

На правах рукописи



**ЯЦЮК ИВАН ВАЛЕРЬЕВИЧ**

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

Специальность

05.16.06 - Порошковая металлургия и композиционные материалы

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Москва 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»).

**Научный руководитель:**

**Левашов Евгений Александрович**  
доктор технических наук, профессор

**Официальные оппоненты:**

**Горшков Владимир Алексеевич**

доктор технических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова» Российской академии наук (ИСМАН), г. Черноголовка, лаборатория жидкофазных СВС-процессов и литых материалов, ведущий научный сотрудник

**Терентьева Валентина Сергеевна**

доктор технических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», г. Москва, кафедра «Перспективные материалы и технологии аэрокосмического назначения», профессор

**Ведущая организация**

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный технический университет» (ФГБОУ ВО «СамГТУ»), г. Самара

Защита диссертации состоится «23» мая 2018 года в 14:00 в аудитории К-212 на заседании диссертационного совета Д 212.132.05 при НИТУ «МИСиС» по адресу: г. Москва, ул. Крымский вал, д.3.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС» и на сайте <http://www.misis.ru>.

Отзывы на автореферат направлять по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, 4, НИТУ «МИСиС», ученому секретарю диссертационного совета Лобовой Т.А.

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2018 г.

Ученый секретарь диссертационного совета



Т. А. Лобова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

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. 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.

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, 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  $Me^{(IV-VI)}-Si-B$  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».

### **Цель диссертационной работы**

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  $\text{Zr-Si-B-Al}$  и  $\text{Zr-Si-B-C}$ ;
- 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**

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

2. Определена стадийность химических превращений в волне горения смесей  $\text{Zr-Si-B-(Al)}$  и  $\text{Zr-Si-B-C}$ . В зоне горения из расплава первоначально выделяется фаза  $\text{ZrB}_2$ , а фазы  $\text{ZrSi/ZrSi}_2(\text{ZrSiAl}_2)$  или  $\text{SiC}$  образуются с временной задержкой в 0,5 с. Изменение  $T_2$  путем подогрева от внешнего источника тепла в интервале 298-700 К или путем разбавления реакционной смеси конечным продуктом  $\text{ZrB}_2$ -50% $\text{ZrSi}$  в количестве от 20 до 40 % качественно не влияет на стадийность фазообразования.

3. Показана взаимосвязь физико-механических свойств керамических материалов в системе  $\text{Zr-Si-B-Al}$  от соотношения компонентов в реакционных смесях, проявляющаяся в том, что рост концентрации Si и Al приводит к увеличению доли легкоплавких эвтектик  $\text{Zr-Si}$ ,  $\text{Zr-Al}$  и  $\text{Al-Si}$ . Это способствует снижению остаточной пористости керамики  $\text{ZrB}_2$ - $\text{ZrSi}_2$ - $\text{ZrSi}$ - $\text{ZrSiAl}_2$  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  $\text{Zr-Si-B-(Al)}$  и  $\text{Zr-Si-B-C-(Mo)}$  наиболее высокой жаростойкостью (свыше 2000 °С) обладают керамические материалы, в структуре которых содержатся соединения  $\text{ZrSi}$ ,  $\text{ZrSi}_2$ ,  $\text{ZrSiAl}_2$ ,  $\text{SiC}$  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  $\text{ZrB}_2/\text{SiC}$  и теплопроводностью керамики  $\text{ZrB}_2$ - $\text{SiC}$ - $\text{MoSi}_2$ , проявляющаяся в том, что с увеличением

доли SiC от 25 до 75 % наблюдается рост коэффициента теплопроводности от 55 до 114 Вт/(м×К), что способствует быстрому отводу тепла из зоны контакта с высокотемпературным потоком окислительного газа.

### **Практическая значимость**

1. Установлены оптимальные технологические режимы силового СВС-компактирования и изготовлены керамические мишени-катоды на основе  $ZrB_2$ – $ZrSi/ZrSi_2(ZrSiAl_2)$ . Разработана технологическая инструкция ТИ 45-11301236-2018 на производство дисковых керамических мишеней-катодов на основе боридов и силицидов циркония для ионно-плазменного осаждения многокомпонентных высокотемпературных покрытий.

2. В ООО «НПО «МЕТАЛЛ» проведена апробация новых составов мишеней-катодов на основе  $ZrB_2$ – $ZrSi/ZrSi_2(ZrSiAl_2)$  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  $ZrB_2 + X \% SiC$  ( $X = 25, 50$  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 боридов, силицидов 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  $ZrB_2$ –SiC на ОАО «Композит». Наилучшей стойкостью при 2100 °С за 130 секунд испытаний обладает керамика  $ZrB_2 + 25\% SiC + 5\% MoSi_2$ .

### **На защиту выносятся**

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 СВС-компактирования как метод получения компактных керамических материалов  $ZrB_2$ – $ZrSi$ – $ZrSi_2$  и  $ZrB_2$ –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.

#### **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 конференции «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов» (Россия, Москва, 2017 г.).

#### **Публикации по теме диссертации**

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 «Ноу-хау».

#### **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 существующими литературными данными.



### **Личный вклад автора**

Диссертация является законченной научной работой, в которой обобщены результаты исследований, полученные лично автором и в соавторстве. Основная роль в получении и обработке экспериментальных данных, анализе и обобщении результатов принадлежит автору работы. Обсуждение и интерпретация полученных результатов проводилась совместно с научным руководителем и соавторами публикаций. Основные положения и выводы диссертационной работы сформулированы автором.

### **Структура и объем диссертации**

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.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** приведена общая характеристика работы, дано обоснование актуальности выбранной темы, сформулированы цели и задачи исследования, изложены основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** представлен аналитический обзор литературы, в котором рассмотрены физико-химические основы СВС, указаны преимущества технологий СВС в сравнении с традиционными технологиями порошковой металлургии в части создания высокотемпературной керамики. Рассмотрен и описан процесс механического активирования для высокоэнергетической обработки реакционных смесей.

Показано, что кремнийсодержащая керамика на основе  $ZrB_2$  с добавками силицидов Zr, Mo и SiC перспективна в качестве конструкционного материала для изготовления теплонагруженных узлов и деталей ракетно-космической техники, мишеней-катодов для нанесения тонких защитных пленок, гетерофазного высокодисперсного порошкового полуфабриката, служащего прекурсором для получения компактной керамики по технологиям горячего прессования (ГП) и искрового плазменного спекания (ИПС). В первую очередь это связано с комплексом уникальных свойств такой керамики: повышенной высокотемпературной прочностью, высокими значениями твердости, электро- и теплопроводности, химической стойкости, термостойкости и относительно низкой плотностью ( $\sim 6 \text{ г/см}^3$ ).

В литературном обзоре показано, что в процессе высокотемпературного окисления на поверхности кремнийсодержащей керамики и покрытий на основе  $ZrB_2$  образуется



плотная оксидная пленка состава  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-(ZrSiO}_4\text{)}$ , способная блокировать диффузию кислорода вглубь материала, залечивать трещины и дефекты.

Проанализированы различные способы получения высокотемпературной керамики на основе тугоплавких соединений, в том числе  $\text{ZrB}_2$  с кремнийсодержащими добавками. Описаны технологии силового СВС-компактирования, ГП, ИПС, горячего изостатического прессования (ГИП), их разновидности и комбинированные «гибридные технологии», заключающиеся в сочетании СВС как способа получения высокодисперсных порошков с ГП и ИПС.

В результате анализа литературы показана перспектива получения новых составов мишеней-катодов на основе боридов и силицидов циркония для инно-плазменного напыления жаростойких покрытий. Одним из эффективных методов осаждения является магнетронное распыление СВС мишеней-катодов, содержащих в своем составе необходимые элементы в заданном соотношении.

**Во второй главе** дано описание используемых в работе материалов, методик исследования и оборудования.

В качестве исходных компонентов применялись порошки циркония, алюминия, бора, технического углерода (сажи), графита, кремния, карбида кремния марки 54С F800 и МА СВС, дисилицида молибдена. Составы реакционных смесей приведены в таблицах 1 и 2. Выбрана оптимальная схема приготовления многокомпонентных реакционных смесей в системе  $\text{Zr-Si-B-C-(Mo)}$ . Опробовано несколько вариантов смешивания порошков Zr, Si, В и С (сажа): в шаровой вращающейся мельнице (ШВМ); механическое активирование (МА) смеси Si+С в планетарной центробежной мельнице (ПЦМ) с последующим домешиванием порошков Zr и В в ШВМ; в ШВМ порошков Zr, В и SiC марки 54С F800; в ШВМ порошков Zr, В и SiC, полученного МА СВС.

Таблица 1 – Составы реакционных смесей в системе  $\text{Zr-(Si)-B-(Al)}$

Состав	Расчетный фазовый состав продуктов, масс. %	Zr, %		Si, %		B, %		Al, %	
		масс.	ат.	масс.	ат.	масс.	ат.	масс.	ат.
1	100 % $\text{ZrB}_2$	81,0	33,3	-	-	19,0	66,7	-	-
2	80 % $\text{ZrB}_2$ + 20 % Si	64,7	20,4	20,0	38,7	15,3	40,9	-	-
3	50 % $\text{ZrB}_2$ + 50 % $\text{ZrSi}_2$	73,0	33,3	16,5	37,8	10,5	28,9	-	-
4	47,2 % $\text{ZrB}_2$ + 47,2 % $\text{ZrSi}$ + 5,6 % Al	75,9	40,0	11,7	20,0	6,8	30,0	5,6	10,0

Все реакционные смеси готовились в среде изопропилового спирта во избежание

воспламенения Zr. Для предотвращения испарения алюминия в процессе горения смеси состава 4 использовалась методика разбавления инертным компонентом – конечным продуктом (без алюминия) в количестве 20, 30 и 40 %.

Исследование влияния начальной температуры  $T_0$  на температуру  $T_z$  и скорость  $U_z$  горения проводились в лабораторном СВС-реакторе.  $T_z$  измерялась с помощью W-Re термопары «BP5/BP20». Скорость горения определялась по данным высокоскоростной видеосъемки.

Таблица 2 – Составы реакционных порошковых смесей в системе Zr–Si–B–C–(Mo)

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

Стадийность фазовых превращений в волне горения изучалась методом динамического рентгенофазового анализа (ДРФА). Процесс проводился в среде гелия при давлении 1–2 атм. Для покадровой съемки рентгенограмм использовался однокоординатный позиционно-чувствительный линейный детектор «ЛКД-41» (Россия). Экспозиция кадров варьировалась от 0,25 до 1 с.

Для изучения динамики структурных превращений в волне горения применялся также метод закалки фронта горения в медном клине с последующим проведением электронно-микроскопического и локального микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) характерных участков остановленного фронта горения (ОФГ) с применением сканирующего электронного микроскопа «S-3400N» (Hitachi, Япония), оснащенного рентгеновским энергодисперсионным спектрометром «NORAN» (Thermo Scientific, США). Микроскоп также использовался для исследования микроструктуры компактных образцов, порошков и покрытий.

Компактную керамику получали по технологии силового СВС- компактирования в песчаной реакционной пресс-форме на гидравлическом прессе марки «ДА-1532Б» (Россия) при давлении прессования 70-200 кгс/см<sup>2</sup>. Пористую керамику для получения гетерофазного порошкового полуфабриката для последующей консолидации методами ГП и ИПС получали без приложения внешнего давления. Спеки подвергали размолу в ШВМ.

Консолидацию порошков  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  методом ГП проводили на установке «DSP 515 SA» (Dr. Fritsch Sondermaschinen GmbH, Германия) и методом ИПС на установке «Labox 650» (SinterLand, Япония). Процессы ГП и ИПС проводили в вакууме при температуре 1800 °С, давлении 30 МПа и времени выдержки при максимальной температуре 10 минут.

Рентгеноструктурный фазовый анализ (РФА) выполнен на автоматизированном дифрактометре «ДРОН 4-07» (Россия). Плотность компактных образцов определяли методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 25281-82 на аналитических весах «GR-202» (AND, Япония). Пикнометрическую плотность образцов измеряли на гелиевом пикнометре «АссуРус 1340» (Micromeritics, Австрия). Твердость образцов измеряли методом Виккерса по ГОСТ 2999-75 с помощью твердомера марки «HVS-50» (Time Group Inc., Китай). Модуль упругости  $E$  и упругое восстановление  $W$  определяли методом Оливера-Фарра на твердомере «Nano-Hardness Tester» (CSM Instruments, Швейцария) при нагрузке 30 мН.

Температуропроводность определяли на установке «LFA 447 NANOFLASH» (NETZSCH, Германия). Теплопроводность  $\lambda$  (Вт/(м×К)) рассчитывали из уравнения  $\lambda = a \times \rho \times c_p$ , где,  $a$  - температуропроводность образцов, м<sup>2</sup>/с;  $\rho$  – истинная плотность, кг/м<sup>3</sup>;  $c_p$  – удельная теплоемкость, Дж/(кг×К). Для измерения температурных коэффициентов линейного расширения (ТКЛР)  $\alpha$  (К<sup>-1</sup>) использовали dilatометр «DIL 402 C» (NETZSCH, Германия). Измерения проводили в Ar в температурном интервале 25÷1500 °С на СВС+ГП образцах составов 5-8.

Испытания мишеней проводились на установке магнетронного напыления «УВН-2М» (Россия). В качестве распыляемого материала использовали СВС-мишени составов 1, 2 и 4. Покрываются осаждали на подложки из поликора «ВК-100-1», твердого сплава «ВК6М» в среде Ar (99,993 %), смеси Ar+15%N<sub>2</sub> и N<sub>2</sub> (99,999 %).

Для оценки жаростойкости проводились отжиги в печи марки «SNOL 2.3 1.8/10» (AB «UMEG-GROUP», Литва) при 1200 °С в течение 30 часов с последующим взвешиванием и отбором образцов после первых 30 мин испытаний. Для изучения жаростойкости покрытий отжиги проводились на воздухе при температурах 600-1200 °С с шагом 100 °С с выдержкой в течение 1 часа. Кроме того, отжиги проводились в муфельной печи «ЛНТ 02/16/P310» (Nabertherm, Германия) при 1300 °С, 1400 °С и 1500 °С в течение 1-10 мин и эксперименты по термоциклированию при 1000 °С (20, 50 и 100 циклов по 5 минут).

Стеновые испытания на окислительную стойкость в потоке высокоэнтальпийного газа (огневые испытания) проводили на плазматроне мощностью 200 кВт в ОАО «Композит» (г. Королев, Россия).

В третьей главе приведены результаты изучения кинетики и механизма горения, стадийности фазо- и структурообразования в волне горения смесей Zr–Si–B–(Al). Изучен фазовый состав, микроструктура и свойства компактных продуктов синтеза, а также структура и свойства покрытий, полученных распылением синтезированных мишеней-катодов  $\text{ZrB}_2\text{--ZrSi}_2\text{--ZrSi--ZrSiAl}_2$ .

Показано, что в системе Zr–Si–B–(Al) экспериментальные зависимости  $T_e$  и  $U_e$  от  $T_0$  имеют линейный характер (рисунок 1), что свидетельствует о едином механизме горения и неизменной стадийности химических превращений. Взаимодействие между исходными компонентами в процессе горения протекает через расплав Zr–Si–(B), образующийся в результате плавления Zr и Si, двойных эвтектик Zr–Si ( $T_{\text{пл}}$  1643 и 1843 К, соответственно) и эвтектики Zr–B ( $T_{\text{пл}}$  1950 К). Что касается состава 4 (47,2% $\text{ZrB}_2$  + 47,2% $\text{ZrSi}$  + 5,6%Al), то для смесей, разбавленных конечным продуктом X, увеличение  $T_0$  приводит к прямо пропорциональному росту  $T_e$  и  $U_e$ , что также свидетельствует о едином механизме горения и взаимодействии через жидкую фазу.

На основании полученных экспериментальных зависимостей  $T_e$  и  $U_e$  от  $T_0$  были рассчитаны значения эффективной энергии активации процесса горения ( $E_{\text{эфф}}$ ) для составов 2–4, которые находятся в диапазоне 63–225 кДж/моль. Это также свидетельствуют об определяющей роли процессов, протекающих в расплаве. Для состава 4 объемная доля расплава Zr–Si–Al увеличивается в результате образования эвтектик Zr–Al и Al–Si.

Методом ДРФА (рисунок 2) установлено, что в системе Zr–Si–B (на примере состава 2) первоначально путем кристаллизации из расплава образуется фаза  $\text{ZrB}_2$  (рисунок 2 б), а  $\text{ZrSi}_2$  появляется с запаздыванием в 0,5 с (рисунок 2 в). Результаты экспериментов по закалке волны горения с последующими СЭМ и МРСА характерных зон ОФГ позволили представить динамику структурных превращений на примере смеси состава 4 с максимальным разбавлением конечным продуктом ( $X = 40\%$ ). Микроструктуры различных участков ОФГ-образца представлены на рисунке 3. Исходная реакционная смесь содержит частицы циркония, кремния, алюминия, а также инертный разбавитель – частицы конечного продукта. Во фронте горения можно наблюдать частицы циркония, растворяющиеся в расплавах Al–Si и Si. В зоне догорания отмечены области, близкие по составу к  $\text{ZrSiAl}_2$ , а также к силициду циркония  $\text{ZrSi}$ . За фронтом горения (в зоне догорания) хорошо видны зерна диборида циркония  $\text{ZrB}_2$ . На рисунке 3 ж приведена микроструктура конечного продукта, которая включает зерна  $\text{ZrB}_2$  различной дисперсности, светло-серые области, соответствующие силициду  $\text{ZrSi}$  и темно-серые области  $\text{ZrSiAl}_2$ .

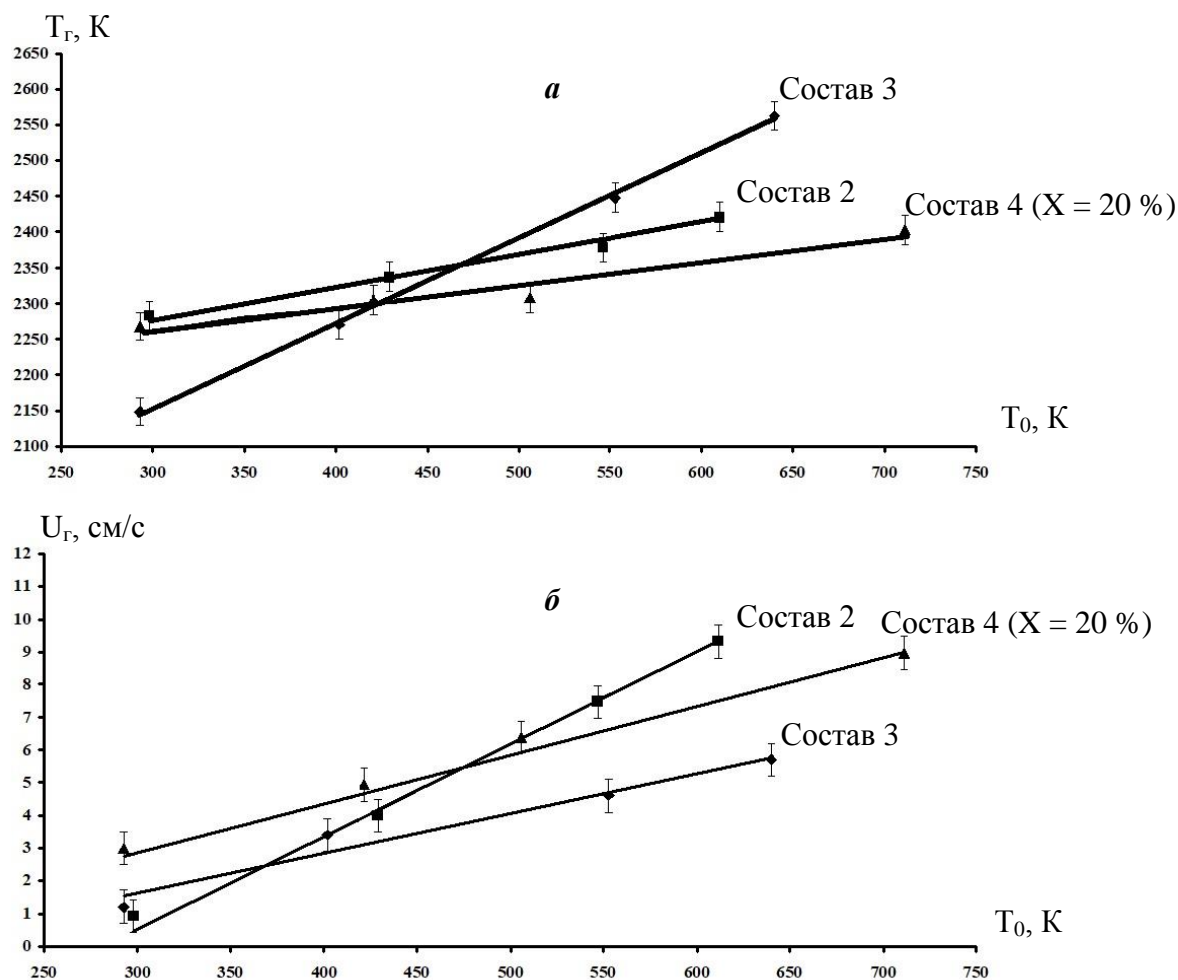
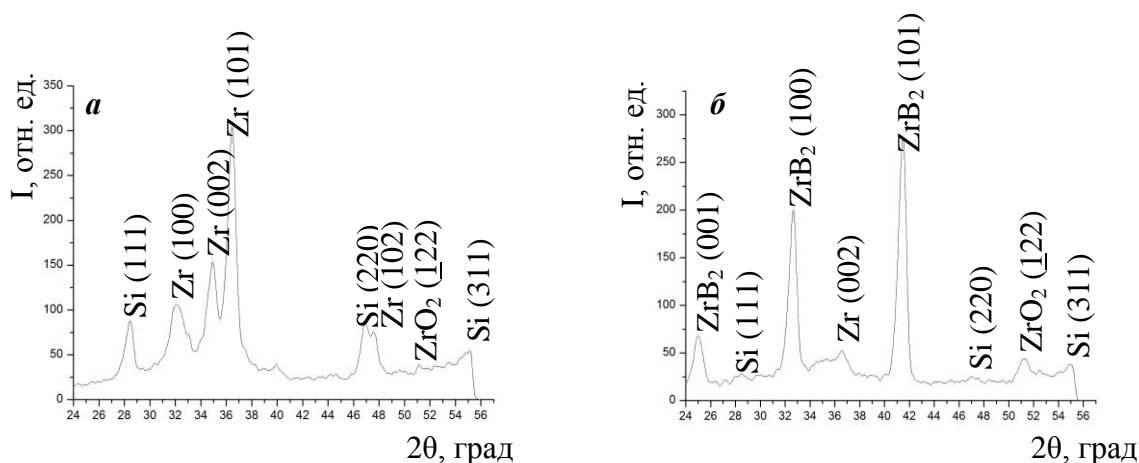


Рисунок 1 – Зависимости  $T_c$  (а) и  $U_c$  (б) горения смесей составов 1-4 от  $T_0$

Результаты полуколичественного РФА компактной керамики  $ZrB_2$ - $ZrSi_2$ - $ZrSi$  составов 1-3 представлены в таблице 3, а состава 4 при различном  $X$  – в таблице 4. Продукты синтеза составов 1-4 содержат фазу  $ZrB_2$ , а составов 2 и 3 также содержат дисилицид циркония  $ZrSi_2$ . Образование в продуктах синтеза состава 2 фазы  $ZrSi_2$ , а в продуктах состава 1  $ZrB_{12}$  может быть связано с микрогетерогенностью шихты. В составе всех образцов также присутствует примесный  $ZrO_2$  из исходного порошка Zr (таблица 3).



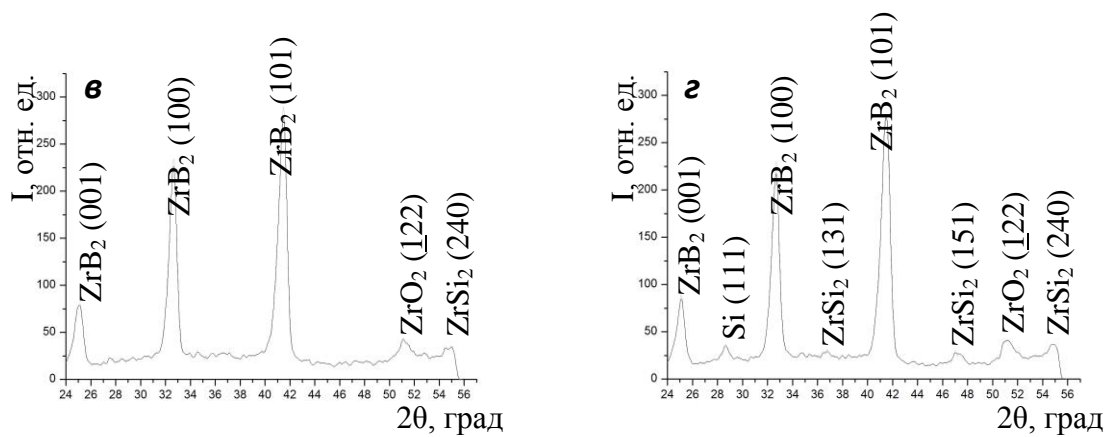
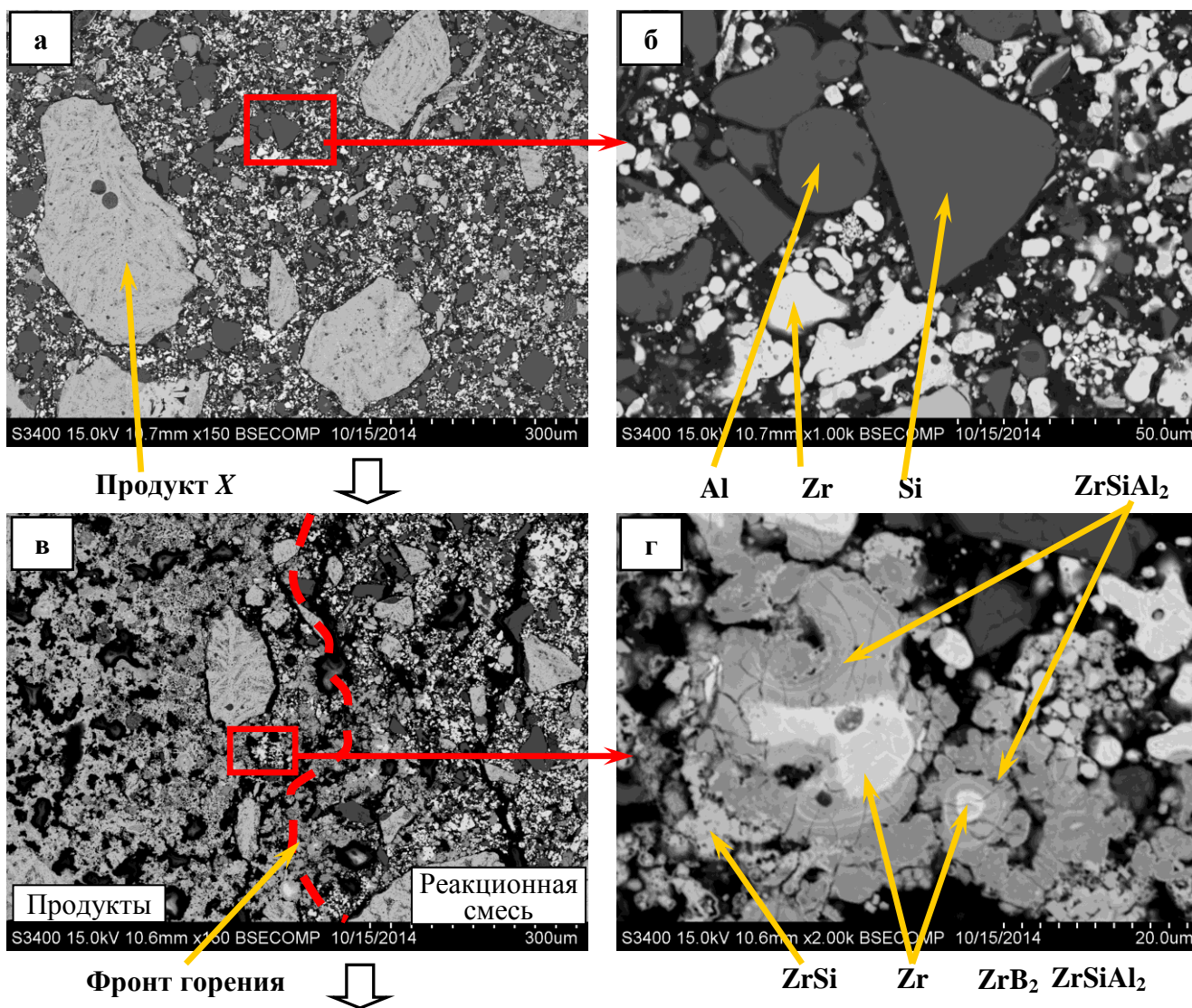


Рисунок 2 – Данные динамического РФА процесса горения смеси состава 2: а) 0-0,5 с (исходная шихта); б) 0,5-1,0 с; в) 1,0-1,5 с; г) 1,5-2,0 с (конечный продукт)





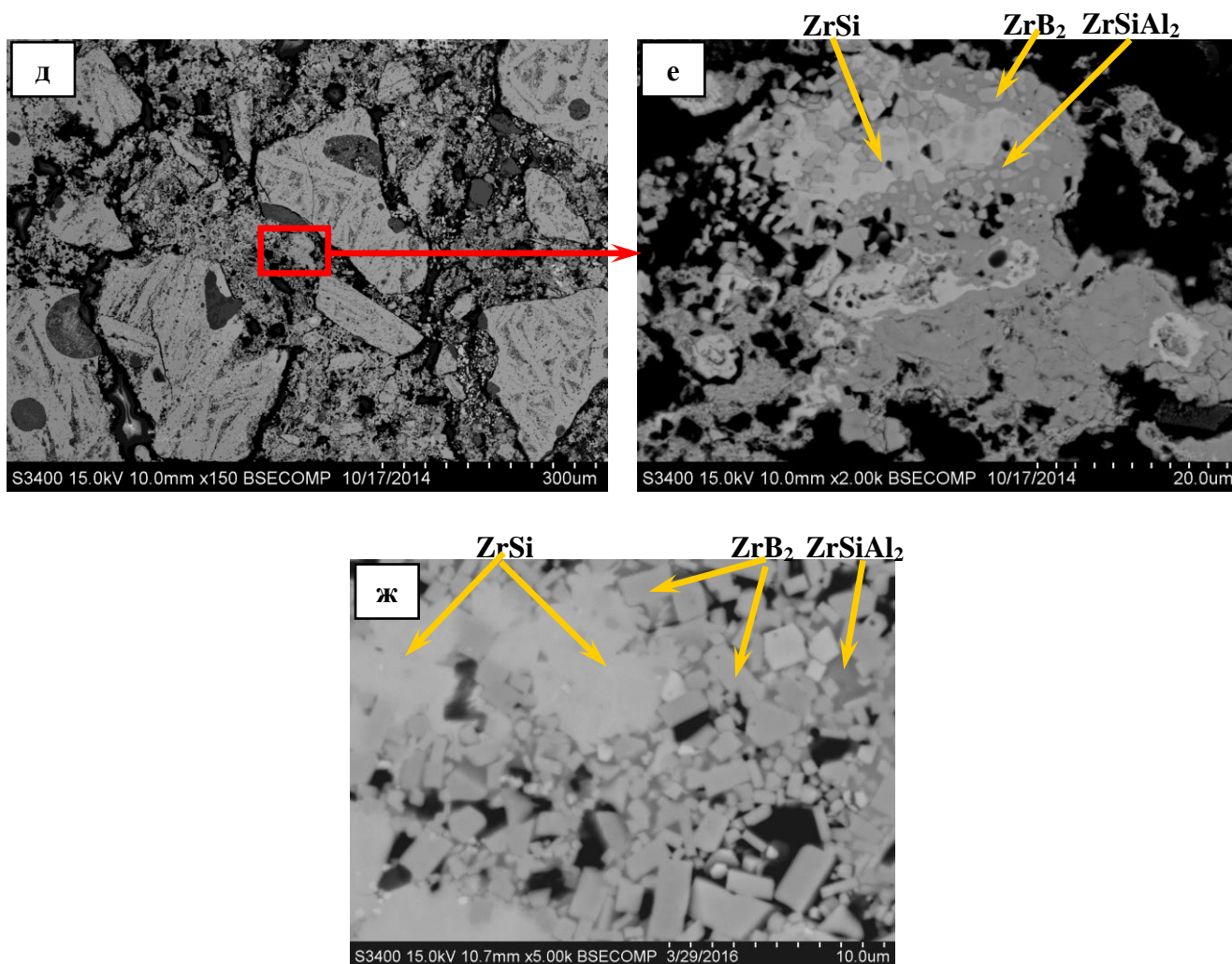


Рисунок 3 – Микроструктуры участков ОФГ-образца состава 4 ( $X = 40\%$ ): а, б – исходная шихта; в, г – фронт горения; д, е – зона догорания; ж – конечный продукт

С увеличением степени разбавления  $X$  с 20 до 30 % в продуктах синтеза снижается доля  $ZrB_2$ , а суммарная доля  $ZrSi$  и  $ZrSi_2$  остается практически неизменной с ростом  $X$  от 20 до 40 %, хотя соотношение между силицидными фазами изменяется (таблица 4). С ростом  $X$  отмечается фаза  $ZrSiAl_2$  и следы Al.

На рисунке 4 приведена микроструктура продуктов синтеза из смесей составов 1-4. Основной структурной составляющей является  $ZrB_2$ , представленный округлыми зернами размером 10-20 мкм (рисунок 4 а) или светлыми ограненными зернами размером 1-5 мкм (рисунок 4 б-г). В структуре образцов составов 2 и 3 (рисунок 4 б, в) различима серая матрица  $ZrSi_2$ , а оксид циркония  $ZrO_2$  расположен преимущественно в порах. Структура образца состава 4 ( $X = 20\%$ ) представлена зернами  $ZrB_2$  размером 2-3 мкм, расположенными в силицидной матрице  $ZrSi$ , содержащей также  $ZrSi_2$  и  $ZrSiAl_2$  (рисунок 4 г).



Таблица 3 – Результаты полуколичественного РФА продуктов синтеза из смесей составов 1-3

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

В таблице 5 представлены некоторые физические свойства полученной керамики составов 1-4. Она характеризуется высокой структурной однородностью, низкой пористостью, высокой твердостью.

Методом магнетронного напыления с использованием СВС мишеней-катодов составов 1, 2 (с максимальным содержанием Si) и 4 была нанесена серия покрытий Zr–Si–B–(Al)–(N), по результатам исследований которых установлено, что с увеличением содержания азота происходит измельчение структуры и рост объёмной доли рентгено-аморфной фазы. Микроструктуры покрытий Zr-Si-B-(N), полученных при различном парциальном давлении азота, показаны на рисунке 5. Покрытия характеризуются плотной однородной структурой без столбчатых элементов. Покрытие, нанесенное в среде азота, имеет полностью рентгено-аморфную структуру (рисунок 5 в). Некоторые свойства покрытий Zr-Si-B-(N) представлены в таблице 6. Толщина покрытий состава 2 уменьшается с увеличением содержания парциального давления азота при напылении. Несколько снижаются твердость и модуль упругости, но наблюдается тенденция увеличения  $W$ , что может быть связано с образованием азотосодержащих фаз или формированием рентгено-аморфной структуры. Уменьшение толщины покрытий может быть связано с образованием диэлектрической пленки с меньшим коэффициентом распыления на поверхности мишени.

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

X, %	Фазовый состав									
	ZrB <sub>2</sub>		ZrSi		ZrSi <sub>2</sub>		ZrSiAl <sub>2</sub>		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	-

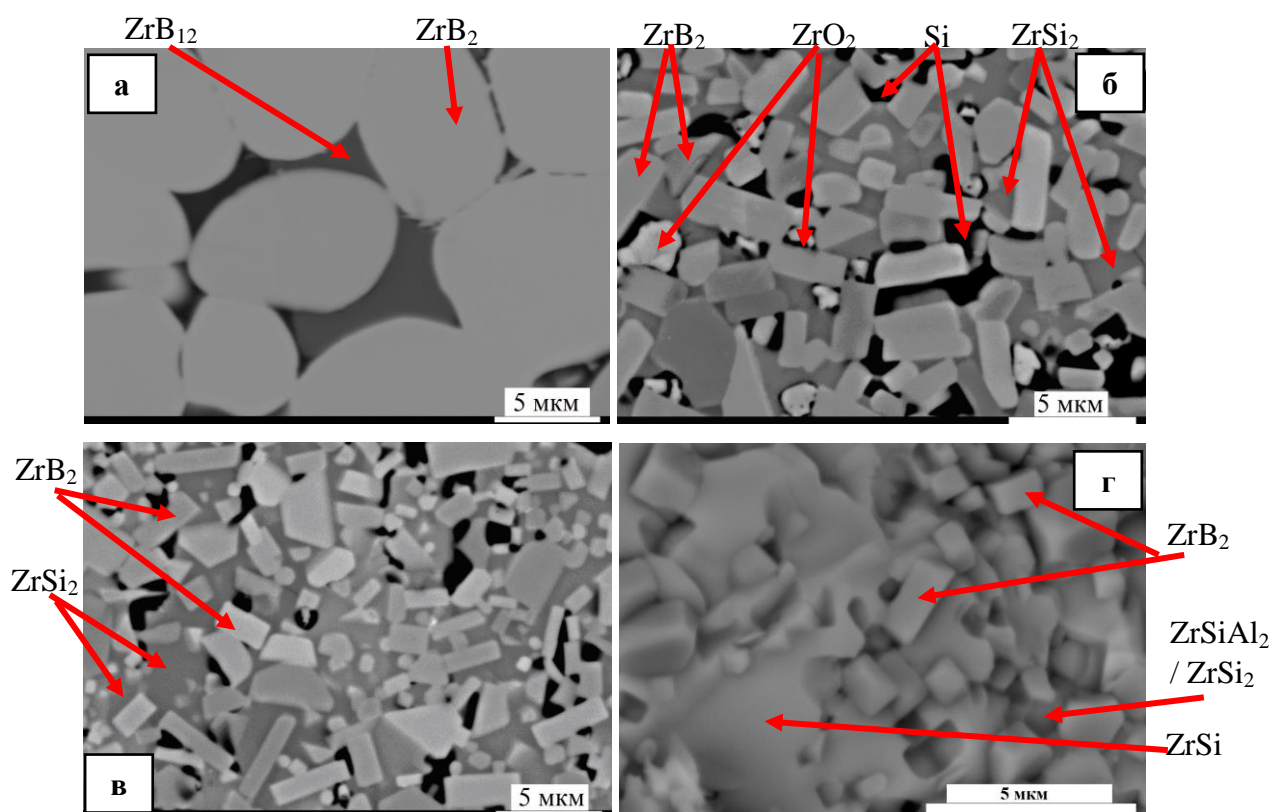


Рисунок 4 – Микроструктура компактной СВС-керамики составов 1 (а), 2 (б), 3 (в) и 4 (при X = 20 %) (г)

Таблица 5 – Свойства компактной СВС-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

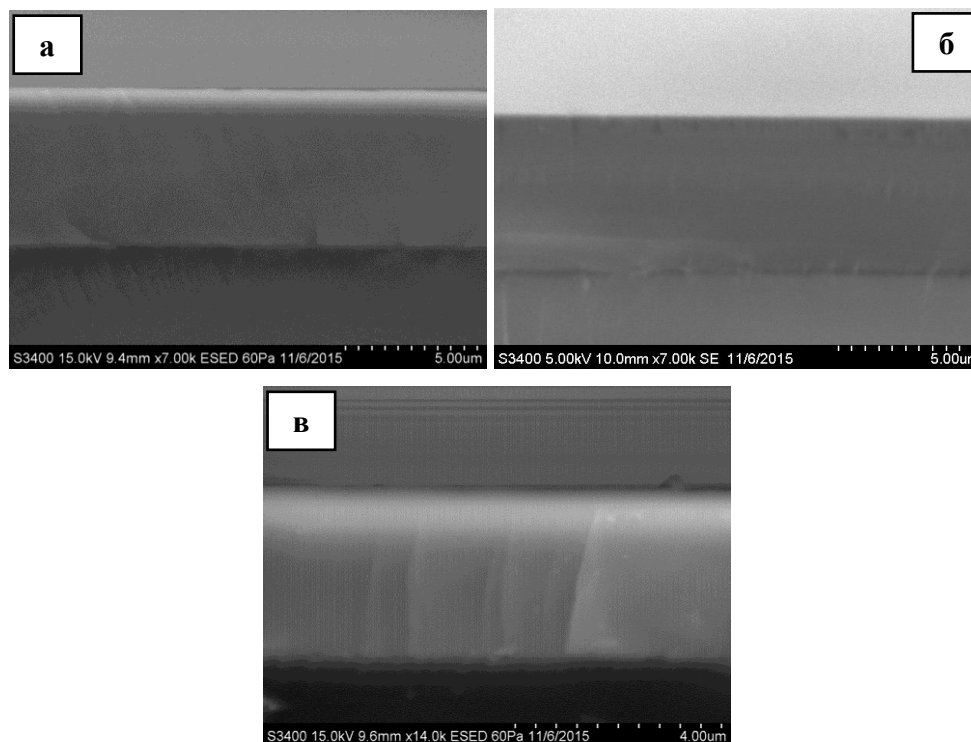


Рисунок 5 – Микроструктура изломов магнетронных покрытий состава 2, полученных при различном парциальном давлении азота:  
а) 100 % Ar; б) 15 % N<sub>2</sub>; в) 100 % N<sub>2</sub>

Наилучшую стойкость к высокотемпературному окислению вплоть до 1400 °С продемонстрировали безазотные покрытия. Их защитные свойства обусловлены формированием в процессе окисления на поверхности слоя SiO<sub>2</sub>, содержащего наночастицы ZrO<sub>2</sub> (рисунок 6). В азотосодержащих покрытиях при нагреве свыше 1000 °С протекают фазовые превращения, в частности, выделение кристаллитов SiN<sub>x</sub>, которые ускоряют рекристаллизацию структуры, снижая стойкость к высокотемпературному окислению. Дополнительное легирование покрытий алюминием (состав 4) привело к повышению жаростойкости на 100 °С, т.е. до 1500 °С за счет образования дополнительной защитной пленки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Таблица 6 – 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 <sub>2</sub> )	5,0	22	255	60	0,086	0,16
2 (100 % N <sub>2</sub> )	3,3	15	159	59	0,094	0,13

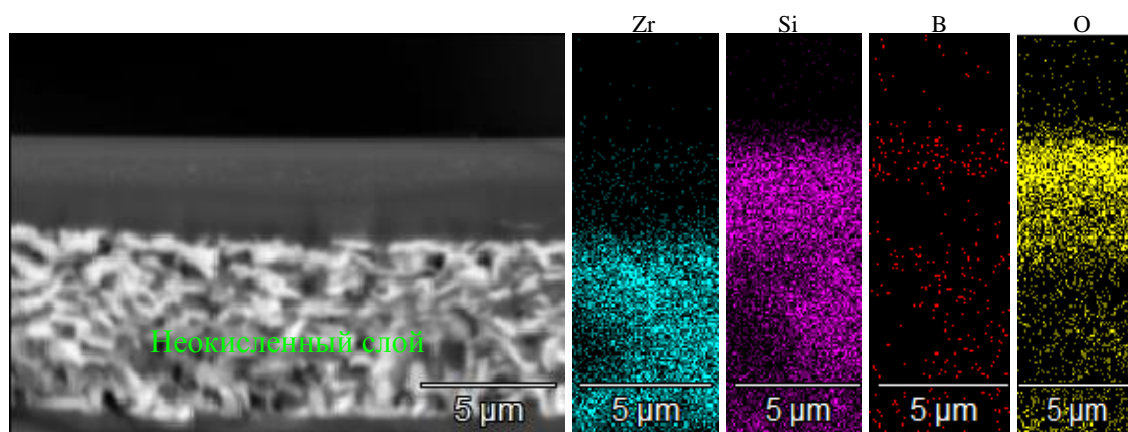


Рисунок 6 – Микроструктура окисленного при 1400 °С в течение 10 минут магнетронного покрытия состава 2, полученного при распылении в среде аргона

В четвертой главе приведены исследования кинетики и механизма горения, стадийности протекания химических превращений при синтезе высокотемпературной керамики  $ZrB_2$ -SiC. Представлены результаты по получению высокодисперсного порошкового полуфабриката и компактной керамики методом СВС и путем консолидации полученных порошков методами ГП и ИПС, а также некоторые физические и теплофизические свойства керамики.

Исследования кинетики горения в системе Zr-Si-B-C проводились на реакционных смесях составов 5 и 7 (при минимальном и максимальном содержании Si+C). Увеличение  $T_0$  в диапазоне 298-700 К приводит к росту  $T_e$  и  $U_e$ . Данные зависимости практически линейны, что свидетельствует о неизменной стадийности протекания реакций образования  $ZrB_2$  и SiC. Движущей силой процесса горения смесей 5 и 7 является взаимодействие через расплав, что подтверждается значениями  $E_{эфф}$  170 и 270 кДж/моль, соответственно.

ДРФА проводили на реакционной смеси состава 5 при  $T_0 = T_{комн.}$ . Отмечено, что кристаллизация первичных зерен  $ZrB_2$  происходит из пересыщенного бором расплава Zr-Si спустя примерно 0,25-0,5 с после начала реакции горения. Фаза SiC образуется из

расплава спустя 0,5 с. Конечный состав продуктов горения формируется уже в течение 1 с после прохождения волны горения.

В работе проведены синтезы высокодисперсных порошков  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ . Микроструктура порошков представлена зернами  $\text{ZrB}_2$  и SiC размером 1-10 мкм округлой и полиэдрической формы (рисунок 7). Данные сканирующей электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа порошков хорошо коррелируют с результатами РФА: основными фазами являются  $\text{ZrB}_2$  и высокотемпературная кубическая модификация  $\beta\text{-SiC}$ .

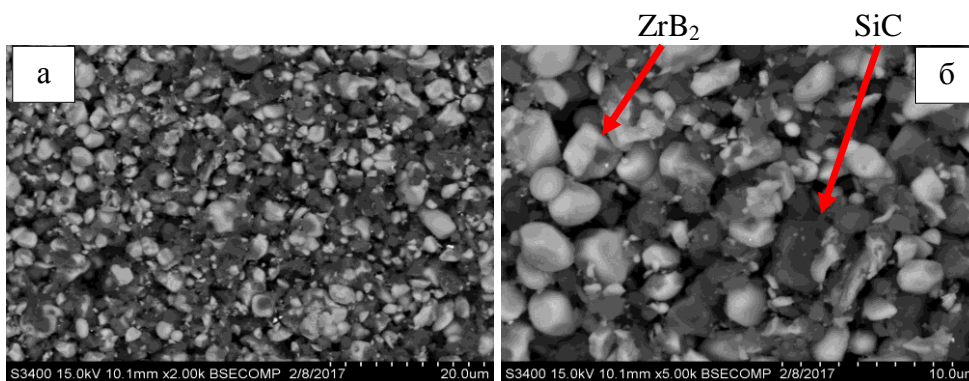
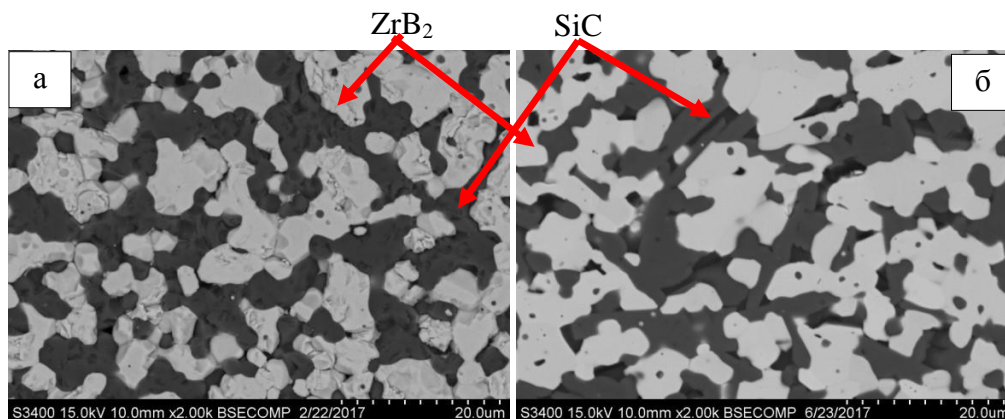


Рисунок 7 – Микроструктура СВС-порошка  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  состава 5:  $\times 2000$  (а) и  $\times 5000$  (б)

Компактную керамику состава 5 получали по технологии силового СВС-компактирования. Кроме того, была получена серия образцов составов 5-8 путем консолидации СВС-порошков методами ГП и ИПС. Образцы обладают однородной мелкозернистой структурой, представленной темно-серыми зернами SiC, равномерно распределенными среди светлых ограненных зерен  $\text{ZrB}_2$  (рисунок 8). Образцы состава 8 обладают более мелкозернистой структурой по причине того, что в процессе ГП или ИПС добавка  $\text{MoSi}_2$  образует по границам зерен  $\text{ZrB}_2$  межкристаллитную фазу, способствующую упорядочиванию и препятствующую рекристаллизации зерен.





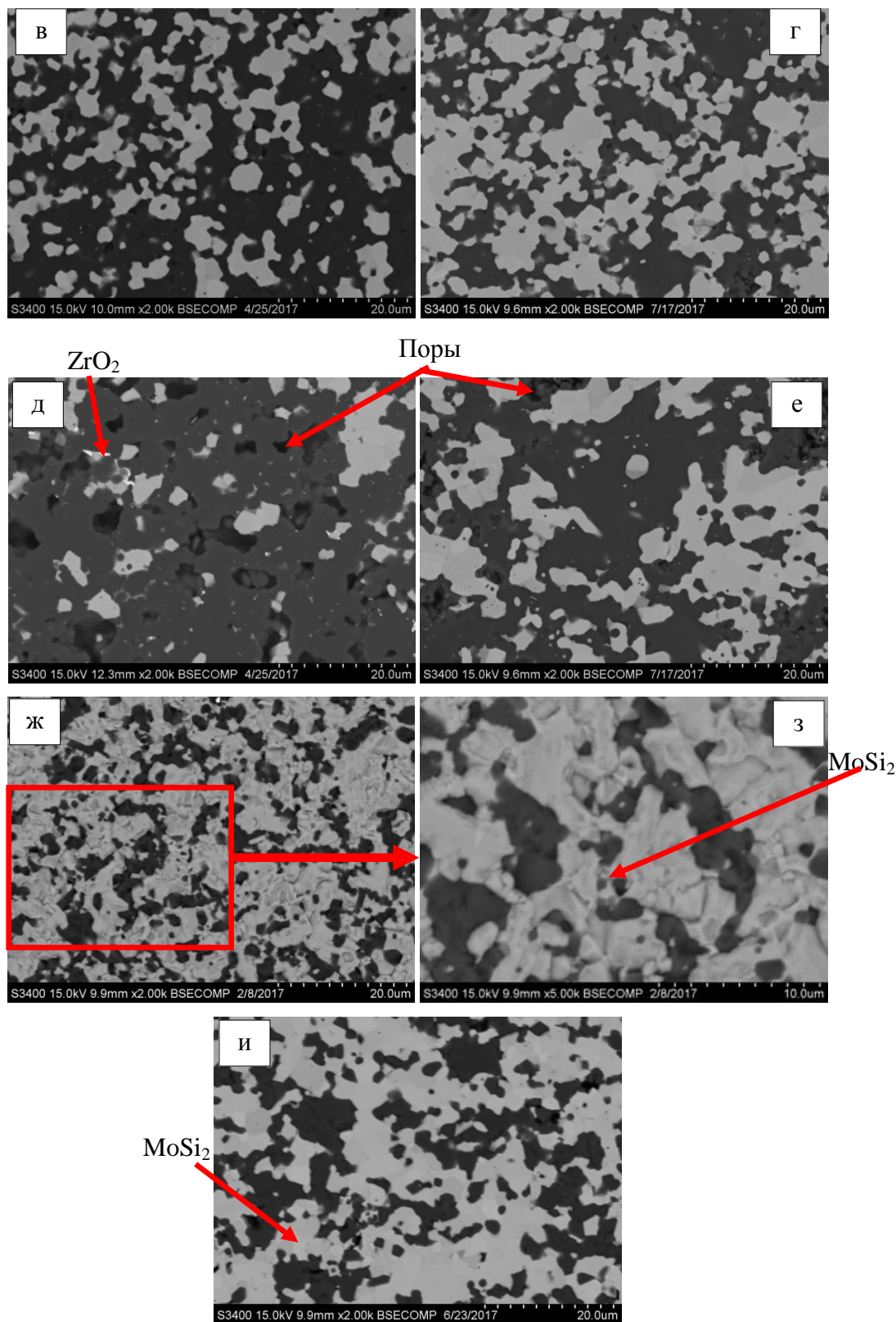


Рисунок 8 – Микроструктура компактных СВС+ГП и СВС+ИПС образцов составов 5 (а – ГП, б – ИПС); 6 (в – ГП, г – ИПС); 7 (д – ГП, е – ИПС) и 8 (ж, з – ГП, и – ИПС)

В таблице 7 приведены некоторые свойства керамики составов 5-8. С ростом содержания SiC увеличивается остаточная пористость  $\Pi_{ост}$  и уменьшается твердость, что связано с низкой пластичностью SiC. Тем не менее, заметна тенденция увеличения  $W$ .

Свойства образцов одного и того же состава, полученных методами ГП и ИПС, очень близки.

Теплофизические свойства полученной керамики составов 5-8 приведены в таблице 8.

Таблица 7 – Свойства компактной керамики составов 5-8

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

Таблица 8 – Теплофизические свойства компактной керамики составов 5-8

Состав	Температуро- проводность $a$ , м <sup>2</sup> /с	Удельная теплоемкость $c_p$ , Дж/(кг×К)	Теплопроводность $\lambda$ , Вт/(м×К)	ТКЛР $\alpha$ , $\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	
				473-573 К (200-300 °C)	1173-1273 К (900-1000 °C)
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

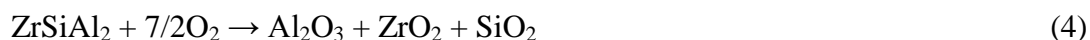
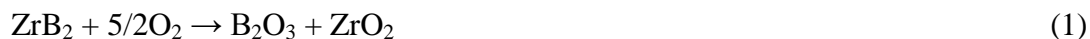
Полученная керамика обладает высокой теплопроводностью, которая увеличивается с ростом содержания SiC, сравнимой с теплопроводностью ряда металлических материалов и сплавов, а также значениями ТКЛР, позволяющими выдерживать высокие термические напряжения и нагрузки.

**В пятой главе** приведены результаты испытаний полученной керамики ZrB<sub>2</sub>-ZrSi-ZrSi<sub>2</sub> и ZrB<sub>2</sub>-SiC на жаростойкость. Также приведены результаты газодинамических испытаний компактной керамики.



Испытания проводили на образцах керамики  $\text{ZrB}_2\text{-ZrSi-ZrSi}_2$  составов 1-4 и  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  составов 5, полученных по технологии силового СВС-компактирования, СВС + ГП, а также керамики состава 8.

На рисунке 9 представлены кривые окисления в виде зависимостей удельного привеса на единицу площади поверхности образца от времени отжига. Наиболее интенсивный прирост массы у образцов наблюдается в течение первых 15-30 минут окисления. 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 реакциям:



Кроме того, в некоторых случаях при данной температуре возможно формирование пленки силиката  $\text{ZrSiO}_4$  ( $\Delta G = -8,8$  кДж/моль при  $1200^\circ\text{C}$ ) по следующей реакции:

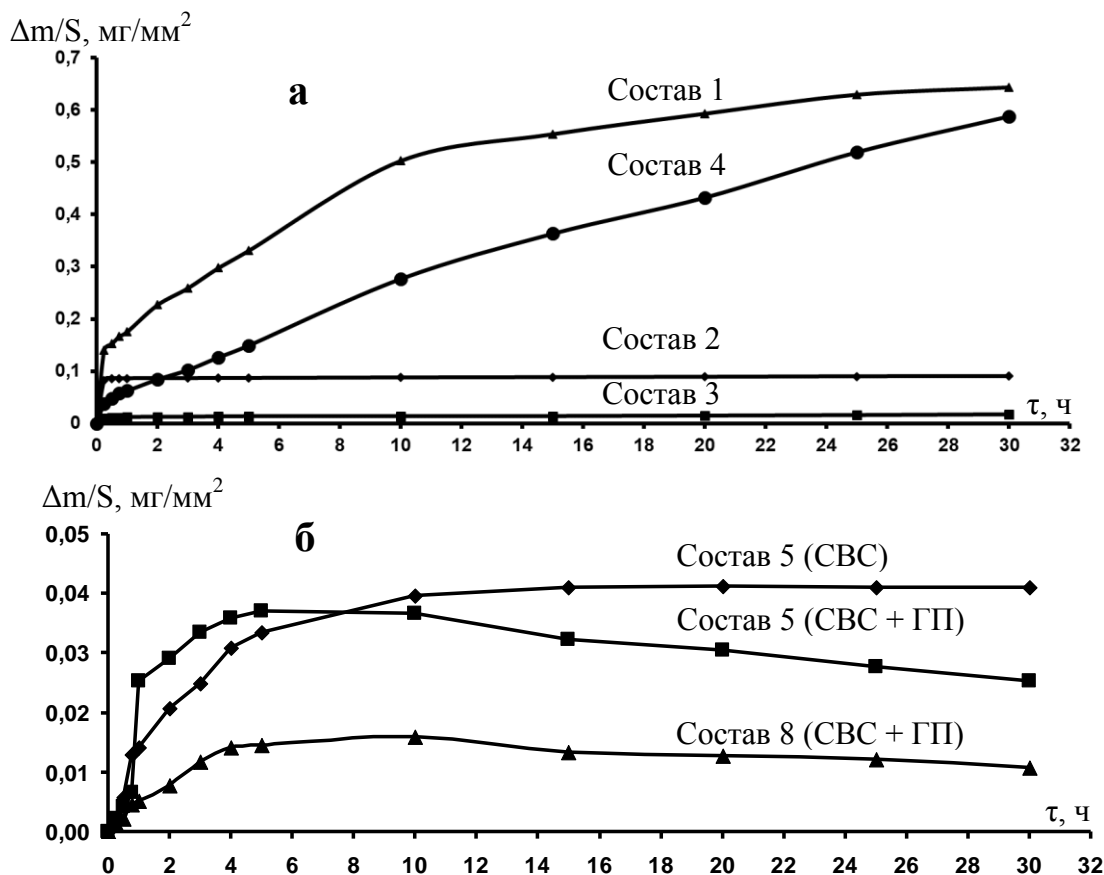


Рисунок 9 – Зависимости изменения массы образцов составов 1-4 (а) и 5 и 8 (б) от времени при окислении на  $1200^\circ\text{C}$ .

При окислении керамики состава 1 (100 %  $ZrB_2$ ) защитные оксидные слои по данным СЭМ, МРСА и РФА представлены преимущественно фазами  $B_2O_3$  и  $ZrO_2$ . В случае образцов составов 2-5 и 8 на поверхности формируется боросиликатная окалина  $SiO_2-ZrO_2-B_2O_3$  и  $ZrSiO_4$ , служащая эффективным диффузионным барьером для проникновения кислорода. Образцам состава 4 также характерно формирование на поверхности дополнительной пленки из  $Al_2O_3$ , эффективной в первые часы испытаний. По 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 составов 3 и 8 имеют наименьшую скорость окисления, составившую  $0,0001 \text{ мг/мм}^2 \times \text{ч}$ . После 10 часов испытаний отмечена незначительная убыль массы для образцов составов 5 и 8 в результате улетучивания газообразных продуктов окисления  $CO/CO_2$  и  $B_2O_2$ .

По результатам испытаний на жаростойкость при  $1200^\circ\text{C}$  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 данных составов были испытаны в условиях газодинамического высокочастотного потока окислительного газа (огневые испытания). На рисунке 10 представлен характерный вид образца состава 3 до (рисунок 10 а, б) и после (рисунок 10 в) испытаний.

Образцы до испытаний представляли из себя компактные цилиндры диаметром 20 и высотой 10 мм. Длительность воздействия газового потока составляла 130 с. За время испытаний произошло окисление поверхности, максимальная температура торцевой поверхности достигала  $2100^\circ\text{C}$ . Образцы нагревались до данной температуры в течение примерно 30 с и выдерживались в течение 100 с. Сформировавшиеся оксидные пленки достаточно эффективно защищают поверхность керамики от окисления. Скорость уноса материала образца состава 5, полученного силовым СВС-компактированием, составила  $0,117 \text{ мм/с}$ . Поверхность образцов после испытаний приобрела белый цвет, что соответствует цвету пленки оксида циркония  $ZrO_2$  (рисунок 10 в).

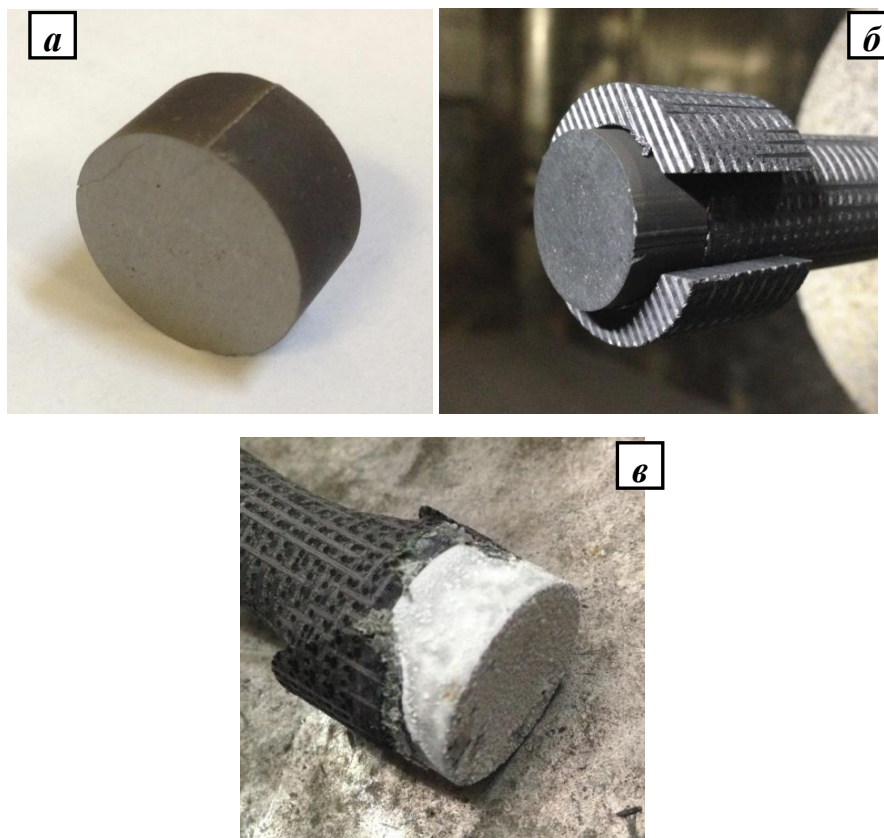
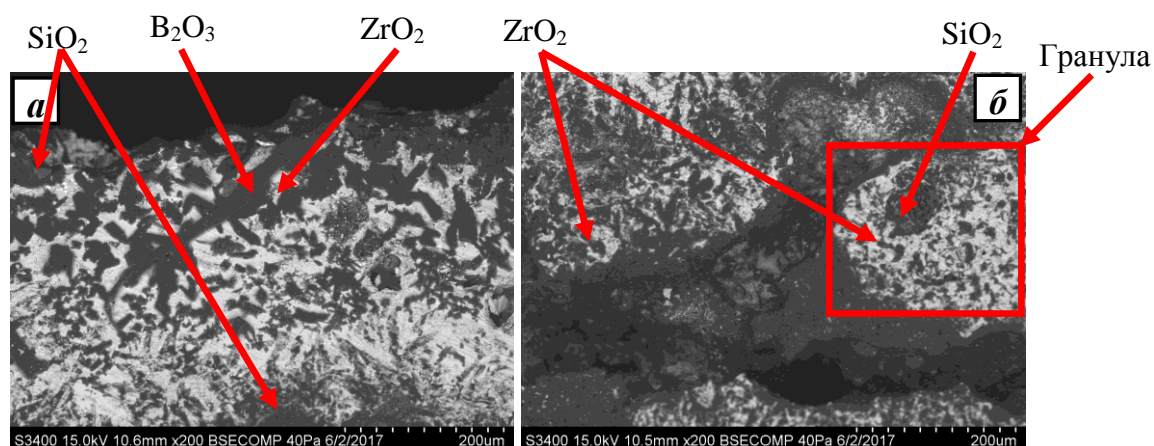


Рисунок 10 – Внешний вид образца состава 3 до (а, б) и после (в) огневых испытаний.

По результатам СЭМ, МРСА и РФА установлено, что микроструктура поверхности образцов после испытаний представлена двуслойной оксидной композицией (рисунок 11).



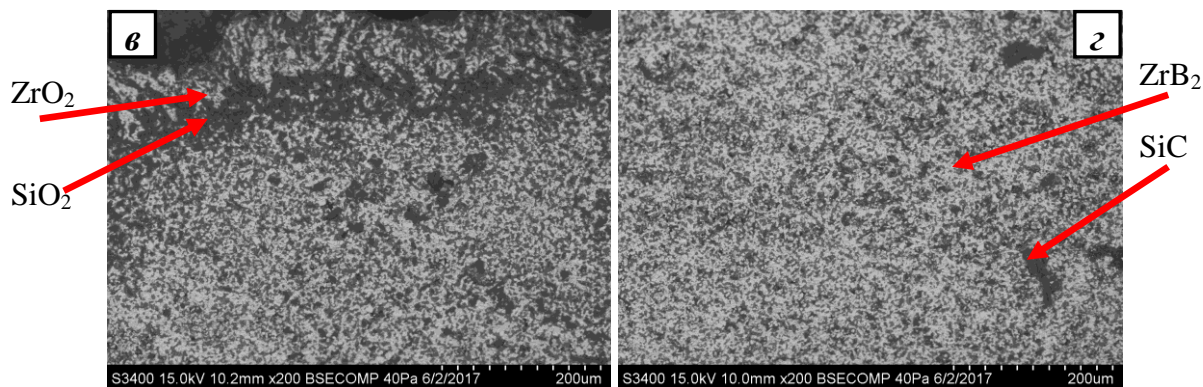


Рисунок 11 – Микроструктура излома образца состава 8 после огневых испытаний:

- а) поверхностный слой  $\times 200$ ; б) переходный слой  $\times 200$ ; в) переходный слой  $\times 200$ ;  
г) слой исходного материала  $\times 200$

Поверхностный слой состоит преимущественно из зерен  $\text{ZrO}_2/\text{ZrSiO}_4$  размером порядка 10-50 мкм, между которыми расположены прослойки оксида  $\text{SiO}_2$  (рисунок 11 а). Толщина слоя составляет примерно 200 мкм. Следующий переходный слой толщиной не более 100 мкм представляет собой оксидную композицию  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-(ZrSiO}_4\text{)}$  (рисунок 11 б, в). За окисленным слоем расположен обедненный по SiC слой исходного материала толщиной порядка 200-300 мкм (рисунок 11 г). Следует отметить, что наилучшую стойкость к воздействию высокотемпературного газового потока продемонстрировала керамика состава 8 за счет формирования наиболее тонкой и плотной защитной пленки (рисунок 11). Также это связано с минимальной остаточной пористостью образца и большей долей кремнийсодержащих фаз.

#### По результатам выполненной работы сделаны следующие выводы

1. Показано, что движущей силой процесса горения смесей в системах  $\text{Zr-Si-B-Al}$  и  $\text{Zr-Si-B-C}$  является химическое взаимодействие между компонентами через образовавшийся расплав  $\text{Zr-Si-B}$ . Кристаллизация первичных зерен  $\text{ZrB}_2$  происходит в зоне горения из пересыщенного бором эвтектического расплава  $\text{Zr-Si}$ , а фазы силицидов  $\text{ZrSi/ZrSi}_2(\text{ZrSiAl}_2)$  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 CBC- компактирования получены мишени-катоды следующих составов: 1) 80 %  $\text{ZrB}_2$  + 20 % Si; 2) 50 %  $\text{ZrB}_2$  + 50 %  $\text{ZrSi}_2$ ; 3) 45 %  $\text{ZrB}_2$  + 45 %  $\text{ZrSi}$  + 10 %  $\text{ZrSiAl}_2$ .

3. По технологии магнетронного распыления получены наноструктурные и рентгеноаморфные покрытия  $\text{Zr-Si-B-(Al)-(N)}$ , характеризующиеся твердостью до 22 ГПа, модулем упругости до 280 ГПа, коэффициентом упругого восстановления до 60 %, стойкостью к окислению до 1500 °С и к термоциклическим нагрузкам 20-1000-20-1000-... °С 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  $\text{ZrB}_2 + X \% \text{SiC}$  ( $X = 25, 50$  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×К), теплопроводностью 55-114 Вт/(м×К), ТКЛР  $(5,3-7,6) \times 10^{-6} \text{ К}^{-1}$  в интервале 900-1000 °С.

5. Изучена кинетика высокотемпературного окисления керамики  $\text{ZrB}_2\text{-ZrSi/ZrSi}_2(\text{ZrSiAl}_2)$  и  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ . В зависимости от состава на поверхности образуется защитный оксидный слой  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZrSiO}_4$  с эффектом самозалечивания. В ОАО «Композит» проведены испытания керамики на окислительную стойкость в потоке высокоэнтальпийного газа. Наилучшей стойкостью при 2100 °С за 130 секунд испытаний обладает керамика  $\text{ZrB}_2 + 25\% \text{SiC} + 5\% \text{MoSi}_2$ .

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»).

### **Основные результаты диссертационной работы представлены в публикациях:**

#### **Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК:**

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  $ZrB_2-SiC-MoSi_2$ . Известия вузов. Цветная металлургия. 2017. № 6. С. 63–69.

**Статьи, опубликованные в журналах, входящих в базы данных Scopus, Web of Science:**

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. 16758-1676.

5. I.V. Iatsyuk, Yu.S. Pogozhev, E.A. Levashov, A.V. Novikov, N.A. Kochetov, D.Yu. Kovalev. Combustion synthesis of high-temperature  $ZrB_2-SiC$  ceramics. Journal of the European Ceramic Society. 2018. 38. P. 2792–2801.

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

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 боридов 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  $ZrB_2$ -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. Pogozhev, 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.

**Свидетельство «Ноу-хау»:**

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.