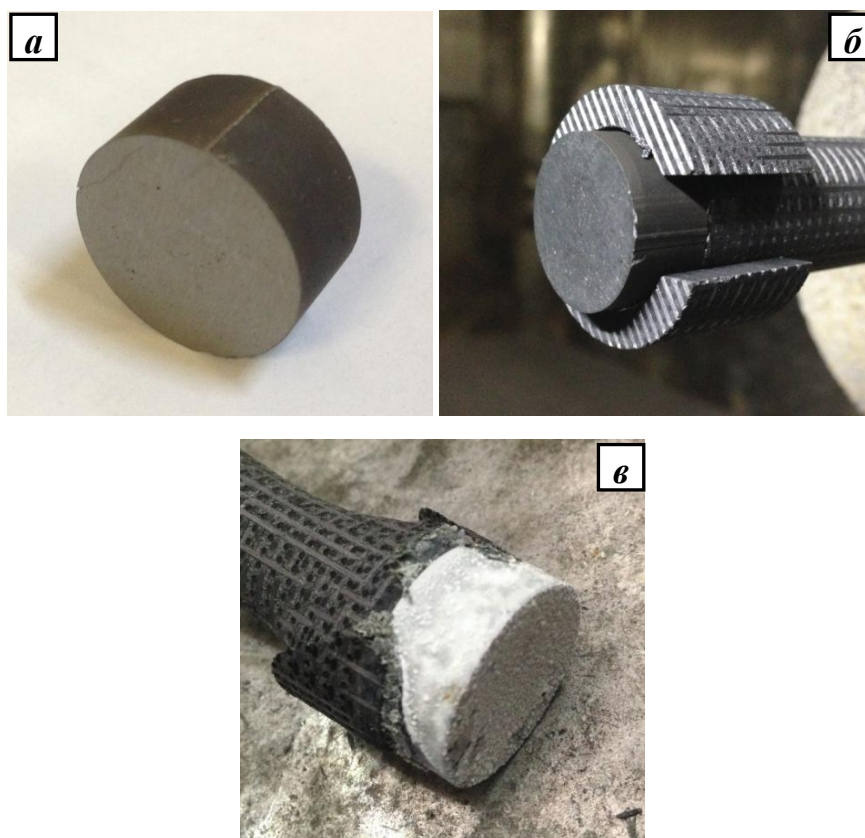
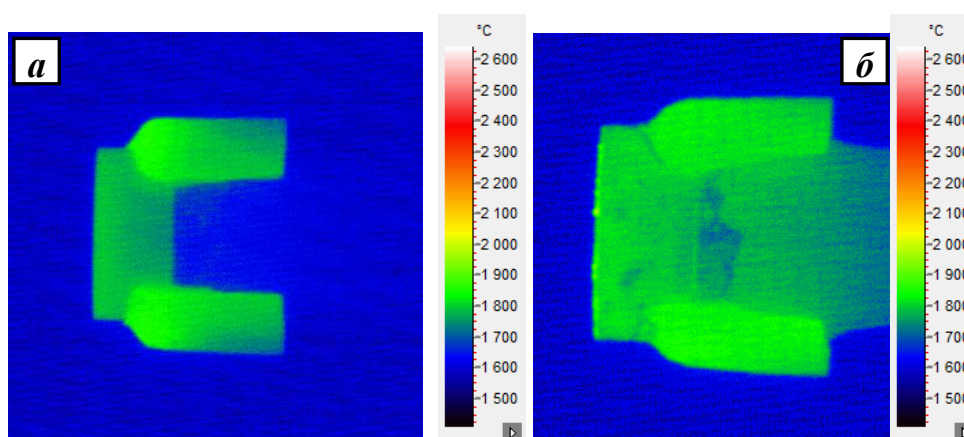


Рисунок 5.9 – Образец №1 до (а, б) и после (в) огневых испытаний

На рисунке 5.10 представлена типичная термограмма испытания образца на примере №1. Продолжительность испытания – время воздействия газового потока, составило 130 с. Образец сохранил форму, унос материала не наблюдался. Поверхность образца имеет характерный белый цвет, что соответствует цвету пленки из оксида ZrO_2 .



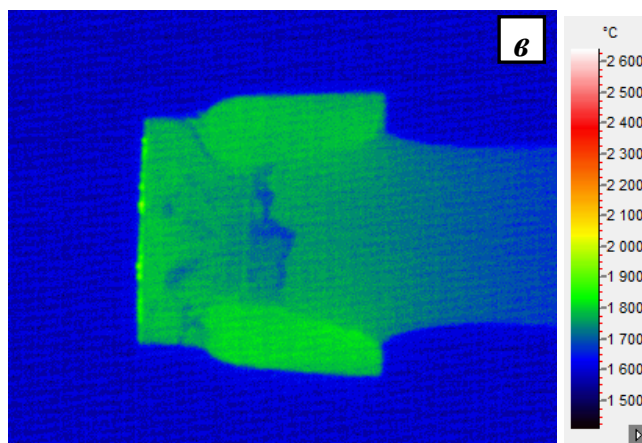


Рисунок 5.10 – Термограмма испытания образца №1: а) – 30 с; б) – 60 с; в) – 100 с

На рисунке 5.11 представлена зависимость температуры торцевой поверхности образца №1 от времени испытания.

Максимальная температура торцевой поверхности образца во время испытаний составляет 2100 °С. Образец нагревается до данной температуры в течение 32 секунд. В период 40-130 секунд образец подвергается максимальной нагрузке со стороны газового потока. Как мы видим, за это время сформировавшиеся оксидные пленки достаточно эффективно защищают поверхность образца в условиях воздействия высокотемпературной агрессивной газо-абразивной среды. Образец практически не плавится, унос материала отсутствует.

Аналогичным образом на воздействие высокоэнтальпийного газового потока реагируют и остальные образцы. Они не оплавляются, унос материала либо отсутствует (образцы №3 и 4), либо незначительный (образец №2). Скорость уноса материала образца №2 составила 0,117 мм/с. Вероятно, это связано с более высокой пористостью образца в сравнении с остальными и, следовательно, частичным глубинным окислением.

На рисунке 5.12 представлена микроструктура поперечного излома образца №1 после огневых испытаний. На поверхности образца в процессе испытаний формируется плотный оксидный слой ZrO_2 толщиной 70-100 мкм. Под ним расположен переходный слой толщиной примерно 30 мкм, представляющий собой боросиликатную композицию $SiO_2-B_2O_3-ZrO_2$. Далее располагается 100-микронный слой из ZrO_2 , за которым следует исходный материал.

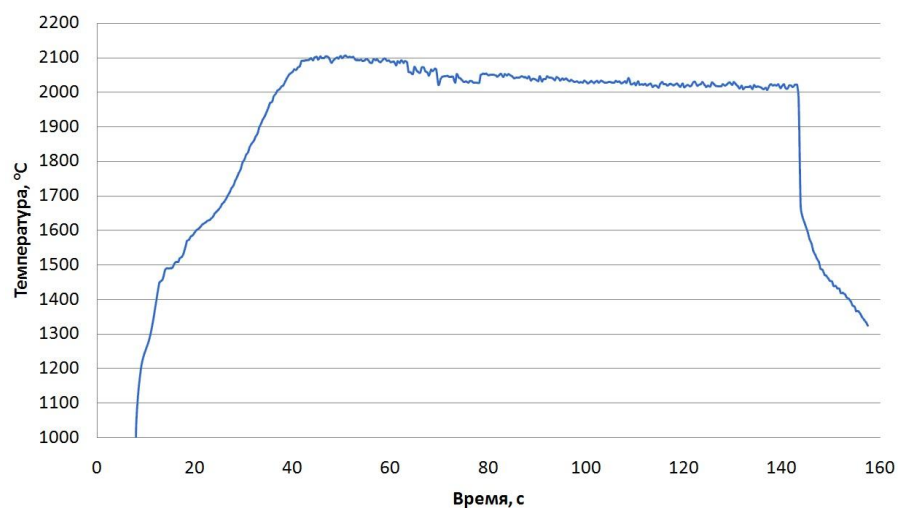


Рисунок 5.11 – Температурный профиль фронтального торца образца №1 во время огневых испытаний

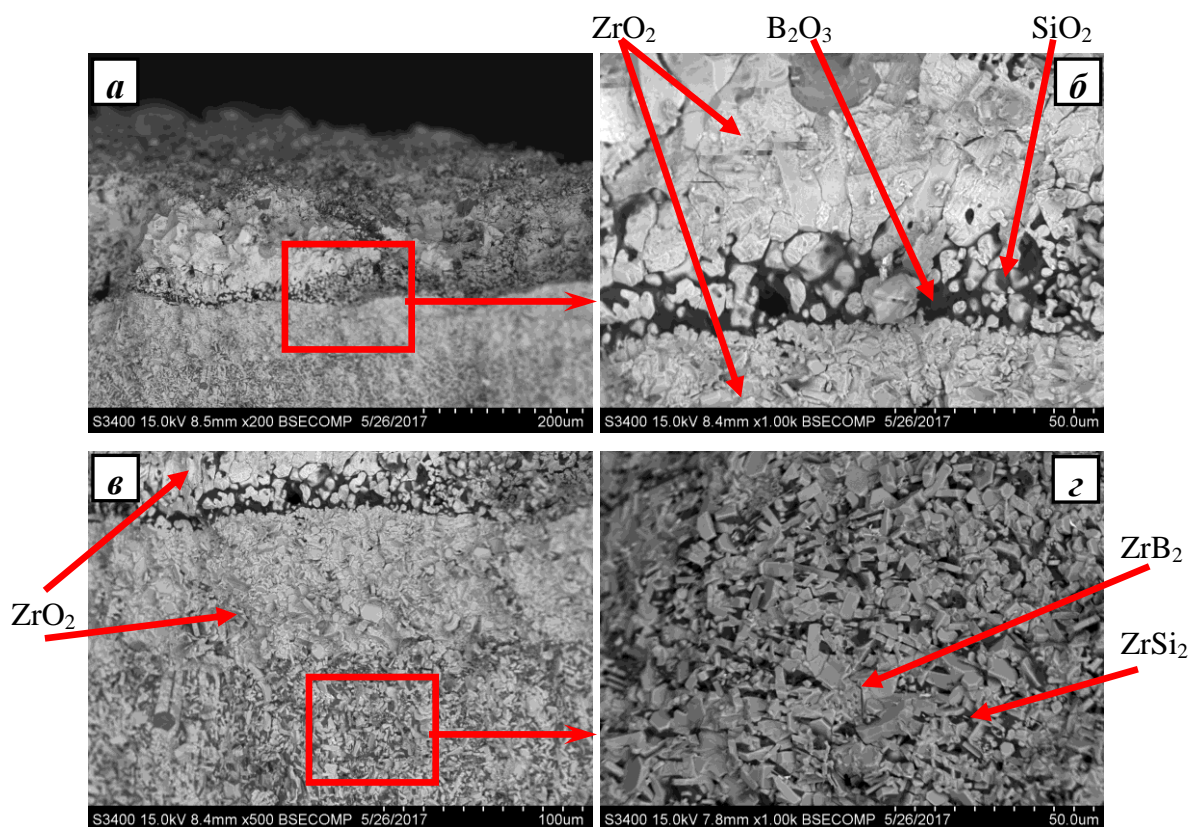


Рисунок 5.12 – Микроструктура поперечного излома образца №1 после огневых испытаний: а) поверхностный слой $\times 200$; б) поверхностный слой $\times 1000$; в) переходный слой $\times 500$; г) слой исходного материала $\times 1000$

Микроструктура образца №3 после огневых испытаний изображена на рисунке 5.13. Поверхность образца представлена двуслойной оксидной композицией, верхний

слоем которой состоит преимущественно из крупных агломератов $\text{ZrO}_2/\text{ZrSiO}_4$ размером порядка 10-50 мкм (рисунок 5.13 б, в), между которыми расположены прослойки из оксида SiO_2 . Толщина этого слоя составляет примерно 200 мкм. Переходный слой толщиной не более 50 мкм представляет собой композицию $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-(ZrSiO}_4\text{)}$ (рисунок 5.13 в, г). За ним расположен обедненный по SiC слой исходного материала толщиной порядка 200-300 мкм (рисунок 5.13 д, е).

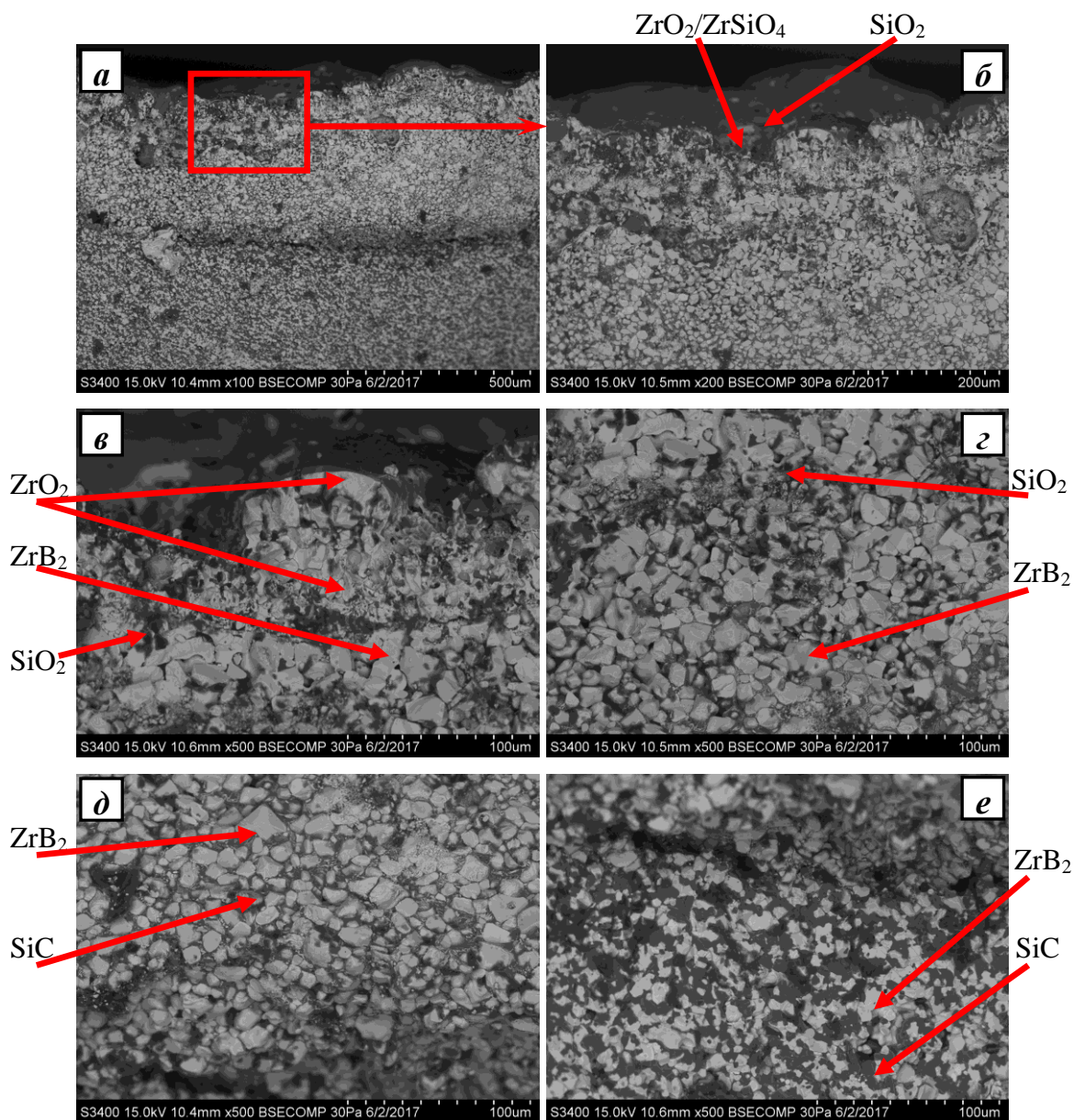


Рисунок 5.13 – Микроструктура поперечного излома образца № 3 после огневых испытаний: а) общий вид поверхностного слоя $\times 100$; б) поверхностный слой $\times 200$; в) поверхностный слой $\times 500$; г) переходный слой $\times 500$; д) слой исходного материала, обедненный по SiC $\times 500$; е) слой исходного материала $\times 500$

Микроструктура поперечного излома образца №4 представлена на рисунке 5.14. На поверхности образца в процессе испытаний сформировался оксидный слой $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ толщиной около 150 мкм (рисунок 5.14 а). За ним расположен переходный слой толщиной примерно 30-50 мкм и состоящий преимущественно из SiO_2 с вкраплениями агломератов ZrO_2 размером 10-30 мкм (рисунок 5.14 б, в). Также в структуре различимы округлые гранулы диаметром до 200 мкм, представляющие собой композицию из мелких зерен ZrO_2 размером порядка 10 мкм, равномерно распределенных по матрице из SiO_2 (рисунок 5.14 б). Ниже расположен слой исходного материала, несколько обедненный по SiC (рисунок 5.14 г).

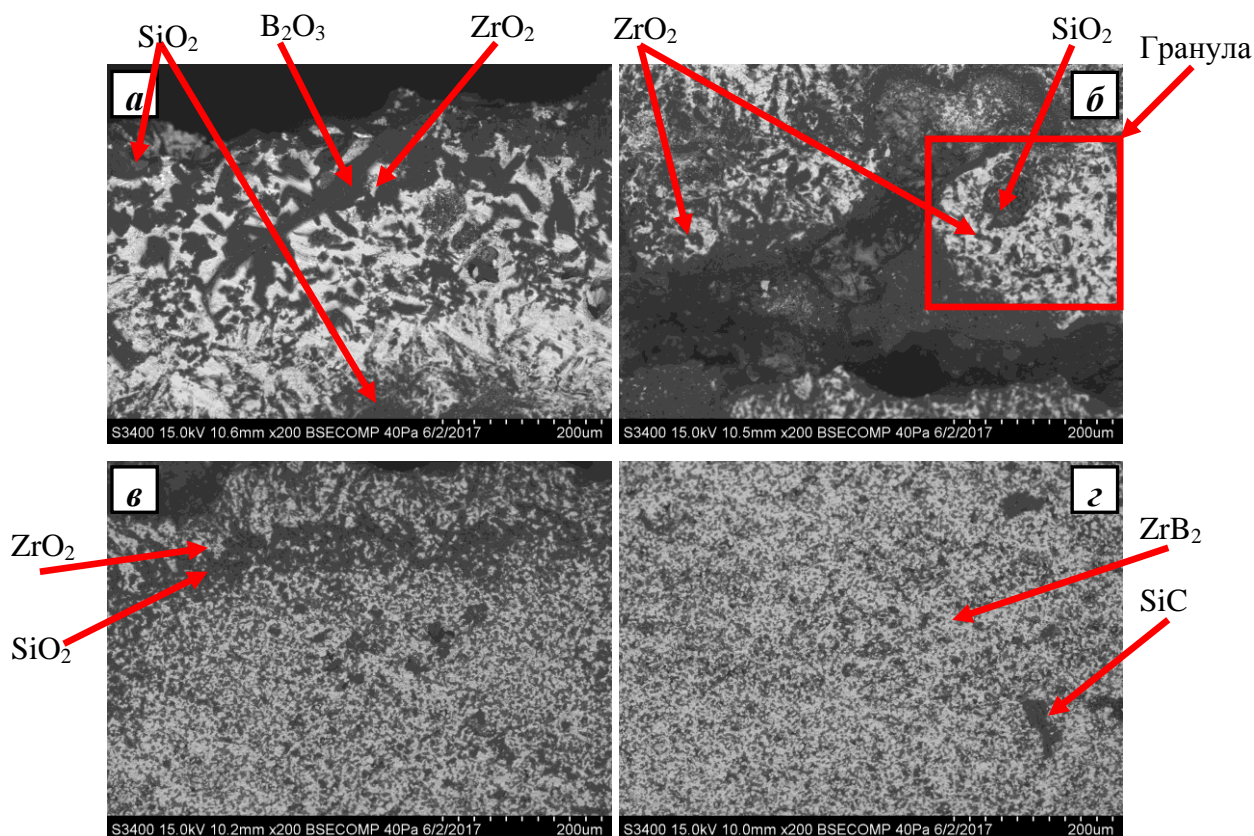


Рисунок 5.14 – Микроструктура поперечного излома образца №4 после огневых испытаний: а) поверхностный слой $\times 200$; б) переходный слой $\times 200$; в) переходный слой $\times 200$; г) слой исходного материала $\times 200$

Образцы компактной керамики на основе $\text{ZrB}_2\text{-ZrSi}_2$ и $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ выдержали газодинамические испытания без разрушения и эрозии. В ходе испытаний им характерен разогрев до температуры примерно 2100 °С. Унос и оплавление материала практически отсутствует. В процессе воздействия газового потока на поверхности формируются плотные оксидные пленки состава $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-(ZrSiO}_4\text{)}$, служащие надежным

диффузионным барьером для кислорода и абразивных частиц и эффективно защищающие материал образцов на протяжении 100 секунд. Наилучшую стойкость к воздействию высокотемпературного газового потока продемонстрировал образец № 4 состава 71,25 % ZrB_2 + 23,75 % SiC + 5 % $MoSi_2$ за счет формирования наиболее тонкой и плотной защитной пленки. Также это связано с минимальной остаточной пористостью образца и большей долей кремнийсодержащих фаз.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Показано, что движущей силой процесса горения смесей в системах Zr–Si–B–(Al) и Zr–Si–B–C является химическое взаимодействие между компонентами через образовавшийся расплав Zr–Si–B. Кристаллизация первичных зерен ZrB_2 происходит в зоне горения из пересыщенного бором эвтектического расплава Zr–Si, а фазы силицидов $ZrSi/ZrSi_2(ZrSiAl_2)$ или SiC появляются с задержкой примерно в 0,5 с. Наличие Al увеличивает долю эвтектического расплава. С ростом начальной температуры процесса до 700 К стадийность образования диборида и силицидов циркония в волне горения не меняется.

2. По технологии силового СВС-компактирования получены мишени-катоды следующих составов: 1) 80 % ZrB_2 + 20 % Si; 2) 50 % ZrB_2 + 50 % $ZrSi_2$; 3) 45 % ZrB_2 + 45 % $ZrSi$ + 10 % $ZrSiAl_2$.

3. По технологии магнетронного распыления получены наноструктурные и рентгеноаморфные покрытия Zr–Si–B–(Al)–(N), характеризующиеся твердостью до 22 ГПа, модулем упругости до 280 ГПа, коэффициентом упругого восстановления до 60 %, стойкостью к окислению до 1500 °C и к термоциклическим нагрузкам 20-1000-20-1000-... °C в течение не менее 100 циклов.

4. По технологии силового СВС-компактирования, а также с использованием гибридных технологий СВС+ГП и СВС+ИПС получена керамика $ZrB_2 + X\% \text{ SiC}$ ($X = 25, 50$ и 75%), в том числе легированная дисилицидом молибдена. Она обладает высокой структурной однородностью, пористостью менее 2 %, твердостью до 25 ГПа, модулем упругости – 476 ГПа, величиной упругого восстановления – 58 %, температуропроводностью $(24-40) \times 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$, удельной теплоемкостью 461–581 Дж/(кг×K), теплопроводностью 55-114 Вт/(м×K), ТКЛР $(5,3-7,6) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в интервале 900-1000 °C.

5. Изучена кинетика высокотемпературного окисления керамики ZrB_2 – $ZrSi/ZrSi_2(ZrSiAl_2)$ и ZrB_2 –SiC. В зависимости от состава на поверхности образуется защитный оксидный слой SiO_2 – ZrO_2 – B_2O_3 – $ZrSiO_4$ с эффектом самозалечивания. В ОАО «Композит» проведены испытания керамики на окислительную стойкость в потоке высокоэнтальпийного газа. Наилучшей стойкостью при 2100 °C за 130 секунд испытаний обладает керамика $(ZrB_2 + 25\% \text{ SiC}) + 5\% \text{ MoSi}_2$.

6. Разработаны следующие технологические инструкции и технические условия:

- ТИ 45-11301236-2018 на производство дисковых керамических мишеней-катодов на основе борида и силицида циркония для ионно-плазменного осаждения многокомпонентных высокотемпературных покрытий;

- ТИ 46-11301236-2018 на производство гетерофазного порошкового полуфабриката на основе борида, силицида циркония и карбида кремния методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза;

- ТУ 1984-023-11301236-2016 на композиционные функционально-градиентные мишени-катоды (зарегистрированы во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. W.G. Fahrenholtz, G.E. Hilmas, I.G. Talmy, J.A. Zaykoski, Refractory diborides of zirconium and hafnium, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (5) (2007) 1347–1364.
2. R.Licheri, R.Orrù, C.Musa, G.Cao, Combination of SHS and SPS techniques for fabrication of fully dense $\text{ZrB}_2\text{--ZrC--SiC}$ composites, *Mater. Lett.* 62 (2008) 432–435.
3. Neuman EW, Hilmas GE, Fahrenholtz WG. Mechanical behavior of zirconium diboride-silicon carbide-boron carbide ceramics up to 2200 °C. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2015; 35: 463–476.
4. Zeman P., Zuzjaková Š., Mareš P., Čerstvý R., Zhang M., Jiang J., Meletis E.I., Vlček J. 2016 *Ceram. Int.* 42 (4) 4853–4859.
5. Grančič B., Mikula M., Roch T., Zeman P., Satrapinskyy L., Gregor M., Plecenik T., Dobročka, E., Hájovská, Z., Mičušík M., Šatka A., Zahoran M., Plecenik A., Kúš P. 2014 *Surf. Coat. Technol.* 240 48–54.
6. Paternoster Carlo, Fabrizi Alberto, CecchiniRaimondo, Spigarelli S., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveyko A. 2008 *Surf. Coat. Technol.* 203 (5-7) 736-740.
7. De Jun L.I., Yuan Bin KANG, Lei DON G, Xiang Yun DENG, Hao LIU, Xue Liang SUN. 2010 *Sci. Chin.a Tech. Sci.* 53 (3) 772-775.
8. Mayrhofer P.H., Mitterer C., Hultman L., Clemens H. Microstructural design of hard coatings // *Progress in Materials Science.* – 2006. – Vol. 51. – Issue 8. – P. 1032 – 1114.
9. Musil J. Hard and superhard nanocomposite coatings // *Surface and Coatings Technology.* – 2000. – Vol. 125. – Issues 1–3. – P. 322 – 330.
10. Vepřek S., Vepřek-Heijman M.G.J., Karvankova P., Prochazka J. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites // *Thin Solid Films.* – 2005. – Vol. 476. – Issue 1. – P. 1 – 29.
11. Mitterer C., Holler F., Ustel F., Heim D. Application of hard coatings in aluminium die casting – soldering, erosion and thermal fatigue behavior // *Surface and Coatings Technology.* – 2000. – Vol. 125. – P. 233 – 239.
12. Shtansky et al. 2011 *Surf. Coat. Technol.* 206 1188–1195.
13. Kiryukhantsev-Korneeva Ph.V. et al. Hard Cr-Al-Si-B-(N) coatings deposited by reactive and non-reactive reactive sputtering of CrAlSiB target // *Appl. Surf. Sci.* 314 (2014) 104–111.

14. Кирюханцев-Корнеев Ф. В. Исследование влияния концентрации Si на жаростойкость покрытий Mo-Si-B-(N) // Изв. вуз. Порош. Мет. и функц. Покр. 3 (2013) 67-72.
15. Merzhanov, A.G. & Borovinskaya, I.P. (1972), Self-propagating high-temperature synthesis of refractory inorganic compounds, Dokl. Chem., Vol. 204, No.2, 429–431.
16. Мержанов А.Г., Шкиро В.М., Боровинская И.П. Пат. Франция № 2088668, 1972; Пат. США № 3726643, 1973; Англия № 1321084, 1974; Пат. Япония № 1098839, 1982.
17. Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Шкиро В.М. Явление волновой локализации автотормозящихся твердофазных реакций. Диплом № 287. СССР, Приор. от 05.07.67. Бюлл. изобр., 1984, № 32, с. 3; Вестн. АН СССР, 1984, № 10, с. 141.
18. Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В., Максимов Ю.М., Юхвид В.И. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: Изд. дом «МИСиС», 2011, – 377 с.
19. A.S. Rogachev, A.S. Mukasyan, Combustion for Materials Synthesis, New York: Taylor and Francis, 2015.
20. Левашов Е.А., Рогачев А.С., Юхвид В.И., Боровинская И.П. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. – М.: БИНОМ. 1999, – 176 с.
21. Merzhanov A.G.; Borovinskaya I.P.; Sytchev A.E., (2005), SHS of nano-powders, in: Lessons in nanotechnology from traditional materials to advanced ceramics, Baumard, J.F.(ed); Dijon, France: Techna Group Srl., 1–27.
22. Aruna, S.T. & Mukasyan, A.S. (2008), Combustion synthesis and nanomaterials, Current Op. Sol. State & Mater. Sci., Vol.12, 44–50.
23. Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез // Физическая химия. Современные проблемы. М.: Химия, 1983. с.6–44.
24. Merzhanov A.G. Self-propagating high-temperature synthesis: Twenty years of search and findings // Combustion and Plasma Synthesis of High-Temperature Materials. – N.Y.: VCH Publ. – 1990. – P. 1–53.
25. A.K. Khanraa, L.C. Pathak, M.M. Godkhindi. Double SHS of ZrB₂ powder // J. of mater. proc. technol. 2008. Vol. 202. P. 386–390.
26. N. Bertolino, U. Anselmi-Tamburini, F. Maglia, G. Spinolo, Z.A. Munir. Combustion synthesis of Zr-Si intermetallic compounds // J. of Alloys and Comp. 1999. Vol. 288. P. 238–248.

27. Wen-Wen Wu, Guo-Jun Zhang, Yan-Mei Kan, Pei-Ling Wang, Combustion synthesis of ZrB_2 -SiC composite powders ignited in air, *Materials Letters* 63 (2009) 1422–1424.
28. E.N. Eremina, V.V. Kurbatkina, E.A. Levashov, A.S. Rogachev, N.A. Kochetov, Obtaining the composite MoB material by means of force SHS compacting with preliminary mechanical activation of Mo-10 % B mixture, *Chem. for Sustainable Develop.* 13 (2005) 197-204.
29. A. Nozari, A. Ataie, S. Heshmati-Manesh, Synthesis and characterization of nano-structured TiB_2 processed by milling assisted SHS route, *Materials Character.* 73 (2012) 96-103.
30. Lijuan Zhou, Yongting Zheng, Shanyi Du, Hongbo Li, Oxidation behavior of AlN-SiC- TiB_2 ceramics synthesized by SHS-HIP, *J. of Alloys and Comp.* 478 (2009) 173-176.
31. Onuralp Yücel, Murat Alkan, Ahmet Turan, Borides, *Concise Encyclopedia of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 2017, 39-41.
32. News ways with SHS laser methodology, *Met. Powder Rep.* 57 (2002) 34-35.
33. Shu-Qi Guo, Densification of ZrB_2 -based composites and their mechanical and physical properties: A review, *J. of the Eur. Cer. Soc.* 29 (2009) 995-1011.
34. Zuhair A. Munir, Umberto Anselmi-Tamburini, Self-propagating exothermic reactions: The synthesis of high-temperature materials by combustion, *Mater. Sc. Rep.* 3 (1989) 277-365.
35. Григорьева Т.Ф., Барина А.П., Ляхов Н.З. Механический синтез интерметаллических соединений // *Успехи химии*. – 2001. – Т. 70, № 1. – С. 51–71.
36. Рогачев А.С., Мукасян А.С. Горение гетерогенных наноструктурных систем (обзор), 2010.
37. Grigorieva T., Korchagin M., Lyakhov N. Combination of SHS and mechanochemical synthesis for nanopowder technologies // *KONA Powder and Particle*. – 2002. – N 20. – P.144–158.
38. Bernard F., Gaffet E. Mechanical alloying in the SHS research // *Intern. J. Self-Propagating High Temperature Synthesis*. – 2001. – V. 10, № 2. – P. 109–132.
39. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. – М.: Техносфера, 2004.
40. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М.: Физматлит, 2005.
41. Kwon, Y S; Gerasimov, K B; Yoon, S K. Ball temperatures during mechanical alloying in planetary mills. *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. 346 (2002), no. 1–2, pp. 276–281.

42. Герасимов К.Б., Гусев А.А., Колпаков В.В., Иванов Е.Ю. Сиб. хим. журнал, 1991, вып. 3, стр. 140–145.
43. Maglia F., Anselmi-Tamburini. Role of mechanical activation in SHS synthesis of TiC // J. Mater. Sci, 2004. –V. 39. – P. 5227–5230.
44. Н.В. Косова, Е.Т. Девяткина, Железо-фосфат лития. Синтез с применением механической активации, Химия в интересах устойчивого развития, 20 (2012), 85-93.
45. W.W.Wu, G.J.Zhang, Y.M.Kan, P.L.Wang, K.Vanmeense, J.Vleugels, O. Vander Biest, Synthesis and microstructural features of ZrB₂-SiC-based composites by reactive spark plasma sintering and reactive hot pressing, Scr. Mater. 57 (2007) 317–320.
46. Monteverde F, Scatteia L., Resistance to thermal shock and to oxidation of metal diborides-SiC ceramics for aerospace application, J. Am. Ceram. Soc. 2007; 90 (4): 1130–1138.
47. Monteverde F., Beneficial effects of an ultra-fine α -SiC incorporation on the sinterability and mechanical properties of ZrB₂, Appl. Phys. 2006; A82: 329–337.
48. Tang S. Ablation behaviors of ultra-high temperature ceramic composites / Tang S., Deng J., Wang S., Liu W., Yang K. // Mater. Sci. Eng.: A – 2007. – V. 465 – № 1-2 – P.1–7.
49. Li L. Preparation and properties of 2D C/SiC-ZrB₂-TaC composites / Li L., Wang Y., Cheng L., Zhang L. // Ceram. Int. – 2011. – V. 37 – № 3 – P.891–896.
50. Paul A., Jayaseelan D.D., Venugopal S., Zapata-Solvas E., Binner J., Vaidhyanathan B., Heaton A., Brown P., Lee W.E. UHTC composites for hypersonic applications // Am. Ceram. Soc. Bull. – 2012. – V. 91 – № 1 – P.22–29.
51. Paul A. UHTC-carbon fibre composites: Preparation, oxyacetylene torch testing and characterisation // J. Eur. Ceram. Soc. – 2013. – V. 33 – № 2 – P.423–432.
52. Fan J. Preparation and Assessment of C/C-ZrB₂-SiC Ultra-High Temperature Ceramics / FanJ., ZhouC.L., Wang C.H., Wang Y.Y., Liu R.X. // Key Eng. Mater. – 2012. – V. 512-515 – P.719–722.
53. Hwang S.S. Improved processing and oxidation-resistance of ZrB₂ ultra-high temperatureceramics containing SiC nanodispersoids / Hwang S.S., Vasiliev A.L., Padture N.P. // M ater. Sci. Eng.: A – 2007. – V. 464– № 1-2–P.216–224.
54. Sarin P. In situ studies of oxidation of ZrB₂ and ZrB₂-SiC composites at hightemperatures / Sarin P., Driemeyer P.E., Haggerty R.P., Kim D.-K., Bell J.L., Apostolov Z.D., Kriven W.M. // J. Eur. Ceram. Soc. – 2010. – V. 30 – № 11 – P.2375–2386.
55. Ikegami M. Densification behavior and microstructure of spark plasma sintered ZrB₂-based composites with SiC particles / Ikegami M., Guo S., Kagawa Y. // Ceram. Int. – 2012. – V. 38 – № 1 – P.769–774.

56. Levine S.R. Evaluation of ultra-high temperature ceramics for aeropulsion use / Levine S.R., Opila E.J., Halbig M.C., Kiser J.D., Singh M., Salem J.A. // J. Eur. Ceram. Soc. – 2002. – V. 22 – № 14-15 – P.2757–2767.
57. Lin J. Effects of sintering velocity on the microstructure and mechanical properties of hot-pressed $\text{ZrB}_2\text{-SiC-ZrO}_{2f}$ ceramics // Mater. Des. – 2013. – V. 49 – P.681–686.
58. Glass D. Physical Challenges and Limitations Confronting the Use of UHTCs on Hypersonic Vehicles Reston. Virginia: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2011.
59. Johnson S.M. Ultra High Temperature Ceramics: Application, Issues and Prospects // 2nd Ceramic Leadership Summit. – Baltimore. – August 3, 2011.
60. K. Upadhyaya, J.-M. Yang, W.P. Hoffman, Materials for ultrahigh temperature structural applications, Am. Ceram. Soc. Bull. 76 (12) (1997) 51-56.
61. I.G. Talmy, J.A. Zaykoski, M.M. Opeka, Properties of Ceramics in the $\text{ZrB}_2\text{-ZrC-SiC}$ System Prepared by Reactive Processing, Ceram. Eng. Sci. Proc. 19 (1998) 105-112.
62. Bull, M.J. White, L. Kaufman, Ablation resistant Zirconium and Hafnium Ceramics, US Patent No. 5750450 (1998).
63. M. M. Opeka, I. G. Talmy, E. J. Wuchina, J. A. Zaykosi, S. J. Causey, Mechanical, Thermal, and Oxidation Properties of Refractory Hafnium and Zirconium Compounds, J. Eur. Ceram. Soc., 19 (1999) 2405-2414.
64. V. Medri, F. Monteverde, A. Balbo, A. Bellosi, Comparison of $\text{ZrB}_2\text{-ZrC-SiC}$ Composites Fabricated by Spark Plasma Sintering and Hot-pressing, Adv. Eng. Mater. 7 (3) (2005) 159-163.
65. A. Bellosi, F. Monteverde, D. Sciti, D. Intern, Fast densification of ultra-high-temperature ceramics by spark plasma sintering, J. Appl. Ceram. Technol. 3 (2006) 32-40.
66. W.-W. Wu, G.-J. Zhang, Y.-M. Kan, P.-L. Wang, Reactive hot pressing of $\text{ZrB}_2\text{-SiC-ZrC}$ ultra high-temperature ceramics at 1800 °C, J. Am. Ceram. Soc. 89 (2006) 2967-2969.
67. E. V. Clougherty, R. J. Hill, W. H. Rhodes, E. T. Peters, Research and Development of Refractory Oxidation-Resistant Diborides, Part II, Vol. II: Processing and Characterization, Tech. Rept. No. AFML-TR-68-190, Air Force Materials Laboratory, Wright-Patterson Air Force Base, OH, 1970.
68. L. Kaufmann, H. Nesor, Stability Characterization of Refractory Materials under High-Velocity Atmospheric Flight Conditions, Part I, Vol. I, Summary, Tech. Rept. No. AMFL-TR-69-84, Air Force Materials Laboratory, Wright-Patterson Air Force Base, OH, 1970.

69. E. Wuchina, E. Opila, M. Opeka, W. Fahrenholtz, I. Talmy, UHTCs: ultra-high temperature ceramic materials for extreme environment applications, *Electrochem. Soc. Interface* Winter, 2007.
70. Z. Balak, M. Zakeri, M.R. Rahimpur, E. Salahi, H. Nasiri, Effect of open porosity on flexural strength and hardness of ZrB₂-based composites, *Ceram. International*. 41 (2015) 8312–8319.
71. H. Pastor, Metallic borides: preparation of solid bodies – sintering methods and properties of solid bodies, In: Matkovich VI, editor, *Boron and Refractory Borides*, New York: Springer-Verlag; (1977) 454–493.
72. H.L. Wang, C.A. Wang, X.F. Yao, D.N. Fang. Processing and mechanical properties of zirconium diboride-based ceramics prepared by spark plasma sintering. *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 1992–1997.
73. D. Sciti, S. Guicciardi, A. Bellosi, Properties of a pressureless-sintered ZrB₂–MoSi₂ ceramic composite, *J Am Ceram Soc.* 7 (2006), 2320–2322.
74. S.Q. Guo, Y. Kagawa, T. Nishimura, H. Tanaka, Pressureless sintering and physical properties of ZrB₂-based composites with ZrSi₂ additive, *Scripta Mater.* 58 (2008) 579–582.
75. X. Sun, W.B. Han, Q. Liu, P. Hu, C.Q. Hong, ZrB₂-ceramic toughened by refractory metal Nb prepared by hot-pressing, *Mater Des.* 31 (2010) 4427–4431.
76. F. Monteverde, A. Bellosi, Development and characterization of metal-diboride based composites toughened with ultra-fine SiC particulates, *Solid State Sci.* 7 (2005) 622–630.
77. Yu-Lei Zhang, He-Jun Li, Zhi-Xiong Hu, Jin-Cui Ren, Ke-Zhi Li, Microstructure and oxidation resistance of Si–Mo–B coating for C/SiC coated carbon/carbon composites, *Corrosion Science* 72 (2013) 150–155.
78. T. Feng, H.J. Li, X.H. Shi, X. Yang, Y.X. Li, X.Y. Yao, Sealing role of B₂O₃ in MoSi₂–CrSi₂–Si/B-modified coating for C/C composites, *Corros. Sci.* 60 (2012) 4–9.
79. P. Ritt, R. Sakidja, J.H. Perepezko, Mo–Si–B based coating for oxidation protection of SiC–C composites, *Surf. Coat. Technol.* 206 (2012) 4166–4172.
80. Sha J.J., Li J., Wang S.H., Wang Y.C., Zhang Z.F., Dai J.X., *Mater. Design.* 2015. Vol. 75. P. 160—165.
81. Guo S.Q., Kagawa Y., Nishimura T., *J. Eur. Ceram. Soc.* 2009. Vol. 29. P. 787—794.
82. Sha J.J., Wei Z.Q., Li J., Zhang Z.F., Yang X.L., Zhang Y.C., Dai J.X., *Mater. Design.* 2014. Vol. 62. P. 199—204.

83. Sciti, D., Brach, M. and Bellosi, A. J. Mater. Res., 2005, 20(4), 922–930.
84. Guo, S. Q., Nishimura, T., Kagawa, Y. and Tanaka, H. J. Am. Ceram. Soc., 2007, 90 (7), 2255–2258.
85. Grigoriev O.N., Gogotsi Yu.G., Subbotin V.I., Structure and properties of SiC–MeB₂ ceramics, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1998; 481: 249–254.
86. Opeka M.M., Talmy I.G., Wuchina E.J., Zaykoski J.A., Causey S.J., Mechanical, thermal and oxidation properties of refractory hafnium and zirconium compounds, J. Eur. Ceram. Soc. 1999; 19: 2405–2414.
87. Grigoriev O.N., Gogotsi Yu.G., Brodnikovsky N.P., Subbotin V.I., Development and properties of SiC–B₄C–MeB₂ ceramics, Powder Metall. 2000; 5/6: 29–42 [Transl. from Russian].
88. Abraham T., Powder Market Update: Nanoceramic Applications Emerge, Am. Cer. Soc. Bull. 2004. V. 83. N. 8. P. 23.
89. O. Grigoriev, B. Galanov, V. Kotenko, S. Ivanov, A. Koroteev, N. Brodnikovsky, Mechanical properties of ZrB₂–SiC(ZrSi₂) ceramics, J. of the Europ. Ceram. Soc. 30 (2010) 2173–2181.
90. Peng Zhou, Ping Hu, Xinghong Zhang, Wenbo Han, Youhua Fan, R-curve behavior of laminated ZrB₂–SiC ceramic with strong interfaces, Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials 52 (2015) 12–16.
91. Grigoriev O., Galanov B., Lavrenko V., Panasyuk A., Ivanov S., Koroteev A., Nickel K. J. Eur. Ceram. Soc. 2010. Vol. 30. P. 2397—2405.
92. L. Silvestroni, E. Landi, K. Bejtka, A. Chiodoni, D. Sciti. Oxidation behavior and kinetics of ZrB₂ containing SiC chopped fibers // J. of the Europ. Ceramic Soc. 2015. Vol. 35. P. 4377–4387.
93. L. Silvestroni, G. Meriggi, D. Sciti. Oxidation behavior of ZrB₂ composites doped with various transition metal silicides // Corros. Sci. 2014. Vol. 83. P. 281–291.
94. А. В. Макаров, Н. В. Багаратьян, С. Г. Збежнева, Л. А. Алешко-Ожевская, Т. П. Георгобиани. Ионизация и фрагментация молекул В₂О₂ и ВО при электронном ударе // Вестн. Моск. Ун-та, сер. 2, Химия. 2000. Т. 41. № 4. С. 227–230.
95. H. Yuan, J. Li, Q. Shen, L. Zhang Preparation and thermal conductivity characterization of ZrB₂ porous ceramics fabricated by spark plasma sintering // Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2013. – V. 36. – P. 225–231.

96. X. Zhang, W. Li, Ch. Hong, W. Han. Microstructure and Mechanical Properties of ZrB₂-Based Composites Reinforced and Toughened by Zirconia. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* – 2008. – V. 5. – P. 499–504.
97. J. Linn, Yu Huang, H. Zhang, Yi. Yang. Spark plasma sintering of ZrO₂ fiber toughened ZrB₂-based ultra-high temperature ceramics. *Ceramics International*. – 2015. V. 41. – P. 10336–10340.
98. E.N. Pryamilova, Yu.B. Lyamin, V.Z. Poylov. Production Technology and Microstructure of Zirconium Boride Ceramics // *Master's journal*. – 2015. – V. 1. – P. 107-111.
99. X. Zhang, R. Liu, Xu. Zhang e. a. Densification and ablation behavior of ZrB₂ ceramic with SiC and/or Fe additives fabricated at 1600 and 1800 °C. *Ceram. Int.* – 2016. – V. 42. – P. 17074–17080.
100. Jia Linn, Yu Huang, Houan Zhang, Yihang Yang, Yue Wu. Spark plasma sintering of ZrO₂ fiber toughened ZrB₂-based ultra-high temperature ceramics. *Ceram. Int.* – 2015. – V. 41. – P. 1029–1034.
101. V. Zamora, An. L. Ortiz, F. Guiberteau, M. Nygren. In situ formation of ZrB₂-ZrO₂ ultra-high-temperature ceramic composites from high-energy ball-milled ZrB₂ powders. *Journal of Alloys and Compounds*. – 2012. – V. 518. – P. 38–43.
102. Gang Shao, Xiaotong Zhao, Hailong Wang, Jianbao Chen, Rui Zhang, Bingbing Fan, Hongxia Lu, Hongliang Xu, Deliang Chen. ZrB₂-ZrSi₂-SiC composites prepared by reactive spark plasma sintering. *Int. J. of Refractory Met. and Hard Mater.* 60 (2016) 104–107.
103. Yang X. Et al. High-temperature protective coatings for C/SiC composites. *J. of Asian Cer. Soc.* 2 (2014) 305–309.
104. Chu C.W. et al. 2009 *Thin Solid Films* 517 5197-5201.
105. Yang Yang et al. HfC-ZrC-SiC multiphase protective coating for SiC-coated C/C composites prepared by supersonic atmospheric plasma spraying // *Ceramics International* 43 (1) (2017) 1495-1503.
106. Fang-xu Niu et al. A MoSi₂-SiOC-Si₃N₄/SiC anti-oxidation coating for C/C composites prepared at relatively low temperature // *Ceramics International* 43 (3) (2017) 3238-3245.
107. Qian-Gang Fu et al. Silicon carbide coating to protect carbon/carbon composites against oxidation // *Scripta Materialia* 52 (2005) 923–927.
108. Yiqin Huang, Heqin Li, Min Zuo, Lei Tao, Wei Wang, Jing Zhang, Qiong Tang, Peiwen Bai. Corrosion resistance of sintered NdFeB coated with SiC/Al bilayer thin films by magnetron sputtering. *J. of Magnetism and Magnetic Mat.* 409 (2016) 39–44.

109. Zhang Wu-Zhuang et al. Preparation and oxidation property of $\text{ZrB}_2\text{-MoSi}_2/\text{SiC}$ coating on carbon/carbon composites. *Trans.Nonferrous Met. Soc. China* 21 (2011) 1538-1544.
110. Fang-xu Niu at al. A $\text{MoSi}_2\text{-SiOC-Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ anti-oxidation coating for C/C composites prepared at relatively low temperature//*Ceramics International* 43 (3) (2017) 3238-3245.
111. Liu Y. Et al. Oxidation behavior of 2D C/SiC composites coated with multi-layer SiC/Si-B-C/SiC coatings under wet oxygen atmosphere // *Appl. Surf. Sci.* 353 (2015) 214-223.
112. Терентьева В.С., Астапов А.Н. Концептуальная модель защиты осожаропрочных материалов в гиперзвуковых потоках окислительного газа // *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия* 3 (2017) 51-64.
113. Wang Lu et al. A novel gradient SiC-ZrB₂-MoSi₂ coating for SiC coated C/C composites by supersonic plasma spraying// *Surface and Coatings Technology* 313 (2017) 63-72.
114. YuLei Zhangn et al. Effect of pre-oxidation on the ablation resistance of ZrB₂-SiC coating for SiC-coated carbon/carbon composites // *Ceram. Int.* 41(2015) 2582–2589.
115. Padovano Elisa. Ceramic multilayer based on ZrB₂/SiC system for aerospace applications/ <http://porto.polito.it/2599760/> since: April 2015.
116. Wang Zhong et al. High temperature oxidation resistance of metal silicide in incorporated ZrB₂ composite coatings prepared by vacuum plasma spray // *Ceram. Int.* 41(2015) 14868–14875.
117. Tie-Gang Wang et al. Influence of Nitrogen Flow Ratio on the Microstructure, Composition, and Mechanical Properties of DC Magnetron Sputtered Zr-B-O-N Films // *J. Mater. Sci. Technol.*, 2012, 28(11), 981–991.
118. Vlček J. et. al. Hard nanocrystalline Zr-B-C-N films with high electrical conductivity prepared by pulsed magnetron sputtering // *Surf. and Coat. Technol.* 215 (2013) 186–191.
119. Minghui Zhang et al. A study of the microstructure evolution of hard Zr-B-C-N films by high-resolution transmission electron microscopy // *Acta Materialia* 77 (2014) 212–222.
120. Li Lu et al. Oxidation protection and behavior of in-situ zirconium diboride-silicon carbide coating for carbon/carbon composites // *J. of All. and Comp.* 645 (2015) 164–170.
121. Huang Min et al. Double-layer oxidation protective SiC/Cr-Al-Si coating for carbon-carbon composites // *Surf. & Coat. Technol.* 201 (2007) 7842–7846.

122. Choi Junho, Hayashi Naohiro, Kato Takahisa, Kawaguchi Masahiro. Mechanical properties and thermal stability of SiBCN films prepared by ion beam assisted sputter deposition // *Diamond & Related Materials* 34 (2013) 95–99.
123. Petrman V., Houska J., Kos S., Calta P., Vlcek J. Effect of nitrogen content on electronic structure and properties of SiBCN materials // *Acta Materialia* 59 (2011) 2341–2349.
124. Vlček J., Calta P., Steidl P., Zeman P., Čerstvý R., Houška J., Kohout J. Pulsed reactive magnetron sputtering of high-temperature Si–B–C–N films with high optical transparency // *Surface & Coatings Technology* 226 (2013) 34–39.
125. He Jie, Zhang Minghui, Jiang Jiechao, Vlček Jaroslav, Zeman Petr, Steidl Petr, Meletis Efsthios I. Microstructure characterization of high-temperature, oxidation-resistant Si-B-C-N films / *Thin Solid Films* 542 (2013) 167–173.
126. Feng Z. et. al. Preparation and Thermal Cycling Resistance of SiBCN(O) Coatings // *Key Eng. Mater.* 602-603 (2014) 393-396.
127. Ge K. et al. Si(B)CN-doped carbon nanofibers with excellent oxidation resistance // *Mater. Lett.* 112 (2013) 124-128.
128. Abu Samra H. et al. Development of a new generation of amorphous hard coatings based on the Si–B–C–N–O system for applications in extreme conditions // *Surf. Coat. Technol.* 223 (2013) 52-67.
129. Либенсон Г.А., Лопатин В.Ю., Комарницкий Г.В. Процессы порошковой металлургии. – М.: МИСиС, том 2, 2002 г. - 320 с.
130. Самсонов Г.В., Ковальченко М.С. Горячее прессование. Киев: Гос. Изд. Тех. Лит. УССР. 1962. 212 с.
131. Дорофеев Ю.Г. Динамическое горячее прессование. – М.: Металлургия, 1972, С. 176.
132. Уманский А.М. Прессование порошковых материалов.- М.: Металлургия, 1981. -80 с.
133. Shigeyuki Somiya. Handbook of Advanced Ceramics Materials, Applications, Processing, and Properties. Tokyo Institute of Technology, Japan. 2013. P. 1258.
134. Shtansky D.V., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveiko A.N., Kuttyrev A.E., Levashov E.A. Hard Tribological Ti-Cr-B-N coatings with Enhanced Thermal Stability, Corrosion- and Oxidation Resistance // *Surface and Coatings Technology*. – 2007. – Vol. 202. – P. 861 – 865.
135. Штанский Д.В., Петржик М.И., Башкова И.А., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Шевейко А.Н., Левашов Е.А. Адгезионные, фрикционные и деформационные

характеристики покрытий Ti-(Ca,Zr)-(C,N,O,P) для ортопедических и зубных имплантов // Физика твердого тела. – 2006. – Т. 48. – № 7. – С. 1231 – 1238

136. Kudryashov A.E., Levashov E.A., Aksenov L.B., Petrov V.M. Use of electric spark alloying technology and promising nanostructured electrode materials for improving the life of punching equipment // Metallurgist. – 2010. – Vol. 54. – № 7-8. – P. 514 – 522.

137. Погожев Ю.С., Левашов Е.А., Кудряшов А.Е., Милонич С, Тодорович М., Матюха В.А. Особенности влияния добавок нанодисперсных тугоплавких частиц на состав, структуру и физико-механические свойства твердого СВС-сплава СТИМ-40НА (система TiC–NiAl) // Цветные металлы. – 2005. – № 1. – С. 59 – 64.

138. Левашов Е.А., Малочкин О.В., Кудряшов А.Е., Глухов С.А. Исследование влияния нанокристаллических порошков на процессы горения и формирование состава, структуры и свойств сплава Ti–Al–B // Известия ВУЗов. Цветные металлы. – 2002. – № 3. – С. 60 – 65.

139. Левашов Е.А., Малочкин О.В., Кудряшов А.Е. Использование нанокристаллического порошка ZrO_2 в производстве сплава СТИМ-3Б на основе карбидов титана и хрома // Известия ВУЗов. Цветная Металлургия. – 2000. – № 4. – С. 47 – 50.

140. Богатов Ю.В., Рогачев А.С., Питюлин А.Н. Получение градиентных материалов на основе карбида титана в режиме силового СВС- компактирования // Тематический сборник научных трудов: «Структура, свойства и технология металлических систем и керамик», М.: МИСиС, 1988, с. 5–12.

141. Мержанов А.Г., Столин А.М. Силовое компактирование и высокотемпературная реодинамика. – Инженер.- физ. журн. – 1992. – Т. 63, № 5. – С. 515–516

142. А.Г. Мержанов, Т. Akiyama (Japan), В.В. Барзыкин, F. Bernard (France), И.П. Боровинская и др. Концепция развития самораспространяющегося высокотемпературного синтеза как области научно-технического прогресса. // Черноголовка, «Территория», 2003 г. - 369 с.

143. A. Dudek, Arch. Investigations of Microstructure and Properties in Bioceramic Coatings Used in Medicine // Metall. Mater. 56 (2011) 135.

144. Y. Huang, L. Song, T. Huang, X. Liu, Y. Xiao, Y. Wu, F. Wu, Z. Gu. Characterization and formation mechanism of nano-structured hydroxyapatite coatings deposited by the liquid precursor plasma spraying process. Biomed. Mater. 5 (2010) 1-7.

145. Y. Yonggang, J.G.C. Wolke, L. Yubao, J.A. Jansen. The influence of discharge power and heat treatment on calcium phosphate coatings prepared by RF magnetron sputtering deposition. *Mater. Sci. Mater. Med.* 18 (2007) 1061-1069.
146. D. Wu, Z. Zhang, W. Fu, X. Fan, H. Guo. Structure, electrical and chemical properties of zirconium nitride films deposited by dc reactive magnetron sputtering. *Appl. Phys. A* 64 (1997) 593–595
147. D.V. Shtansky, N.A. Gloushankova, A.N. Sheveiko, Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev, I.A. Bashkova, B.N. Mavrin, S.G. Ignatov, S.Yu. Filippovich, C. Rojas. Si-doped multifunctional bioactive nanostructured films. *Surf. Coat. Technol.* 205 (2010) 728-739.
148. D.V. Shtansky, Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev, I.A. Bashkova, A.N. Sheveiko, E.A. Levashov. Multicomponent nanostructured films for various tribological applications. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 28 (2010) 32-39.
149. B. León, in: B. León, J.A. Jansen (Eds.). *Pulsed Laser Deposition of Thin Calcium Phosphate Coatings*. // Springer, New York, 2009, p. 101.
150. H. Kim, R.P. Camata, S. Chowdhury, Y.K. Vohra. In vitro dissolution and mechanical behavior of c-axis preferentially oriented hydroxyapatite thin films fabricated by pulsed laser deposition. *Acta Biomater.* 6 (2010) 3234-3241.
151. G. Socol, A.M. Macovei, F. Miroiu, N. Stefan, L. Duta, G. Dorcioman, I.N. Mihailescu, S.M. Petrescu, G.E. Stan, D.A. Marcov, A. Chiriac, I. Poeata. Hydroxyapatite thin films synthesized by Pulsed Laser Deposition onto titanium mesh implants for cranioplasty applications. *Mater. Sci. Eng. B* 169 (2010) 159-166.
152. E.S. Thian, J. Huang, S.M. Best, Z.H. Barber, W. Bonfield. Silicon-substituted hydroxyapatite (Si-HA): Effect of annealing temperature on coating stability and bioactivity. *J. Biomed. Mater. Res.* 78A (2006) 121-128.
153. R. Junker, A. Dimakis, M. Thoneick, J.A. Jansen. Effects of implant surface coatings and composition on bone integration: a systematic review. *Clin. Oral Implants Res.* 20 (2009) 185-206.
154. M.A. Silva, P.S. Gomes, M. Vila, M.A. Lopes, J.D. Santos, R.F. Silva, M.H. Fernandes. New titanium and titanium/hydroxyapatite coatings on ultra-high-molecular-weight polyethylene-in vitro osteoblastic performance. *Biomed. Mater.* 5 (2010) 1-9.
155. Alexis de Monteynard, Frédéric Schuster, Alain Billard, Frédéric Sanchette. Properties of chromium thin films deposited in a hollow cathode magnetron powered by pulsed DC or HiPIMS. *Surf. & Coat. Technol.* 330 (2017) 241–248.

156. Hasan Elmkhah, Faridreza Attarzadeh, Arash Fattah-alhosseini, Kwang Ho Kim. Microstructural and electrochemical comparison between TiN coatings deposited through HIPIMS and DCMS techniques. *Journ. of All. and Comp.* 735 (2018) 422-429.
157. A.P. Ehiasarian, J.G. Wen, I. Petrov. Interface microstructure engineering by high power impulse magnetron sputtering for the enhancement of adhesion. *J. of Appl. Physics.* 101 (2007) 054301.
158. С.А. Башилов, П.В. Никитин. Метод формирования термостойких защитных покрытий на поверхности углерод – углеродных теплозащитных материалов. *Труды МАИ.* 37 (2010) 1-16.
159. Venci A. et al. Microstructures and tribological properties of ferrous coatings deposited by APS (Atmospheric Plasma Spraying) on Al-alloy substrate // *FME Transactions* 34 (2006) 151-157.
160. Liu X. et. al. Bimodal microstructure ZrB_2 - $MoSi_2$ coating prepared by atmospheric plasma spraying for carbon/carbon composites against long-term ablation. *Ceram. Int.* 43 (2017) 16659–16667.
161. Hu C. et al. In-situ fabrication of ZrB_2 -SiC/SiC gradient coating on C/C composites. *J. of All. and Comp.* 646 (2015) 916-923.
162. Спектор Ю.Е. и др. Технология нанесения и свойства покрытий // Ю.Е. Спектор, Р.Г. Еромасов: курс лекций.- Красноярск, 2008, 271 с.
163. Faustini M. et. al. Hydrophobic, antireflective, self-Cleaning, and antifogging sol-gel coatings: an example of multifunctional nanostructured materials for photovoltaic cells. *Chem. of Mater.* 22 (2010) 4406–4413.
164. Bianco R. Pack cementation diffusion coatings. *Metal. and Cer. Prot. Coat.* 9 (1996) 236-260.
165. Creighton J. R. et al. Introduction to Chemical Vapor Deposition (CVD). ASM International. All Rights Reserved. Chemical Vapor Deposition.- 2001, 7 с.
166. Zhang Y. et. al. Effect of the surface microstructure of SiC inner coating on the bonding strength and ablation resistance of ZrB_2 -SiC coating for C/C composites. *Cer. Int.* 42 (16) (2016) 18657-18665.
167. A. Maghsoudipour, F. Moztarzadeh, M. Saremi, J.G. Heinrich, Oxidation behavior of AlN– Al_2O_3 composites, *Ceram. Int.* 30 (2004) 773–783.
168. Shiryaev A.A. Thermodynamic of SHS: Modern approach // *Int. J. of SHS.* – 1995. – Vol. 4. – № 4. – P. 351 – 362.

169. Мержанов А.Г., Мукасян А.С. Твердопламенное горение. М.: ТОРУС ПРЕСС. 2007. 336 с.
170. Хина Б.Б. Кинетика тепло- и массопереноса с гетерофазными реакциями в высокотемпературных процессах получения тугоплавких материалов и защитных покрытий. Докт. Дисс. – Минск, 1993.
171. Письменская Е.Б., Рогачев А.С., Ковалев Д.Ю., Пономарев В.И. Механизм образования алюминидов меди в режиме теплового взрыва // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2000. – № 12. – С. 1985 – 1990.
172. Пономарев В.И., Хоменко И.О., Мержанов А.Г. Лабораторный метод динамической рентгенографии // Кристаллография. – 1995. – Т. 40. – № 1. – С. 14 – 17.
173. Ковалев Д.Ю., Пономарев В.И., Зозуля В.Д. Динамика фазовых переходов при СВС порошковой системы $3\text{Cu}-\text{Al}$ в режиме теплового взрыва // Физика горения и взрыва. – 2001. – Т. 37. – № 6. – С. 66 – 70.
174. Рогачев А.С., Шкиро В.М., Чаусская И.Д., Швецов М.В. Безгазовое горение в системе титан-углерод-никель // Физика горения и взрыва. – 1988. – Т. 24. – № 6. – С. 86 – 93.
175. Рогачев А.С., Мукасян А.С., Мержанов А.Г. Структурные превращения при безгазовом горении систем титан-углерод и титан-бор // ДАН СССР. – 1987. – Т. 297. – № 6. – С. 1425 – 1428
176. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: Изд-во МИСиС, 2002.
177. Шелехов Е.В., Свиридова Т.А. Программы для рентгеновского анализа поликристаллов // МиТОМ. – 2000. – № 8. – С. 16 – 19.
178. Литовченко С.В., Доценко Е.А., Кочетова С.Ю. Приготовление образцов для металлографического исследования микроструктуры. – Х.: ХНУ имени В. Н. Каразина, 2012. – 18с.
179. Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П., Джой Д., Фиори Ч., Лифшин Ф. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: в двух книгах. Пер. с англ. М.: Мир. 1984. 303 с.
180. Лившиц Б.Г., Крапошин В.С., Линецкий Я.Л. Физические свойства металлов и сплавов.- М.: Металлургия.- 1980.- 320 с.
181. Савкин А.Н. Твердость материалов. Методические указания / А.Н. Савкин, В.И. Водопьянов, А.А. Белов // РПК «Политехник». – Волгоград, 2004.

182. ГОСТ 2999-75 СТ СЭВ 470-77. Металлы и сплавы. Метод измерения твердости по Виккерсу. – Москва: Издательство стандартов, 1987.
183. Oliver W.C., Pharr G.M., An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *J. Mater. Res.* 1992. P. 1564-1583.
184. Петржик М.И., Левашов Е.А. Современные методы изучения функциональных поверхностей перспективных материалов в условиях механического контакта // *Кристаллография* 52 (6) (2007) 1002-1010.
185. Сивухин Д.В. Термодинамика и молекулярная физика (Общий курс физики; Т. II). – М.: Наука, 1990. §52-54.
186. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V. Elemental analysis of coatings by high-frequency glow discharge optical emission spectroscopy. *Prot. of Met. and Phys. Chem. of Surf.* 2012. T. 48. № 5. С. 585-590.
187. Самсонов Г.В., Дворина Л.А., Рудь Б.М. Силициды. М.: Металлургия, 1979. - 272 с.
188. Гусев А.И. Фазовые равновесия в тройных системах М-Х-Х' и М-Al-X (М-переходной металл, Х, Х'-В, С, N, Si) и кристаллохимия тройных соединений // *Успехи химии* 65 (1996) 407-451.
189. H. Erdem Camurlu, Filippo Maglia. 2009 *J. of the Europ. Cer. Soc.* 29 1501–1506
190. Yu.S. Pogozhev, A.Yu. Potanin, E.A. Levashov, D.Yu. Kovalev. The features of combustion and structure formation of ceramic materials in the Cr–Al–Si–B system // *Cer. Int.* 2014. Vol. 40. P. 16299–16308.
191. E.I. Patsera, E.A. Levashov, V.V. Kurbatkina, D.Yu. Kovalev. Production of ultra-high temperature carbide (Ta,Zr)C by self-propagating high-temperature synthesis of mechanically activated mixtures // *Cer. Int.* 2015. Vol. 41. P. 8885–8893.
192. E.A. Levashov, Yu.S. Pogozhev, A.Yu. Potanin, N.A. Kochetov, D.Yu. Kovalev, N.V. Shvyndina, T.A. Sviridova, Self-propagating high-temperature synthesis of advanced ceramics in the Mo–Si–B system: Kinetics and mechanism of combustion and structure formation, *Cer. Int.* 40 (2014) 6541–6552.
193. J.K. Jain, S.P. Gupta, Intermetallic compound formation in the Zr–Al–Si ternary system, *Mater. Characterization* 49 (2003) 139-148.
194. D.Yu. Kovalev, A.Yu. Potanin, E.A. Levashov, N.F. Shkodich, Phase formation dynamics upon thermal explosion synthesis of magnesiumdiboride, *Cer. Int.* 42 (2016) 2951-2959.

195. Wang Tie-Gang et al. J. Mater. Sci. Technol. 28 (11) (2012) 981.
196. C. Mitterer et al. Surf. Coat. Technol. 54/55 (1992) 329-334.
197. Мовчан Б.А., Демчишин А.В. Исследование структуры и свойств конденсатов Ni, Ta, V // Физика металлов. –28 (1969) 653.
198. Abbas Teimouri et al. Synthesis and characterization of a chitosan/montmorillonite/ZrO₂ nanocomposite and its application as an adsorbent for removal of fluoride // RSC Advances 5 (2015) 6771–6781.
199. Agorku E.S. et al. Enhanced visible-light photocatalytic activity of multi-elements-doped ZrO₂ for degradation of indigo carmine // Journal of rare earths. 33 (5) (2015) 498-506.
200. Mikhail Chubarov et al. On the effect of silicon in CVD of sp² hybridized boron nitride thin films // Cryst. Eng. Comm. 15 (2013) 455–458.
201. Luqman A. Adams et al. Sol-Gel Synthesis of SiO₂-CaO-Na₂O-P₂O₅ Bioactive Glass Ceramic from Sodium Metasilicate // New Journal of Glass and Ceramics. 3 (2013) 11-15.
202. Saci L. et al. FTIR investigations on X-N bonds of annealed PolySi/NIDOS films // 8th International Conference on Electrical and Electronics Engineering (ELECO): Book of abstracts.- Turkey, 2013.-pp.407-410.
203. Sandra Raquel Kunst et al. Characterization of Siloxane-poly(methyl methacrylate) Hybrid Films Obtained on a Tinplate Substrate Modified by the Addition of Organic and Inorganic Acids // Materials Research 18 (1) (2015) 151-163.
204. Tengdelius L. et al. Journal of Crystal Growth 453 (2016) 71–76.
205. Наноструктурные покрытия // под ред. А. Кавалейро и Д. де Хоссана.-М: Техносфера.- 2011.- 752 с.
206. Carlos Sérgio Ferreira et al. Rice Husk Reuse in the Preparation of SnO₂/SiO₂ Nanocomposite // Materials Research. 18 (3) (2015) 639-643.
207. M. W. Chase, Jr., NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition, American Institute of Physics, Woodbury, NY, 1998.
208. Manab Mallik, Ansu J. Kailath, K.K. Ray, R. Mitra. Electrical and thermophysical properties of ZrB₂ and HfB₂ based composites. J. of the Europ. Cer. Soc. 32 (2012) 2545–2555.
209. M. W. Chase, Jr., NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition, American Institute of Physics, Woodbury, NY, 1998.
210. J. W. Zimmermann, G. E. Hilmas, W. G. Fahrenholtz, R. B. Dinwiddie, W. D. Porter, H. Wang, Thermophysical Properties of ZrB₂ and ZrB₂-SiC Ceramics, J. Am. Ceram. Soc., 91 (5) (2008) 1405–1411.

211. Dilip M. Shah. MoSi_2 and other silicides. As high temperature structural materials. Pratt & Whitney 400 Main St. E. Hartford, CT. 06108. Superalloys. 1992. P. 409-422.
212. Y. Yu, R. Luo, Q. Xiang, Y. Zhang, T. Wang. Antioxidation properties of a $\text{BN/SiC/Si}_3\text{N}_4\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ multilayer coating for carbon/carbon composites // Surf. & Coat. Techn. 2015. Vol. 277. P. 7–14.
213. J. Liu, L.-Y. Cao, J.-F. Huang, Y. Xin, W.-D. Yang, J. Fei, C.-Y. Yao. A $\text{ZrSiO}_4/\text{SiC}$ oxidation protective coating for carbon/carbon composites // Surf. & Coat. Techn. 2012. Vol. 206. P. 3270–3274.
214. A.Yu. Potanin, Yu.S. Pogozhev, E.A. Levashov, A.V. Novikov, N.V. Shvindina, T.A. Sviridova. Kinetics and oxidation mechanism of $\text{MoSi}_2\text{-MoB}$ ceramics in the 600–1200 °C temperature range. Cer. Int. 2017. Vol. 43. No 13. P. 10478-10486.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

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

Общество с ограниченной ответственностью
«НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ «МЕТАЛЛ»

УТВЕРЖДАЮ
Проректор НИТУ «МИСиС»
по науке и инновациям



УТВЕРЖДАЮ
Зам. генерального директора
ООО «НПО «МЕТАЛЛ»



ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ИНСТРУКЦИЯ

на производство дисковых керамических мишеней-катодов на основе борида и
силицида циркония для ионно-плазменного осаждения
многокомпонентных высокотемпературных покрытий

ТИ 45-11301236-2018

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

Настоящая технологическая инструкция распространяется на производство дисковых керамических мишеней-катодов на основе борида и силицида циркония, изготовленных из заготовок, полученных по технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), совмещенного с прессованием (СВС-П), и предназначенных для ионно-плазменного осаждения многокомпонентных высокотемпературных покрытий, применяемых в различных отраслях промышленности.

Мишени-катоды должны удовлетворять требованиям п. 5 настоящей технологической инструкции.

Инструкция предназначена для производства мишеней-катодов в условиях производственного участка ООО «НПО «МЕТАЛЛ», а также для организации производства на других предприятиях.

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата.	ТИ 45-11301236-2018			
Разраб.	Яшук				ПРОИЗВОДСТВО ДИСКОВЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МИШЕНЕЙ-КАТОДОВ НА ОСНОВЕ БОРИДА И СИЛИЦИДА ЦИРКОНИЯ ДЛЯ ИОННО-ПЛАЗМЕННОГО ОСАЖДЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОКРЫТИЙ	Лит.	Лист	Листов
Пров.	Погожев						2	27
№ контр.	Мальцева					НИТУ «МИСиС» ООО «НПО «МЕТАЛЛ»		
Утв.	Кудряшов							

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

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

Общество с ограниченной ответственностью
«НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ «МЕТАЛЛ»

УТВЕРЖДАЮ
Проректор НИТУ «МИСиС»
по науке и инновациям


М.Р. Филонов
_____ 2018 г.

УТВЕРЖДАЮ
Зам. генерального директора
ООО «НПО «МЕТАЛЛ»


А.Е. Кудряшов
_____ 2018 г.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ИНСТРУКЦИЯ

на производство гетерофазного порошкового полуфабриката на основе борида и
силицида циркония методом самораспространяющегося высокотемпературного
синтеза

ТИ 46-11301236-2018

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

Инструкция предназначена для производства гетерофазного порошкового полуфабриката в условиях производственного участка ООО «НПО «МЕТАЛЛ», а также для организации производства на других предприятиях.

174

ПРИЛОЖЕНИЕ В

ОКП 19 8411

ГР _____

Группа В 51

УТВЕРЖДАЮ

Зам. генерального директора
ООО «Научно-производствен-
ное объединение «Металл»
А.Е.Кудряшов
11 2016 г.



МИШЕНИ ФУНКЦИОНАЛЬНО-ГРАДИЕНТНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ СВС-П

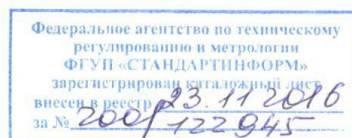
Технические условия

ТУ 1984-023-11301236-2016

(Взамен ТУ 1984-023-11301236-2006)

Срок действия установлен с 05.12.2016 до 05.12.2026

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



ПРИЛОЖЕНИЕ Г



СВИДЕТЕЛЬСТВО О РЕГИСТРАЦИИ НОУ-ХАУ

На основании «Положения о правовой охране секретов производства (ноу-хау) ННТУ «МИСиС», утвержденного ректором «15» декабря 2015 г., проведена регистрация секрета производства (ноу-хау):

***Состав и способ получения гетерофазного порошкового
полуфабриката на основе боридов и силицидов циркония и
молибдена для шликерного осаждения
высокотемпературных защитных покрытий***

Правообладатель: *федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»*

Авторы: Левашов Евгений Александрович,
Погожев Юрий Сергеевич,
Потанин Артем Юрьевич,
Кудряшов Александр Евгеньевич,
Новиков Александр Валентинович,
Яцюк Иван Валерьевич

Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау ННТУ «МИСиС»
№ 38-164-2017 ОИС от “ 27” декабря 2017 г



Проректор по науке и инновациям

 /М.Р. Филонов/

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель генерального директора
ООО «НПО «МЕТАЛЛ»



А.Е. Кудряшов

«30» октября 2017 г.

АКТ

опытно-промышленной проверки СВС-технологии получения дисковых мишеней-катодов на основе борида и силицида циркония

Настоящий акт составлен в том, что на Научно-производственном участке СВС-технологий Общества с ограниченной ответственностью «НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ «МЕТАЛЛ» (ООО «НПО «МЕТАЛЛ») в период с 02 октября 2017 г. по 30 октября 2017 г. была проведена опытно-промышленная проверка СВС-технологии производства дисковых керамических мишеней-катодов на основе борида и силицида циркония для ионно-плазменного осаждения многокомпонентных высокотемпературных покрытий.

В результате проверки были изготовлены экспериментальные дисковые мишени-катоды диаметром 125 мм следующих марок:

1. Мишень-катод состава 100 % ZrB_2 в количестве 3 шт.;
2. Мишень-катод состава 80 % ZrB_2 + 20 % Si в количестве 3 шт.;
3. Мишень-катод состава 50 % ZrB_2 + 50 % $ZrSi_2$ в количестве 3 шт.;
4. Мишень-катод состава 45 % ZrB_2 + 45 % $ZrSi$ + 10 % $ZrSiAl_2$ в количестве 3 шт.

Характеристики изготовленных экспериментальных дисковых мишеней-катодов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристики изготовленных экспериментальных дисковых мишеней-катодов.

Состав мишени-катода	Наименование параметра	Единицы измерения	Измеренные значения		
			№ мишени-катода		
			1	2	3
100% ZrB_2	Остаточная пористость	%	2,8	2,6	2,7
80% ZrB_2 + 20% Si			2,7	2,4	2,9
50% ZrB_2 + 50% $ZrSi_2$			2,2	2,3	2,1
45% ZrB_2 + 45% $ZrSi$ + 10% $ZrSiAl_2$			3,0	2,8	2,7
100% ZrB_2	Плоскостность	мм	0,04	0,04	0,03
80% ZrB_2 + 20% Si			0,02	0,02	0,01
50% ZrB_2 + 50% $ZrSi_2$			0,03	0,02	0,03
45% ZrB_2 + 45% $ZrSi$ + 10% $ZrSiAl_2$			0,04	0,03	0,04
100% ZrB_2	Геометрически е размеры (диаметр)	мм	123,1	124,0	125,5
80% ZrB_2 + 20% Si			124,8	126,1	125,3
50% ZrB_2 + 50% $ZrSi_2$			123,9	123,2	121,2
45% ZrB_2 + 45% $ZrSi$ + 10% $ZrSiAl_2$			126,7	123,4	125,3
100% ZrB_2	Геометрически е размеры (толщина)	мм	7,6	7,8	6,9
80% ZrB_2 + 20% Si			5,7	6,2	6,6
50% ZrB_2 + 50% $ZrSi_2$			8,0	6,7	7,2
45% ZrB_2 + 45% $ZrSi$ + 10% $ZrSiAl_2$			7,4	7,2	6,7

Заключение:

Экспериментальные дисковые мишени-катоды, изготовленные на Научно-

производственном участке СВС- технологий ООО «НПО «МЕТАЛЛ» по своим техническим характеристикам пригодны для использования в технологии магнетронного напыления многокомпонентных защитных покрытий высокотемпературного назначения.

По результатам проведенной опытно-промышленной проверки СВС- технологии разработана технологическая инструкция ТИ 45-11301236-2018 на производство дисковых керамических мишеней-катодов на основе борида и силицида циркония для ионно-плазменного осаждения многокомпонентных высокотемпературных покрытий.

Начальник сектора



А.В. Мальцев

Инженер



И.А. Мальцева

ПРИЛОЖЕНИЕ Е



УТВЕРЖДАЮ

Первый заместитель генерального
директора ОАО «Композит»

А.Н. Тимофеев
«15» февраля 2018 г.

АКТ

газодинамических испытаний компактной керамики на основе ZrB_2 - $ZrSi_2$ и ZrB_2 - SiC

Настоящий акт составлен в том, что в период с «1» февраля 2018 г. по «15» февраля 2018 г. специалистами ОАО «Композит» были проведены газодинамические испытания серии керамических образцов на основе ZrB_2 - $ZrSi_2$ и ZrB_2 - SiC по определению окислительной стойкости к воздействию высокоэнтальпийного газового потока.

Испытания проводились на компактных керамических образцах, полученных в НИТУ «МИСиС» путем консолидации гетерофазного порошкового СВС полуфабриката методом горячего прессования. Составы керамических образцов и их характеристики до проведения газодинамических испытаний представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Составы и характеристики образцов до проведения испытаний.

№ п/п	Состав образца	Масса, г	Ø, мм	h, мм	ρ, г/см ³
1	50% ZrB_2 + 50% $ZrSi_2$	16,76	20,0	10,0	5,33
2	75% ZrB_2 + 25% SiC	16,83	20,0	10,0	5,44
3	71,25% ZrB_2 + 23,75% SiC + 5% $MoSi_2$	18,40	20,0	10,5	5,27

Режим газодинамических испытаний: расход рабочего газа – 60 л/мин., расход обжимающего газа – 100 л/мин., давление рабочего газа – 0,35 МПа, давление обжимающего газа – 0,1 МПа, ток дуги – 350 А, напряжение дуги 260 В, расстояние между торцом образца и выходным соплом плазматрона 80 мм.

Результаты газодинамических испытаний образцов представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты газодинамических испытаний компактных керамических образцов.

№ п/п	Состав образца	Температурно-временные характеристики при испытаниях			Характеристики образцов после испытаний			
		Максимальная Температура на поверхности образца, °С	Продолжительность воздействия потока, с	Время нагрева поверхности образца до максимальной температуры, с	Масса, г	Ø, мм	h, мм	Толщина окисленного слоя, мкм
1	50% ZrB_2 + 50% $ZrSi_2$	2085	105	32	16,85	20,3	10,3	230-250
2	75% ZrB_2 + 25% SiC	2095	130	50	16,87	20,1	10,2	200-230
3	71,25% ZrB_2 + 23,75% SiC + 5% $MoSi_2$	2100	130	47	18,43	20,0	10,6	180-200

Выводы

1. Образцы компактной керамики на основе ZrB_2 - $ZrSi_2$ и ZrB_2 - SiC выдержали газодинамические испытания в указанных условиях без оплавления, разрушения и эрозии.

2. В процессе испытаний происходит некоторое увеличение массы, диаметра и толщины образцов компактной керамики на основе ZrB_2 - $ZrSi_2$ и ZrB_2 - SiC за счет образования на поверхности защитного оксидного слоя. Сквозное окисление образцов отсутствует.

3. Наилучшую стойкость к воздействию высокотемпературного газового потока демонстрирует образец № 3 состава 71,25 % ZrB_2 + 23,75 % SiC + 5 % $MoSi_2$.

4. Компактная керамика на основе ZrB_2 - $ZrSi_2$ и ZrB_2 - SiC может быть рекомендована для изготовления элементов конструкций техники специального назначения, работающих в условиях непродолжительных тепловых нагрузок или эксплуатируемых одноразово.

Начальник отделения керамоматричных композитов
и окислительностойких покрытий



Е.А. Богачев

Начальник отдела по исследованию свойств
материалов и покрытий



В.П. Вагин