

Федеральное государственное автономное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Зиновьева Маргарита Владимировна

РАЗРАБОТКА ГЕТЕРОФАЗНЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ ЗАЩИТЫ
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ОТ ВОЗДЕЙСТВИЯ ВЫСОКОЭНТАЛЬПИЙНЫХ
ПОТОКОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ГАЗА

Специальность 05.16.06

Порошковая металлургия и композиционные материалы

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата технических наук

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

Москва, 2021

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Важной задачей современного материаловедения является разработка новых композиционных материалов для теплонагруженных элементов и конструкций, работоспособных при высоких температурах, интенсивном окислении, в том числе стойких к эрозионному и коррозионному воздействию высокотемпературных потоков окислительного газа. Такие материалы должны обеспечивать сохранность геометрической формы и размеров, стабильность химических, физических и механических свойств, а также обладать теплозащитными свойствами. К перспективным материалам относятся керамика на основе боридов HfB_2 и ZrB_2 с температурой плавления выше 3000°C , высокими теплопроводностью, механическими свойствами, устойчивостью к термическому удару и эрозии. Однако боридная керамика имеет ограниченное применение из-за трудностей консолидации и низкой окислительной стойкостью, что связано с переходом стекловидной фазы B_2O_3 с температурой плавления 480°C в легколетучий окисел B_2O_2 .

Для повышения жаростойкости и прочности в состав боридной керамики вводят силициды ZrSi_2 , HfSi_2 или MoSi_2 , при окислении которых образуются термостойкие оксидные пленки. В процессе окисления MoSi_2 на поверхности формируется защитный слой SiO_2 , способный работать вплоть до 1800°C , а при окислении $\text{ZrSi}_2/\text{HfSi}_2$ - стекловидные фазы $\text{ZrSiO}_4/\text{HfSiO}_4\text{-SiO}_2$, препятствующие диффузии кислорода в объем керамики, благодаря своим барьерным свойствам. Наличие бора в составе керамики приводит к образованию в процессе окисления боросиликатного стекла $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, которое обладает эффектом самозалечивания дефектов, неизбежно образующихся при эксплуатации.

Распространенными методами получения боридно-силицидной керамики являются горячее прессование (ГП), искровое плазменное спекание (ИПС), а также гибридные технологии – реакционные ГП и ИПС. Однако их применение сопряжено с рядом технологических трудностей, например, с существенным различием температур плавления исходных компонентов, необходимостью использования порошков высокой чистоты и др. Для получения таких керамик эффективным является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Известно, что продукты синтеза имеют улучшенную спекаемость за счет уникальной возможности формирования в волне горения дефектной структуры. Кроме того, СВС-порошки отличаются мелкозернистостью и химической чистотой, благодаря эффекту самоочистки от летучих примесей в волне горения, а

технология их получения сочетает в себе простоту аппаратного оформления, высокую производительность и сравнительно невысокие энергозатраты. Метод СВС позволяет использовать в качестве исходного сырья чистые металлы и неметаллы, а также различные соединения, в том числе оксиды. Использование последних рационально с экономической точки зрения. Таким образом, для получения конструкционной боридно-силицидной керамики при сохранении дисперсной структуры целесообразно использовать комбинированный подход, включающий 2 стадии – получение гетерофазного порошка методом СВС и его последующую консолидацию, например, методом ГП.

Другой перспективной областью применения гетерофазных порошков боридно-силицидной керамики является их использование в качестве прекурсоров для капиллярной пропитки углеродного каркаса и формирования керамической матрицы. Наличие многокомпонентной керамической матрицы способствует повышению стойкости материалов к окислению и абляции за счет формирования на поверхности гетерогенного оксидного слоя, состоящего из ZrO_2/HfO_2 , боросиликатного стекла $SiO_2-B_2O_3$, обладающих эффектом самозалечивания дефектов и ортосиликатов $ZrSiO_4/HfSiO_4$, препятствующих распространению микротрещин в оксидном слое. Присутствие в объеме керамической матрицы боридов ZrB_2/HfB_2 способствует повышению её теплопроводности, а, следовательно, более эффективному отводу тепла из зоны контакта с высокотемпературным газовым потоком.

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

- Соглашение о предоставлении субсидии от «26» сентября 2017 г. № 14.578.21.0227 в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» по теме: «Разработка инновационных высокотемпературных гетерофазных материалов и покрытий для защиты углерод-углеродных композиционных материалов от воздействия высокотемпературных потоков окислительного газа»;
- Проект Российского научного фонда № 19-19-00117 «Перспективные функциональные композиционные материалы и покрытия для высокотемпературных областей применения», 2019-2021;
- Проект № 0718-2020-0034 «Разработка иерархически структурированных дискретно-армированных и дисперсно-упрочненных термостабильных материалов для

теплонагруженных узлов перспективной ракетно-космической техники», выполняемых коллективами научных лабораторий образовательных организаций высшего образования в рамках государственного задания Минобрнауки России.

Целью работы является разработка составов и эффективных способов получения гетерофазных керамических порошков на основе боридов и силицидов циркония и гафния и их апробация в технологиях консолидации конструкционной керамики и керамико-матричных композитов.

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

1. Проведение термодинамического анализа химических реакций и фазовых превращений при получении гетерофазных керамических порошков на основе боридов и силицидов циркония и гафния методом СВС по схемам прямого синтеза из элементов и магнийтермического восстановления из оксидных соединений.

2. Исследование кинетики и механизмов процесса горения при элементном синтезе гетерофазных керамических порошков, построение зависимостей, оценка эффективной энергии активации процесса горения.

3. Исследование стадийности фазо- и структурообразования в волне горения СВС-систем $Zr-Si-Mo-B$ и $Hf-Si-Mo-B$ методами динамической дифрактографии и закалки фронта горения.

4. Синтез по различным схемам СВС узкофракционных гетерофазных порошков на основе боридов и силицидов циркония и гафния, представляющих собой совокупность композиционных частиц, и проведение комплексных исследований состава, структуры и свойств полученных порошков.

5. Изучение влияния параметров горячего прессования гетерофазных СВС-порошков на структуру и свойства консолидированной керамики на основе боридов и силицидов циркония и гафния. Выбор оптимальных режимов ГП, обеспечивающих получение высокоплотных керамических материалов.

6. Исследование интервалов плавления гетерофазных порошковых систем $Zr-Si-ZrB_2-ZrSi_2-MoSi_2$ и $Zr-Si-HfB_2-HfSi_2-MoSi_2$, изучение структурно-фазового состояния полученных слитков.

7. Исследование состава и структуры керамико-матричных композиционных материалов, полученных с использованием гетерофазных СВС порошков на основе боридов и силицидов циркония и гафния.

8. Исследование тонкой структуры полученных образцов консолидированной керамики, в том числе границы раздела «углеродное волокно – керамическая матрица» методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР).

9. Изучение окислительной стойкости полученных образцов консолидированной керамики в статических условиях и при воздействии высокоэнтальпийных потоков окислительного газа.

Научная новизна:

1. Установлено определяющее влияние жидкофазных процессов химического взаимодействия на кинетику процесса горения элементных реакционных смесей в системах Zr-Si-Mo-B и Hf-Si-Mo-B, о чем свидетельствуют низкие значения эффективной энергии активации процесса горения 33-49 кДж/моль;

2. Определена стадийность структурно-фазовых превращений в волне горения смесей Zr-Si-Mo-B, Hf-Si-Mo-B, заключающаяся в том, что в системе Zr-Si-Mo-B первичные кристаллы ZrB_2 формируются из расплава, в системе Hf-Si-Mo-B фаза HfB_2 зарождается в зоне прогрева по газотранспортному механизму с участием летучих оксидов бора, а вторичные фазы ZrB_2 , HfB_2 , $ZrSi_2$, $HfSi_2$ и $MoSi_2$ образуются в зоне горения.

3. Показано, что полученные магнийтермическим или элементным синтезом композиционные порошки ZrB_2 - $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ и HfB_2 - $HfSi_2$ - $MoSi_2$ являются гетерофазными, причем каждая частица состоит из субмикронных боридных и силицидных зерен.

4. Установлены интервалы плавления в системах Zr-Si- ZrB_2 - $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ и Zr-Si- HfB_2 - $HfSi_2$ - $MoSi_2$. Увеличение добавки ZrB_2 - $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ приводит к расширению интервала плавления в 2-6 раз, росту температур начала плавления с 1420 °С до 1560 °С и полного расплавления с 1440 °С до 1670 °С. Добавка HfB_2 - $HfSi_2$ - $MoSi_2$ слабо влияет на температуру начала плавления, но увеличивает температуру полного расплавления до 1510-1550 °С.

5. Кинетика окисления керамики ZrB_2 - $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ при $T=1200$ °С подчиняется параболическому закону, что указывает на существенное влияние эволюционных изменений в структуре формируемых оксидных пленок, а керамики HfB_2 - $HfSi_2$ - $MoSi_2$ – логарифмическому закону со скоростью окисления менее $2,8 \times 10^{-5}$ мг/(см²×с). Механизм окисления определяется формированием многослойных структур, состоящих из слоя сложнолегированного боросиликатного стекла $SiO_2 \cdot B_2O_3$ и подслоев на основе оксидов ZrO_2 , $ZrSiO_4$ или HfO_2 , $HfSiO_4$.

Практическая значимость

1. Разработаны составы и способы получения новых гетерофазных порошков на основе боридов и силицидов циркония, гафния и молибдена. В депозитарии НИТУ «МИСиС» зарегистрированы ноу-хау № 06-164-2018 ОИС от 07.09.2018 г. «Состав и способ получения гетерофазного порошкового полуфабриката на основе боридов и силицидов гафния и молибдена для осаждения высокотемпературных защитных покрытий» и ноу-хау № 09-164-2019 ОИС от 09.10.2019 «Состав и способ получения керамики на боридной, карбидной и силицидной основе, стойкой к динамическому воздействию высокотемпературного газового потока». Данные РИД переданы по лицензионным договорам АО «Композит» (г. Королев) для промышленного освоения и коммерциализации.

2. Найдены оптимальные условия синтеза гетерофазных порошков в системах ZrB_2 - $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ и HfB_2 - $HfSi_2$ - $MoSi_2$ и технологические режимы их горячего прессования. Разработаны технологическая инструкция ТИ 49-11301236-2021 на процесс изготовления гетерофазных порошков на основе боридов и силицидов гафния, циркония и молибдена методом СВС и технические условия ТУ 24.45.30-001-02066500-2020 «Масса порошковая гетерофазная для формирования матрицы структурно-интегрированного композиционного материала».

3. В АО «Композит» (г. Королев) проведена апробация керамических материалов в системах ZrB_2 - $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ и HfB_2 - $HfSi_2$ - $MoSi_2$. Лучшие составы рекомендованы к применению в потоках окислительного газа до $4,2 \text{ МВт/м}^2$ и температуре до 2500°C .

Достоверность полученных результатов

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

Апробация работы

Основные результаты и положения диссертации докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: VII Международная конференция с элементами научной школы для молодежи (1-5 октября 2018 г, Суздаль); XV Российская Ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (16-18 октября 2018 г, ИМЕТ РАН, Москва); Международная конференция «Синтез и консолидация порошковых материалов SCPM-2018 (23-26 октября 2018 г, Черноголовка); 15-я ежегодная Молодёжная конференция «Новые материалы и технологии в

ракетно-космической, авиационной и других ведущих высокотехнологичных отраслях промышленности» (26-28 июня 2019 г., Звездный городок); XV International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis (16-20 сентября 2019 г, НИТУ «МИСиС», Москва); XXII международная научно-техническая конференция «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов» (15-17 октября 2019 г, Обнинск); VII Всероссийская конференция по наноматериалам НАНО-2020 (18-22 мая 2020 г., ИМЕТ РАН, Москва); XV Всероссийский симпозиум по горению и взрыву (29.11 – 04.12.2020 г., Москва); 12-й Международный симпозиум «Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы. Сварка» (7–9 апреля 2021 г., Минск); Всероссийская научно-практическая конференция «Актуальные проблемы науки и техники. 2021» (17-19 марта 2021 г., Ростов-на-Дону).

Основные положения, выносимые на защиту

1. Закономерности влияния условий синтеза и состава реакционных смесей Zr-Si-Mo-B и Hf-Si-Mo-B на кинетику и механизмы горения.
2. Механизмы структурно-фазовых превращений в волне горения реакционных смесей Zr-Si-Mo-B и Hf-Si-Mo-B.
3. Результаты сравнительного анализа морфологии, гранулометрического и фазового составов гетерофазных керамических порошков ZrB_2 -ZrSi₂-MoSi₂ и HfB₂-HfSi₂-MoSi₂, полученных по схемам прямого синтеза из элементов и магнийтермического восстановления из оксидного сырья.
4. Технологии получения порошков ZrB_2 -ZrSi₂-MoSi₂ и HfB₂-HfSi₂-MoSi₂ методом СВС по схемам прямого синтеза из элементов и магнийтермического восстановления из оксидного сырья.
5. Закономерности влияния технологических параметров горячего прессования на структуру и свойства керамики из порошков ZrB_2 -ZrSi₂-MoSi₂ и HfB₂-HfSi₂-MoSi₂. Результаты комплексных сравнительных исследований фазового состава, микроструктуры и свойств полученных керамик.
6. Экспериментальные зависимости интервалов плавления гетерофазных систем Zr-Si-ZrB₂-ZrSi₂-MoSi₂ и Zr-Si-HfB₂-HfSi₂-MoSi₂ и результаты комплексных структурных исследований полученных слитков.
7. Результаты исследований состава, структуры и окислительной стойкости керамико-матричных композитов, полученных с использованием порошков ZrB_2 -ZrSi₂-MoSi₂ и

HfB₂-HfSi₂-MoSi₂.

Публикации

По материалам диссертации имеется 16 публикаций, в том числе: 4 статьи в журналах из перечня ВАК и входящих в базы данных Scopus и Web of Science, 10 тезисов докладов в сборниках трудов научных конференций, 2 «Ноу-хау», зарегистрированных в депозитарии НИТУ «МИСиС».

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 7 глав, общих выводов, списка использованных источников и 5 приложений. Диссертация изложена на 167 странице, содержит 19 таблиц, 68 рисунков. Список использованной литературы содержит 161 источник.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении описана актуальность проблемы, сформулированы основные задачи, обоснована научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе проведен анализ научно-технической литературы и показано, что для высокотемпературных применений ключевое значение имеют гетерофазные материалы на основе карбидов, боридов и силицидов металлов, таких как Zr, Hf и Mo. Рассмотрены механизмы окисления боридов ZrB₂ и HfB₂. Показано положительное влияние силицидов на окислительную стойкость керамики за счет образования боросиликатного стекла SiO₂·B₂O₃ и ортосиликатов ZrSiO₄/HfSiO₄ в составе защитных слоев.

Выполнен сравнительный анализ методов получения керамик на основе ZrB₂ и HfB₂. Показано, что наиболее перспективным способом получения гетерофазной керамики является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), а для формирования беспористых компактных материалов целесообразно применение ГП или ИПС.

Показано, что актуальной задачей в настоящее время является разработка керамико-матричных композиционных материалов, способных работать в условиях воздействия высокотемпературных газовых потоков. Установлено, что введение боридов в состав матрицы SiC приводит к снижению линейной и массовой скоростей абляции в результате образования плотной окисной окалины SiO₂-ZrO₂-B₂O₃, а также к повышению механических характеристик.

Во второй главе дано описание используемых в работе материалов, методик

исследования и оборудования.

В качестве исходных материалов использовались промышленно выпускаемые порошки чистых элементов (Zr, Hf, Si, Mo, B, Mg) и оксидов (ZrO_2 , HfO_2 , SiO_2 , MoO_3 , B_2O_3), промышленно выпускаемых в РФ.

Многообразие решаемых задач потребовало применения комплекса разнообразных теоретических и экспериментальных методов исследования:

- для проведения термодинамического анализа химических реакций и равновесного состава продуктов горения использовано программное обеспечение «THERMO» (ИСМАН), базы данных FACTsage и PDApp software, integrated into Materials Project API;
- для исследования макрокинетики процесса горения, использованы микротермопарный метод определения температуры горения (T_r) и скоростная видеосъемка для определения скорости горения (U_r);
- исследование тепловыделения при горении реакционных смесей проводили калориметрическим методом на быстродействующем калориметре сжигания «БКС-2Х»;
- для изучения динамики структурных превращений в волне горения использован метод закалки фронта горения в медном клине, а стадийность фазовых превращений в волне горения изучали методом динамической дифрактографии;
- для получения керамических порошков методом СВС использовали СВС-реакторы марки СВС-8 и СВС-30 (ИСМАН);
- консолидацию керамических СВС-порошков методом ГП осуществляли на установке DSP515 SA (Dr. Fritsch Sondermaschinen GmbH, Германия);
- исследование интервалов плавления гетерофазных порошковых смесей проводили методом затухающих крутильных колебаний с использованием высокотемпературного исследовательского комплекса для измерения вязкости расплавов;
- для изучения фазового состава СВС-порошков, компактной керамики и керамико-матричных материалов применяли метод рентгеноструктурного фазового анализа с использованием дифрактометра ДРОН-4 (АО «НПП «БУРЕВЕСТИК», Россия);
- для проведения структурных исследований СВС-порошков, компактной керамики, и керамико-матричных материалов применяли сканирующую электронную микроскопию с использованием микроскопа S-3400N (Hitachi, Япония), оснащенного рентгеновским энергодисперсионным спектрометром «NORAN X-Ray System 7» (Thermo Scientific, США);
- тонкую структуру консолидированной керамики и керамико-матричных материалов

изучали методом просвечивающей электронной микроскопии с использованием микроскопа Jeol JEM 2100 (Jeol, Япония);

- гранулометрический состав керамических СВС-порошков изучали методом дифракции лазерного излучения на анализаторе размера частиц «Analysette 22 MicroTec Plus» (Dr. Fritsch, Германия);

- для определения плотности и пористости компактной керамики применяли методы гидростатического взвешивания и гелиевой пикнометрии с использованием аналитических весов GR-202 (AND1, Япония) и пикнометра AccuPyc 1340 (Micromeritics, Австрия);

- для изучения теплоемкости и температуропроводности компактной керамики использовали дифференциальный сканирующий калориметр DSC 204 F1 (Netzsch Германия) и метод лазерной вспышки с применением прибора LFA447 («Netzsch», Германия)

- исследование кинетики окисления компактной керамики в статических условиях при 1200 °С проводили термогравиметрическим методом в муфельной электропечи.

- Поведение керамико-матричных материалов в условиях динамического воздействия высокоскоростного потока окислительного газа проводили в лаборатории исследований теплофизических свойств материалов и покрытий АО «Композит».

В третьей главе представлены результаты термодинамического анализа и экспериментальных исследований процесса горения, механизмов фазо- и структурообразования при горении смесей Zr-Si-Mo-B, а также результаты исследований структуры и состава полученных гетерофазных керамических порошков.

Результаты термодинамического анализа возможных химических реакций при горении смесей Zr-Si-Mo-B показали, что наиболее вероятной является реакция образования ZrB_2 , для которой свободная энергия Гиббса (ΔG_T) в интервале температур 298-2500 К составляет от -318,2 до -265,1 кДж/моль. Для реакций образования силицидов ΔG составляет от -168,2 до -145,0 кДж/моль для $ZrSi_2$, и от -131,3 до -75,8 кДж/моль для $MoSi_2$. Таким образом, образование ZrB_2 в волне горения должно протекать в первую очередь.

При горении смесей Zr-Si-Mo-B величина тепловыделения (Q) изменялось в интервале 1147-1722 Дж/г в зависимости от содержания бора в смеси, т.е. от вклада реакции образования ZrB_2 в общее тепловыделение системы, энтальпия образования (ΔH_{298}) которого составляет -287 кДж/моль. Уменьшение содержания бора от 9 до 2 % снижает Q за счет преобладания химических реакций образования $ZrSi_2$, $ZrSi$ и $MoSi_2$ с низкими тепловыми

эффектами ($\Delta H_{298} = -189, -180$ и -142 кДж/моль). При наименьшем содержании бора в смеси концентрация силицидных фаз в продуктах синтеза составляет 60-80 %.

Расчётные значения адиабатической температуры горения ($T_{ад}$) для смесей Zr-Si-Mo-B находились в интервале 2300-2443 К. Равновесный состав продуктов при $T_{ад}$ представлен фазами ZrB_2 , $MoSi_2$, Zr_5Si_3 , Zr и Si. Однако по мере охлаждения будет происходить эволюция фазового состава, и конечный состав продуктов отличается от равновесного. За счет насыщения Zr_5Si_3 кремнием возможно образование фаз $ZrSi$ и $ZrSi_2$ ($\Delta H_{298} = -189$ и -180 кДж/моль).

Экспериментальные зависимости температуры (T_r) и скорости (U_r) горения от начальной температуры (T_0) для смесей, рассчитанных на образование ZrB_2 - $ZrSi_2$ - $MoSi_2$, имеют линейный характер, что предполагает единый механизм горения в исследуемом диапазоне T_0 (рисунок 1). Для смеси с содержанием бора 9 % (ZMSB-1) увеличение T_0 до 430 °C приводит к подъёму T_r на 300 °C и росту U_r в 3 раза. Значения T_r достигали 1830-2110 °C, и в зоне горения образуется значительное количество расплава в результате плавления Si ($T_{пл} = 1414$ °C), Zr ($T_{пл} = 1855$ °C) и контактного плавления эвтектик Zr-Si ($T_{пл.э.} = 1370$ °C) и Mo-Si ($T_{пл.э.} = 1400$ °C).

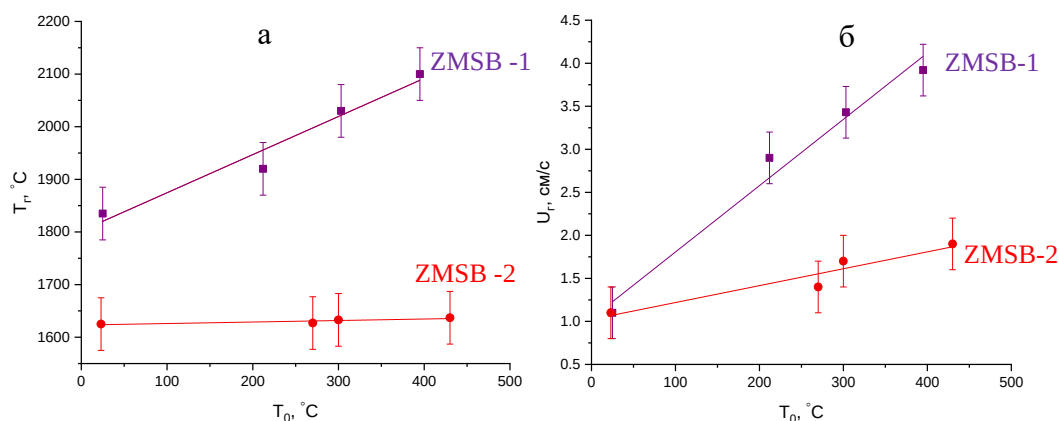


Рисунок 1 – Макрокинетические зависимости температуры T_r (а) и скорости U_r (б) горения от начальной температуры (T_0) для смесей Zr-Si-Mo-B

Следовательно, образование ZrB_2 в основном будет происходить по механизму растворения-кристаллизации. В тоже время T_r смеси с содержанием бора 2 % (ZMSB-2) практически не зависит от T_0 , что характерно для систем, при горении которых происходит плавление продуктов. В данном случае T_r составляет 1620 °C, что соответствует $T_{пл}$ силицида

$ZrSi_2$, образующегося во фронте горения по механизму реакционной диффузии. При увеличении T_0 с 25 до 430 °С отмечен рост U_f от 1,7 до 3,8 см/с. Аналогичное влияние на T_f и U_f оказывает увеличение содержания бора в смеси, что также связано с увеличением вклада реакции образования ZrB_2 в общее тепловыделение в системе. Проведена оценка эффективной энергии активации процесса горения ($E_{эфф}$) смесей Zr-Si-Mo-B, которая составила 40-49 кДж/моль. Это подтверждает определяющее влияние жидкофазных массообменных процессов на кинетику горения химических превращений.

Исследования фазо- и структурообразования методами динамической дифрактографии и закалки фронта горения (рисунок 2) показали, что конечный состав продуктов горения, включающий ZrB_2 , $ZrSi_2$, $ZrSi$ и $MoSi_2$, формируется во фронте горения менее чем за 0,5 с.

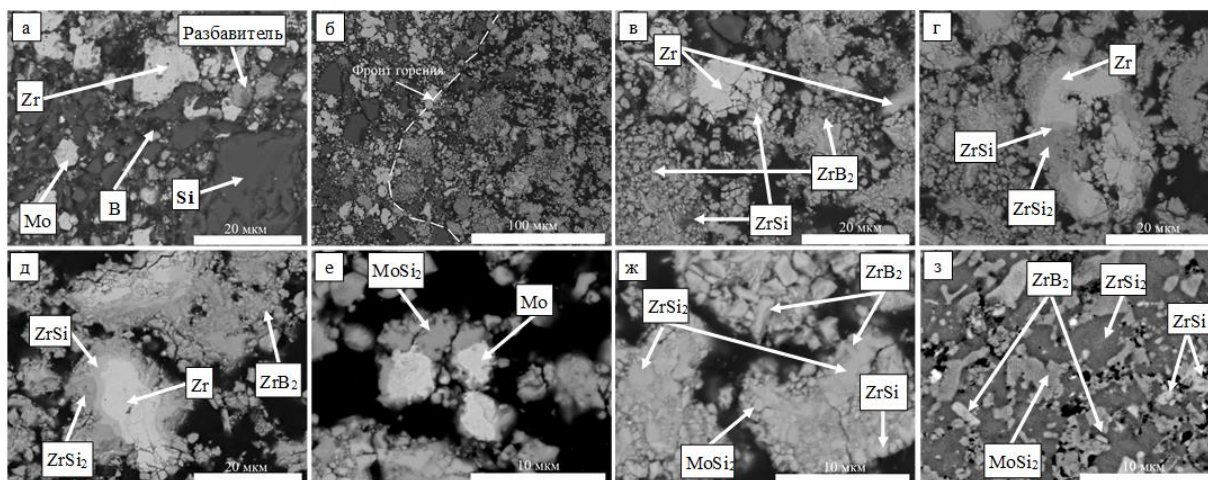


Рисунок 2 – Микроструктура закаленного фронта горения в системе Zr-Si-Mo-B (ZMSB-2): а – исходная смесь; б – фронт горения; в,г – зона сразу за фронтом горения, д, е – зона на расстоянии ~100-150 мкм за фронтом горения; ж – зона догорания; з – конечный продукт

В первую очередь из расплава на основе Si во фронте горения кристаллизуются первичные зерна ZrB_2 . Одновременно с этим расплав, растекаясь по поверхности твердых частиц Zr, взаимодействует с образованием слоя промежуточного продукта $ZrSi$. $ZrSi_2$ образуется по мере насыщения расплава цирконием через слой промежуточного силицида $ZrSi$. Зерна $MoSi_2$ формируется аналогичным образом, но без образования промежуточных фаз и на некотором удалении (~100-150 мкм) за фронтом горения. По мере продвижения к зоне догорания наблюдается рост зерен ZrB_2 и полное дореагирование металлического Zr с

образованием $ZrSi_2$ и $ZrSi$. Микроструктура конечных продуктов состоит из вытянутых зерен ZrB_2 , а также включений $MoSi_2$ и $ZrSi$, распределенных в матрице из $ZrSi_2$.

По схеме элементного синтеза получены гетерофазные порошки, представляющие собой совокупность частиц полиэдрической формы, характеризующиеся высокой дисперсностью и нормальным распределением частиц по размерам (рисунок 3). Средний размер частиц порошков составил 7,4-9,9 мкм при максимальном размере до 35 мкм. Основными фазами являются $ZrSi_2$ с орторомбической кристаллической решеткой, ZrB_2 с гексагональной решеткой и низкотемпературные тетрагональные модификации α - $ZrSi$ и α - $MoSi_2$. Соотношение фаз ZrB_2 и $ZrSi_2$ в гетерофазных порошках ZMSB-1/ZMSB-2 составило 2,5/1 и 1/1,5, соответственно.

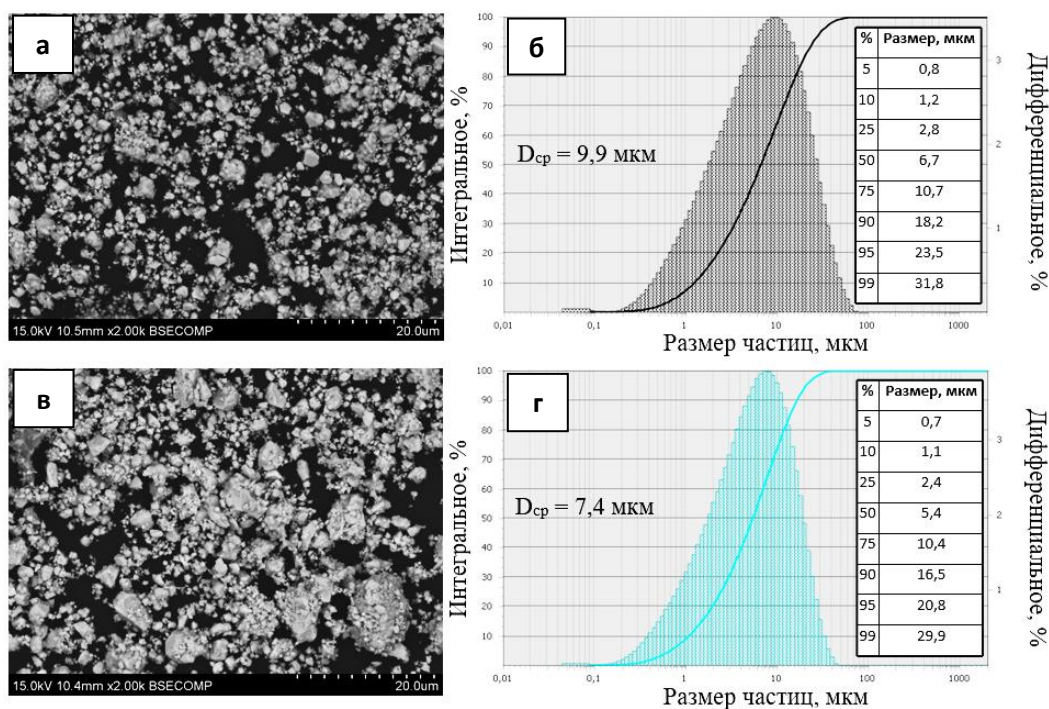


Рисунок 4— Морфология (а,в) и гранулометрический состав (б,г) СВС-порошков, полученных синтезом из элементов: ZMSB-1 (а,б) и ZMSB-2 (в,г)

В четвертой главе представлены результаты термодинамического анализа и экспериментальных исследований процесса горения смесей Hf-Si-Mo-B, механизмов фазообразования, а также результаты структурных исследований полученных гетерофазных порошков. Результаты термодинамического анализа показали, что наибольшее значение $T_{ад} = 2119 \text{ К}$ достигается в случае смеси с содержанием 9 % бора (HMSB-1). Снижение

концентрации бора до 2 % (HMSB-2) приводит к снижению $T_{ад}$ до 1619 К. Температуры горения в Hf-содержащих смесях оказались ниже по сравнению с Zr-Si-Mo-B, что связано с использованием в 5-7 раз более крупнозернистого порошка Hf.

Результаты расчетов ΔG_T и литературные данные позволили предположить, что в исследуемой системе Hf-Si-Mo-B при наличии примесного кислорода фаза HfB_2 образуется в зоне прогрева по газотранспортной реакции $Hf + 3B_2O_2 \rightarrow HfB_2 + 2B_2O_3$, ΔG_T которой в интервале температур 298-2300 К меняется от -1326,6 до -336,2 кДж/моль. После плавления бора при 2348 К термодинамически более выгодной становится реакция образования HfB_2 из элементов, ΔG_T которой при 2400-2500 К составляет от -307,7 до -299,8 кДж/моль, что превышает ΔG_T газотранспортной реакции (от -271,3 до -245,1 кДж/моль).

Тепловыделение при горении смесей Hf-Si-Mo-B в 2 раза ниже ($Q = 514-836$ Дж/г) по сравнению со смесями Zr-Si-Mo-B. Такое различие в значениях Q связано с образованием HfB_2 и ZrB_2 в различном мольном соотношении, а также с различной дисперсностью исходных порошков Hf и Zr. Кроме того, Q при горении смесей Hf-Si-Mo-B сильно зависит от содержания бора, уменьшение которого с 9 до 2 % приводит к снижению Q в 1,6 раза за счет преобладания химических реакций образования $HfSi_2$ и $MoSi_2$ с низким ΔH_{298} .

По аналогии с системой Zr-Si-Mo-B экспериментальные зависимости $T_f(T_0)$ и $U_f(T_0)$ для системы Hf-Si-Mo-B линейны, что свидетельствует о едином механизме горения в диапазоне $T_0 = 20-470$ °С (рисунок 5).

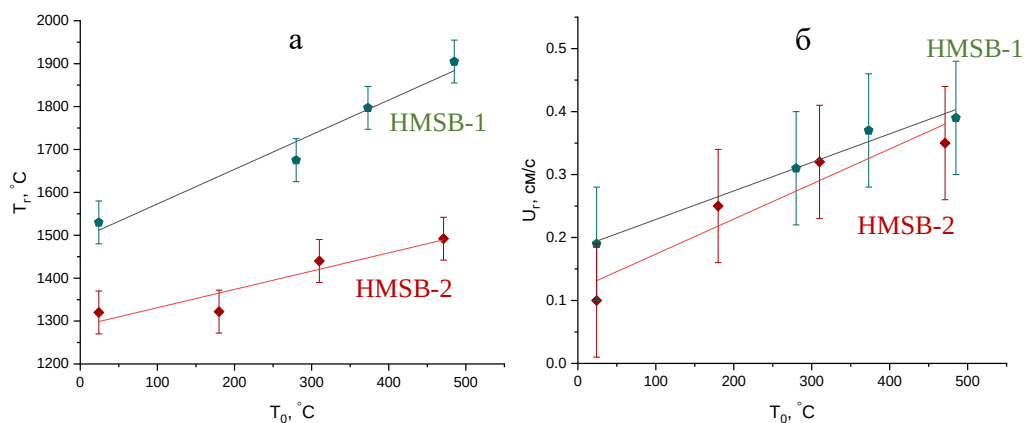


Рисунок 5 – Макрокинетические зависимости температуры T_f (а) и скорости U_f (б) горения от начальной температуры (T_0) для смесей в системе Hf-Si-Mo-B

С увеличением T_0 наблюдается рост T_f и U_f . T_f смесей Hf-Si-Mo-B увеличивается от 1330 до 1910 °С, что несколько ниже по сравнению с T_f смесей с Zr. Поэтому при повышении

T_0 расплав образуется из-за плавления эвтектик Hf-Si ($T_{пл} = 1330\text{ }^{\circ}\text{C}$), Mo-Si ($T_{пл} = 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$), а также Si ($T_{пл} = 1414\text{ }^{\circ}\text{C}$). Уменьшение содержания бора с 9 до 2 % приводит к снижению T_r . Для данной системы $U_r = 0,12-0,38\text{ см/с}$, что на порядок ниже, чем в смесях на основе Zr и связано с уменьшением реакционной поверхности при использовании крупнозернистого порошка Hf. $E_{эфф}$ для смесей Hf-Si-Mo-B характеризуется низкими значениями 36-42 кДж/моль, что указывает на определяющую роль жидкофазных процессов.

Исследования механизма фазообразования при горении реакционных смесей в системе Hf-Si-Mo-B показали, что первичные кристаллы HfB_2 образуются в зоне прогрева перед фронтом горения по газотранспортному механизму, когда летучий оксид бора хемосорбируется на поверхности частиц Hf. Во фронте горения образуется расплав на основе Si, что приводит к смене механизма образования HfB_2 , вторичные зерна которого кристаллизуются из расплава по мере его насыщения Hf и B. Параллельно с этим расплав растекается по поверхности твердых частиц Mo и образует MoSi_2 . Состав конечных продуктов формируется менее чем за 1,25 с.

По схеме элементного синтеза получены гетерофазные порошки $\text{HfB}_2\text{-HfSi}_2\text{-MoSi}_2$, состоящие из композиционных частиц полиэдрической формы со средним размером 6,0-6,6 мкм при максимальном размере 28,3 мкм, что несколько ниже по сравнению с порошками $\text{ZrB}_2\text{-ZrSi}_2\text{-MoSi}_2$. Это связано с меньшей T_r смесей Hf-Si-Mo-B и пониженной скоростью роста зерен. Следует отметить, что морфология и гранулометрический состав гетерофазных порошков слабо зависят от состава смеси по аналогии с системой $\text{ZrB}_2\text{-ZrSi}_2\text{-MoSi}_2$.

При наибольшем содержании бора 9 % основной фазой является HfB_2 , а роль связующих фаз играют MoSi_2 и Si. Отличительной особенностью этого порошка является малое содержание HfSi_2 на уровне 2 %, что связано с практически полным расходом Hf на образование HfB_2 . С уменьшением концентрации бора до 2 % (HMSB-2) основной фазой становится HfSi_2 , а концентрации HfB_2 и Si значительно снижаются. Содержание MoSi_2 практически не зависит от состава смеси.

В пятой главе представлены результаты термодинамического анализа и экспериментальных исследований структуры и свойств гетерофазных порошков $\text{ZrB}_2\text{-ZrSi}_2\text{-MoSi}_2$ и $\text{HfB}_2\text{-HfSi}_2\text{-MoSi}_2$, полученных магнийтермическим восстановлением из оксидов. Расчет составов реакционных смесей проводили с учетом двухстадийного взаимодействия, когда на первой стадии происходит восстановление оксидов, а на второй – химическое реагирование восстановленных компонентов. Показано, что $T_{ад}$ для выбранных составов

составляет 1750-2120 К. Экспериментальные значения массовых скоростей горения ($U_{г}^m$) составили 8,3-9,4 г/с. $T_{ад}$ и $U_{г}^m$ слабо зависят от состава реакционной смеси. $T_{ад}$ для смесей ZMSB-1/ZMSB-2 в случае прямого синтеза из элементов (2300-2443 К) выше по сравнению с $T_{ад}$ смесей при магнийтермическом восстановлении (2060-2120 К). $T_{ад}$ для смесей HMSB-1/HMSB-2 сопоставимы для обеих схем синтеза (1619-2119 К). Выход целевого продукта составил 31-35 %.

Значения ΔG_T реакций восстановления Zr/Hf из оксидов составляют -98,7 и -50,1 кДж/моль, что значительно выше ΔG_T реакций элементного синтеза (-131,3 и -332,2 кДж/моль), а значит прямой синтез из элементов является более термодинамически выгодным. При магнийтермической схеме наиболее термодинамически выгодными являются реакции восстановления MoO_3 и B_2O_3 , но их содержание ниже, чем оксидов ZrO_2/HfO_2 .

Морфология и гранулометрический состав магнийтермических порошков идентичны порошкам, полученным элементным синтезом. Они состоят из высокодисперсных композиционных частиц полиэдрической формы, характеризуются нормальным распределением частиц по размерам. Максимальный размер не превышает 28,0 мкм, а средний составляет 5,6–6,8 мкм.

Фазовый состав магнийтермических порошков близок к составу элементных порошков. Основным отличием магнийтермических порошков ZrB_2 - $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ является повышенное содержание ZrSi. Реакции образования ZrSi и $ZrSi_2$ характеризуются близкими значениями ΔG_T при T_r (-153,0 и -151,6 кДж/моль) и могут протекать параллельно.

Кроме того, такие порошки содержат порядка 5 % оксида ZrO_2 , что связано с не полным восстановлением в процессе горения. Фазовые составы порошков в системе HfB_2 - $HfSi_2$ - $MoSi_2$ по обеим схемам синтеза близки.

Шестая глава посвящена применению гетерофазных порошков при получении с помощью горячего прессования керамики ZrB_2 - $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ и HfB_2 - $HfSi_2$ - $MoSi_2$, а также керамико-матричных материалов методом капиллярной пропитки расплавом пористого углеродного каркаса в вакууме.

Установлены оптимальные режимы горячего прессования порошков ZrB_2 - $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ и HfB_2 - $HfSi_2$ - $MoSi_2$, обеспечивающие $P_{ост} = 1-1,1\%$. Фазовый состав ГП-образцов схож с составом исходных порошков. Основными фазами в Zr-содержащих ГП-образцах являются ZrB_2 , $ZrSi_2$ и $MoSi_2$, ZrSi. В керамике из магнийтермических порошков присутствует 3-5 % $ZrSiO_4$. Фазовый состав Hf-содержащих ГП-образцов включает HfB_2 , $HfSi_2$, $MoSi_2$ и Si, что

соответствует составу порошков.

Структура ГП образцов $\text{ZrB}_2\text{-ZrSi}_2\text{-MoSi}_2$ практически не зависит от схемы получения порошков и состоит из вытянутых зерен ZrB_2 размером 1-6 мкм, округлых зерен MoSi_2 сопоставимого размера и включений ZrSi размером до 15 мкм, распределенных в матрице из ZrSi_2 (рисунок 6).

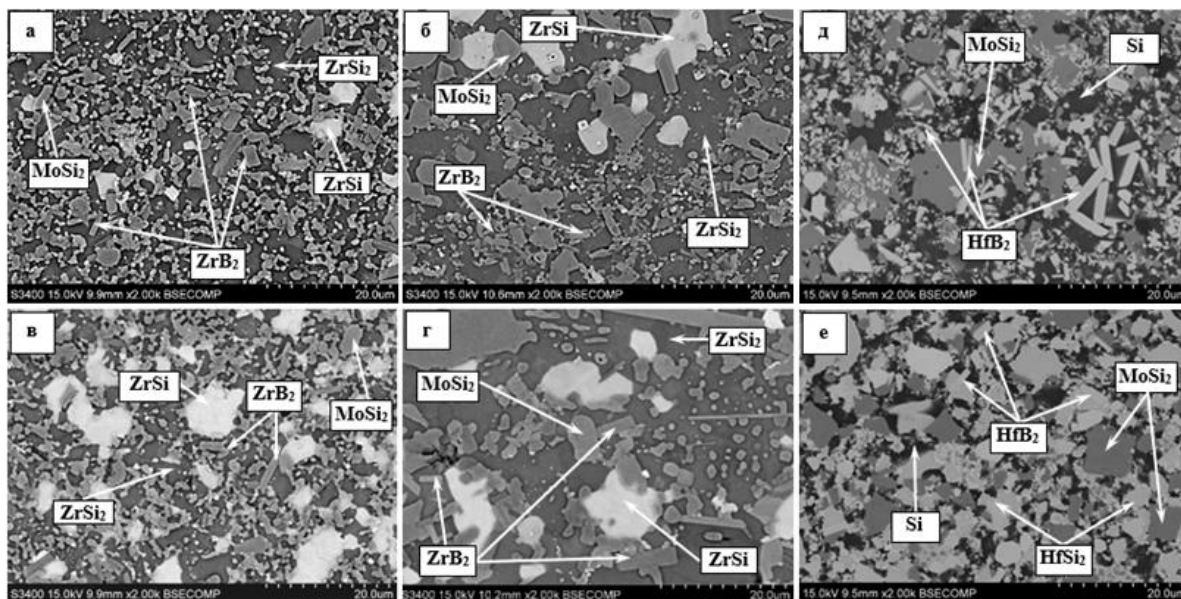


Рисунок 6 – Микроструктура ГП-керамики составов ZMSB-1 (а, в), ZMSB-2 (б, г) HMSB-1 (д) и HMSB-2 (е), полученной из элементных (а, б) и магнийтермических (в, г, д, е) порошков

Наиболее крупнозернистой структурой обладают ГП-образцы с содержанием большего количества силицидов, что может быть связано с наиболее интенсивным протеканием процесса коалесценции силицидных зерен. Исследования тонкой структуры (рисунок 7) показали наличие дисперсных зерен ZrB_2 (1-2 мкм), $\text{ZrSi}_2/\text{ZrSi}$ и MoSi_2 (2-4 мкм). Внутри силицидных зерен обнаружены эвтектические колонии $\text{ZrSi}_2\text{-MoSi}_2$ размером от 50 до 300 нм. Микроструктура ГП-образцов $\text{HfB}_2\text{-HfSi}_2\text{-MoSi}_2$ в случае HMSB-1 состоит из зерен HfB_2 прямоугольной вытянутой формы с размером в продольном направлении от 0,5-1 мкм до 8-10 мкм, зерен MoSi_2 полиэдрической формы размером до 10 мкм, распределенных в кремниевой матрице (рисунок 6). Образец состава с содержанием бора 2 % (HMSB-2) имеет зеренную структуру, основой которой являются полиэдрические зерна HfSi_2 размером до 8 мкм. Остальные компоненты структуры аналогичны керамике HMSB-1. Керамики характеризуются твердостью 10,4-12,6 ГПа и теплопроводностью 62-87 Вт/(м×К).

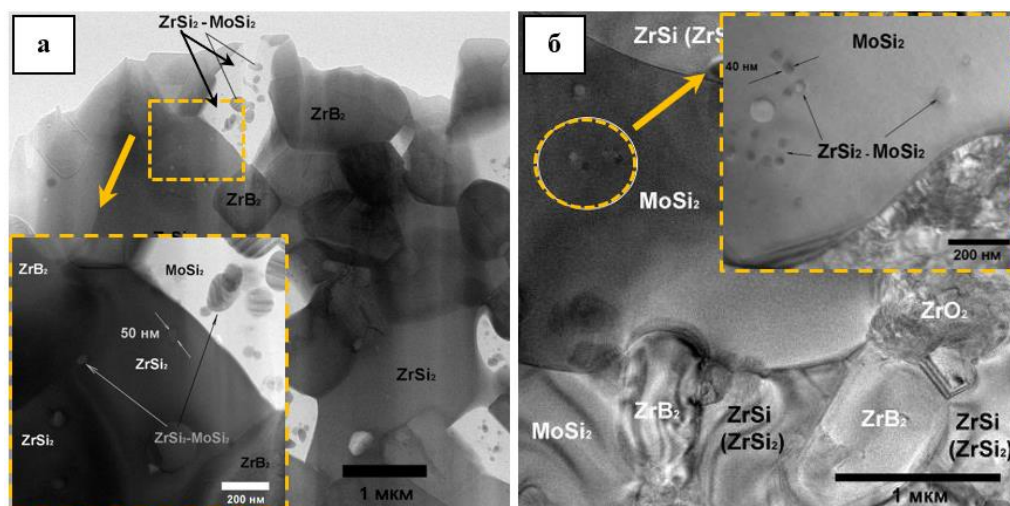


Рисунок 7 – ПЭМ изображения ГП-образцов ZMSB-1 (а) и ZMSB-2 (б)

Одним из перспективных направлений применения полученных гетерофазных порошков является использование в технологии получения керамико-матричных материалов. Это обуславливает необходимость исследований интервалов плавления прекурсоров состоящих из базовой эвтектической смеси $(\text{Zr-Si})_{\text{эвт}}$ и гетерофазных СВС-порошков.

На рисунке 8 представлены зависимости температуры начала плавления ($T_{\text{н.пл.}}$) и полного расплавления ($T_{\text{расплава}}$) от степени разбавления базового состава гетерофазными порошками.

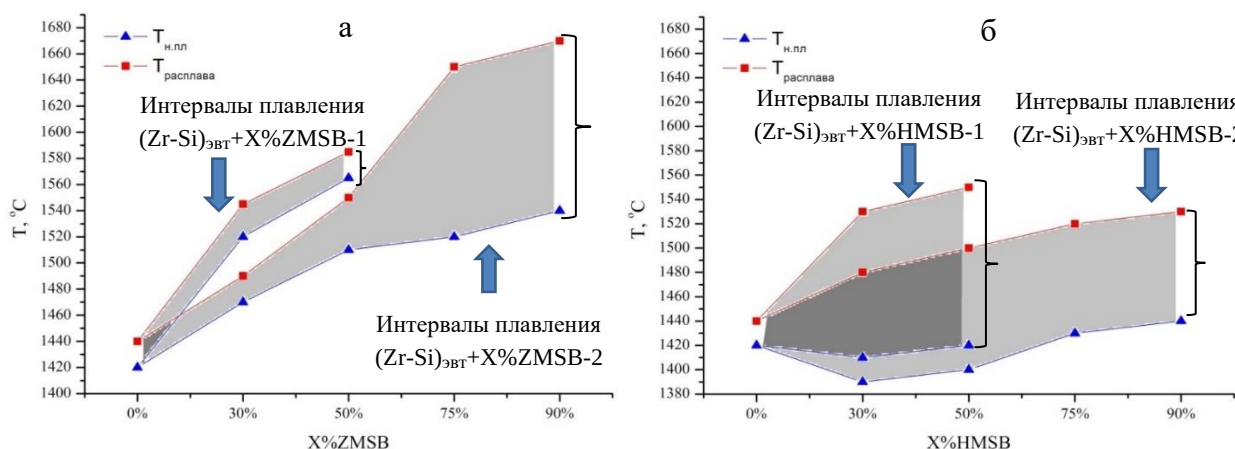


Рисунок 8 – Зависимости температуры $T_{\text{н.пл.}}$ и $T_{\text{расплава}}$ от содержания гетерофазного СВС-порошка в комплексной смеси: (а) X%ZMSB-1 и ZMSB-2; (б) X%HMSB-1 и HMSB-2

Увеличение концентрации ZMSB-1 и ZMSB-2 приводит к росту $T_{\text{н.пл.}}$ и $T_{\text{расплава}}$. Для

смесей с добавкой ZMSB-1, основой которого является ZrB_2 , интервал плавления $T_{н.пл}$ - $T_{расплава}$ смещается в область более высоких температур. При добавлении 30 % ZMSB-1 соотношение между Zr и Si меняется в сторону увеличения содержания Zr, что приводит к увеличению $T_{н.пл}$ с 1420 °C до 1520 °C в соответствии с линией ликвидуса. $T_{н.пл}$ для смесей, содержащих ZMSB-2, основой которого являются $ZrSi_2$ и $ZrSi$, также возрастают с увеличением содержания СВС-порошка. Плавление данных комплексных смесей начинается при более низких температурах, что связано с большим содержанием Si в порошке ZMSB-2. $T_{расплава}$ смесей с содержанием 50 % ZMSB-1 и ZMSB-2 превышают соответствующие $T_{н.пл}$ на 20-40 °C, что позволяет сделать вывод о довольно узком интервале плавления данных составов. Увеличение содержания ZMSB-2 до 75 и 90 % приводит к расширению интервала плавления, когда $T_{расплава}$ выше $T_{н.пл}$ на 150 °C за счет увеличения концентрации тугоплавких фаз. Добавление СВС-порошков HMSB-1 и HMSB-2 приводит к небольшому снижению $T_{н.пл}$, что, видимо, связано с наличием Si в их составе. Также свой вклад вносит эвтектика $HfSi_2$ -Si ($T_{пл} = 1330$ °C). Комплексные смеси, содержащие гетерофазные СВС-порошки HfB_2 - $HfSi_2$ - $MoSi_2$, обладают широкими температурными интервалами плавления: $T_{расплава}$ выше $T_{н.пл}$ на 100-120 °C. Однако они расположены при более низких температурах по сравнению с таковыми для смесей с добавкой ZMSB-1 и ZMSB-2.

Исследования тонкой структуры образцов керамики-матричных материалов, полученных с использованием порошков ZrB_2 - $ZrSi_2$ - $MoSi_2$, показали, что в приповерхностном слое толщиной 200-300 нм наблюдается большое количество равноосных кристаллитов ZrC , $(Zr,Mo)C$ размером 20-50 нм, а в составе керамического слоя присутствуют зерна SiC длиной до 300 нм, ориентированные в направлении пропитки. В объеме канала присутствуют зерна ZrC , $(Zr,Mo)C$ размером до 100 нм и выделения ZrB_2 размером 10-15 нм (рисунок 9). На рисунке 10 представлена структура границы раздела «волокно-матрица» материала, полученного из порошка HfB_2 - $HfSi_2$ - $MoSi_2$.

На границе раздела между волокном и матрицей на основе β - SiC присутствуют зерна HfB размером до 1 мкм и $(Zr,Hf)C$ - 200 нм. Зерна β - SiC , образующиеся в результате инфильтрации расплава, имеют ГЦК решетку с периодом $a = 0,4357$ нм. В них наблюдаются двойники, что связано с высоким уровнем внутренних напряжений. Зерна $(Hf,Zr)C$ обладают кристаллической решеткой с периодом $a = 0,4661$ нм, что соответствует среднему значению между периодами решеток HfC $a = 0,4640$ нм и ZrC $a = 0,4693$ нм.

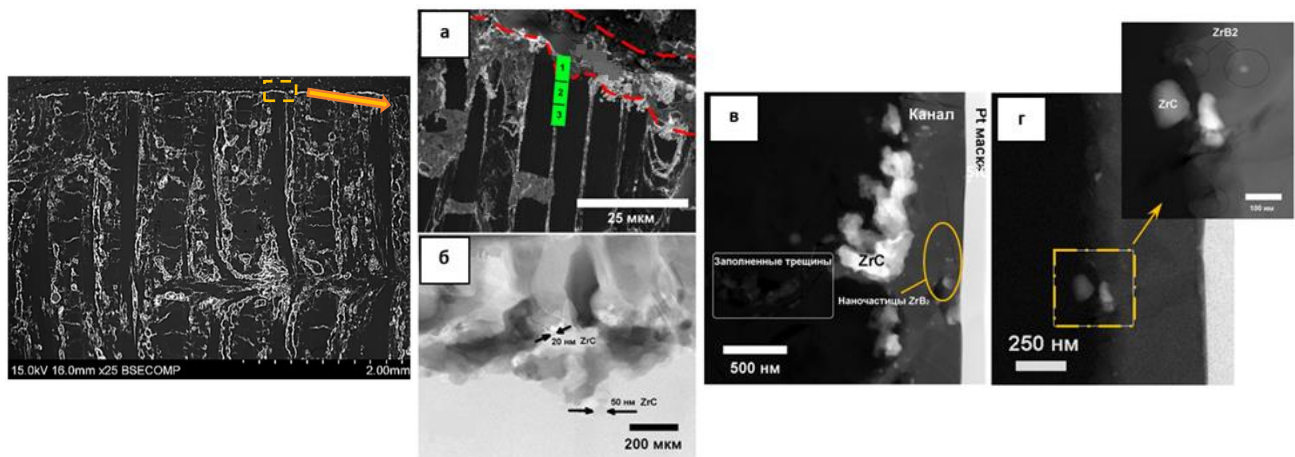


Рисунок 9 – Структуры характерных областей в образце керамики-матричного материала: (а) общий вид; (б) границы раздела «поверхность- керамический слой (область 1); (в) граница раздела «углеродное волокно –матрица» вблизи поверхности (область 2); (г) граница раздела «углеродное волокно –матрица» на удалении от поверхности (область 3)

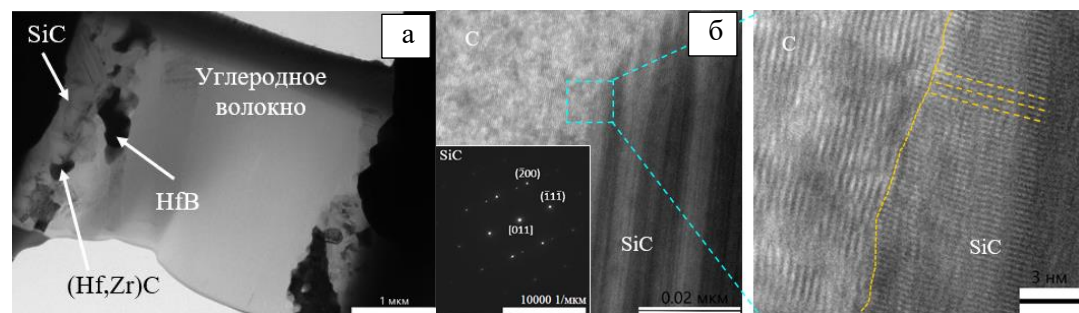


Рисунок 10 – Общий вид ламели (а) и ПЭМ изображение с границы раздела между волокном матрицей, а также электронограмма, снятая с зерна β -SiC в направлении $B_{SiC}=[011]$

Зерна моноборида HfB обладают ГЦК решеткой с периодом $a = 0,4620$ нм. Границы раздела между зернами (Hf,Zr)C, β -SiC и HfB некогерентные, поскольку решетки данных фаз сильно разориентированы, атомные плоскости не сопряжены между собой.

В седьмой главе представлены результаты испытаний ГП-керамики и керамики-матричных композиционных материалов в условиях высокотемпературного окисления в статических и динамических условиях. Окисление керамики ZrB_2 - $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ при $1200^\circ C$ в течение 30 часов подчиняется параболическому закону, когда рост защитного оксидного слоя на поверхности лимитируется диффузией кислорода (рисунок 11).

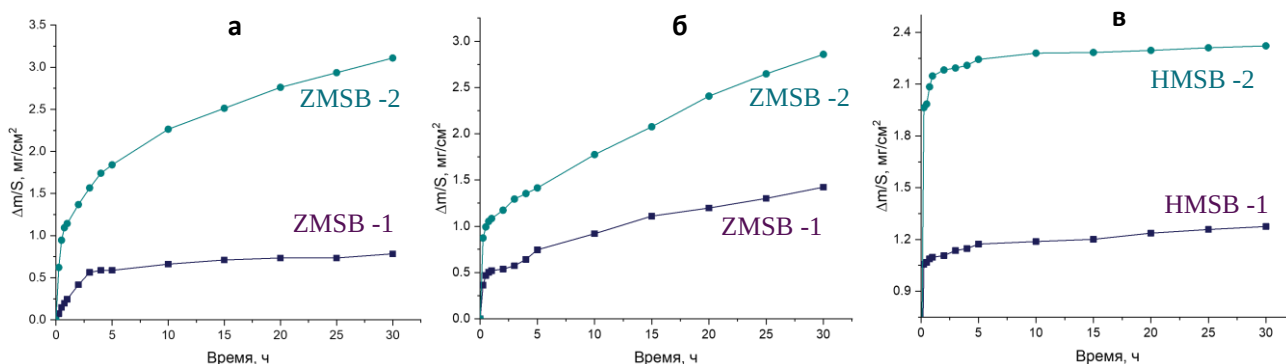


Рисунок 11 - Кинетические кривые окисления (1200 °С, 30 ч) ГП-образцов из элементных (а) и магнийтермических (б, в) порошков ZrB_2 - $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ (а, б) и HfB_2 - $HfSi_2$ - $MoSi_2$ (в)

Для образцов ZMSB-1 наблюдается слабый прирост массы по сравнению с образцами ZMSB-2, что связано с формированием большего количества боросиликатного стекла SiO_2 - B_2O_3 . Это приводит к увеличению толщины аморфного слоя на поверхности образца и полному заполнению стеклофазой пустот внутри каркаса. На поверхности формируются оксидные слои толщиной не более 20-25 мкм. Внешний слой представляет собой сплошную пленку на основе SiO_2 толщиной 2-4 мкм. Затем следует слой толщиной порядка 10-20 мкм, преимущественно состоящий из зерен ZrO_2 размером 1–3 мкм и выделений фазы $ZrSiO_4$. При этом пространство между оксидными зернами заполнено аморфной фазой SiO_2 - B_2O_3 . Отмечено увеличение доли $ZrSiO_4$ с ростом концентрации $ZrSi_2$. Для образцов ZMSB-2 значения пористости в 2 раза выше по сравнению с ZMSB-1. Скорость окисления данной керамики варьируется в интервале $(0,7-2,8) \times 10^{-5}$ мг/(см²×с). Окисление керамики HfB_2 - $HfSi_2$ - Si - $MoSi_2$ подчиняется логарифмическому закону, при котором в начальный момент происходит быстрый рост оксидной пленки, представляющей собой каркас из связанных частиц HfO_2 и стеклофазы, а затем рост замедляется (рисунок 11).

Проведены газодинамические испытания (ГДИ) модельных керамико-матричных втулок, полученных при использовании разработанных составов порошков ZrB_2 - $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ и HfB_2 - $HfSi_2$ - $MoSi_2$ в условиях взаимодействия с высокотемпературным потоком окислительного газа на режиме со ступенчатым подъемом плотности теплового потока q . Температура поверхности образца при $q = 0,55$ и $0,71$ МВт/м² выдерживалась на уровне 2200 и 2300 °С, соответственно, а при увеличении $q = 0,86$ МВт/м² линейно возрастала с 2300 до 2500 °С. Это обусловлено увеличением доли расплава на последней ступени в результате плавления $ZrSiO_4$ / $HfSiO_4$, образующихся в оксидном слое при взаимодействии ZrO_2 / HfO_2 с SiO_2 . Унос материала начинался при $q = 0,86$ МВт/м² и связан с уносом расплава газовым

потоком. Массовая скорость уноса на последней ступени составляла 4,2-6,8 мг/с, а на предыдущих ступенях унос отсутствовал.

Кроме того, дополнительно проведены ГДИ цилиндрических образцов ZrB_2 - $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ и HfB_2 - $HfSi_2$ - $MoSi_2$. При $q = 4,2$ МВт/м² на фронтальной поверхности достигалась температура 1990-2060 °С, унос материала отсутствовал. Увеличение q до 5,6 МВт/м² привело к росту температуры до 2320-2480 °С и линейной скорости уноса до 110-130 мкм/с. На рисунке 12 приведены структуры окисленной поверхности образцов, полученных с применением СВС-порошков ZrB_2 - $ZrSi_2$ - $MoSi_2$.

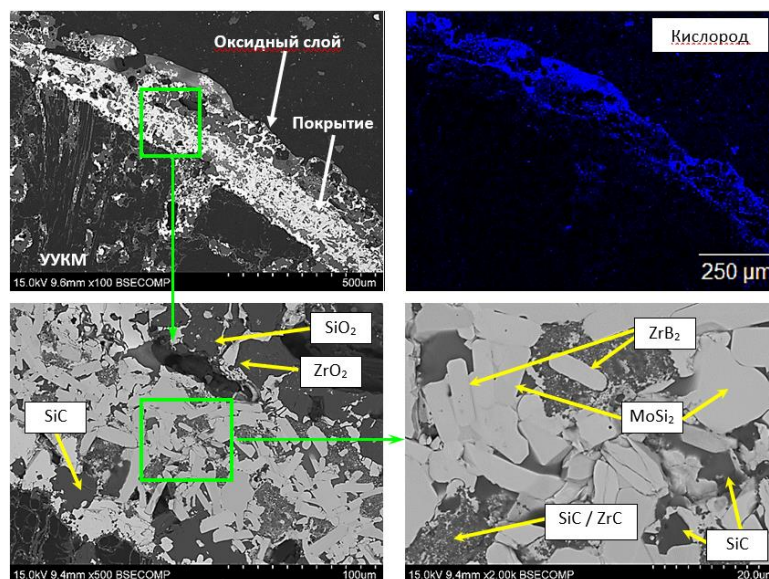


Рисунок 12 – Микроструктура зоны эрозии на поверхности образцов, полученных из порошков ZrB_2 - $ZrSi_2$ - $MoSi_2$, а также карта распределения кислорода.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Изучены макрокинетические характеристики процесса горения смесей Zr - Si - Mo - B и Hf - Si - Mo - B . Зависимости температуры $T_r(T_0)$ и скорости горения $U_r(T_0)$ от начальной температуры T_0 имеют линейный характер, что свидетельствует о схожем механизме горения. При увеличении T_0 от 25 до 470 °С T_r возрастает от 1625 до 2100 °С для смесей Zr - Si - Mo - B и от 1330 до 1910 °С для Hf - Si - Mo - B . Значения U_r для смесей Hf - Si - Mo - B оказались на порядок ниже (0,1-0,39 см/с) по сравнению со значениями для смесей Zr - Si - Mo - B (1,1-3,92 см/с), что связано с уменьшением реакционной поверхности в случае крупнозернистого порошка Hf . Эффективная энергия активации процесса горения составила 36-49 кДж/моль, что указывает на определяющую роль превращений, протекающих через расплав.

2. Изучены механизмы фазо- и структурообразования продуктов синтеза в волне горения смесей Zr-Si-Mo-B и Hf-Si-Mo-B. В системе Zr-Si-Mo-B первоначально образуется фаза диборида ZrB_2 , а первичные кристаллы выделяются из расплава в зоне горения. В системе Hf-Si-Mo-B первичные кристаллы HfB_2 образуются в зоне прогрева по газотранспортному механизму с участием субоксидов бора, а вторичные выделяются из пересыщенного кремнийсодержащего расплава во фронте горения. Конечные продукты образуются менее чем за 0,5-1,25 с и содержат фазы ZrB_2 , $ZrSi_2$, $ZrSi$ или HfB_2 , $HfSi_2$, $MoSi_2$. Причем соединения $ZrSi_2$ и $MoSi_2$ образуются за фронтом горения по механизму реакционной диффузии.
3. По схемам элементного и магнийтермического синтеза получены гетерофазные порошки в системах ZrB_2 - $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ и HfB_2 - $HfSi_2$ - $MoSi_2$, представляющие собой совокупность дисперсных композиционных частиц полиэдрической формы со средним размером $D_{cp} = 6-10$ мкм и максимальном размере до 30 мкм. Магнийтермические порошки ZrB_2 - $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ содержат несколько большее количество фаз $ZrSi$ и ZrO_2 .
4. Установлены оптимальные режимы горячего прессования (ГП) гетерофазных СВС-порошков и получена керамика с остаточной пористостью менее 2,6%. Структура керамики характеризуется высокой химической однородностью и состоит из вытянутых зерен ZrB_2/HfB_2 , зерен $MoSi_2$ полиэдрической формы, распределенные в связке из $ZrSi_2/HfSi_2/Si$. Фазовый состав керамики практически соответствует составу порошков. Однако в ГП-образцах из магнийтермических порошков ZrB_2 - $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ присутствует циркон $ZrSiO_4$. Исследования тонкой структуры методом ПЭМ позволили обнаружить субмикронные зерна ZrB_2 размером 1,5-2 мкм, $MoSi_2$ и $ZrSi_2$ – 1,5-5 мкм, а также эвтектические колонии $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ размером 50–300 нм внутри зерен $MoSi_2$ и $ZrSi_2$.
5. Определены интервалы плавления ($T_{н.пл} - T_{расплава}$) смесей $(Zr-Si)_{эвт} + X\%(ZrB_2-ZrSi_2-MoSi_2)$ и $(Zr-Si)_{эвт} + X\%(HfB_2-HfSi_2-MoSi_2)$, где $X = 30-90\%$. Интервал плавления эвтектической смеси $(Zr-Si)_{эвт}$ составил 1420-1440 °С. Добавка ZrB_2 - $ZrSi_2$ - $MoSi_2$ приводит к увеличению $T_{н.пл}$ и $T_{расплава}$. С увеличением $X\%$ происходит расширение интервала плавления: $T_{н.пл}$ до 1460-1560 °С, $T_{расплава}$ до 1480-1670 °С. Добавка HfB_2 - $HfSi_2$ - $MoSi_2$ слабо повлияла на $T_{н.пл}$ (1390-1430 °С), но с ростом $X\%$ $T_{расплава}$ увеличилась до значений 1510-1550 °С. Полученные слитки характеризовались однородной структурой, состоящей из кремниевой матрицы, зерен дисилицидов $ZrSi_2/HfSi_2$, $MoSi_2$, внутри которых расположены включения диборида ZrB_2/HfB_2 ;
6. Отмечена высокая окислительная стойкость керамики при 1200 °С и в условиях

высокоэнтальпийного потока окислительного газа. При 1200 °С механизм окисления керамики $\text{ZrB}_2\text{-ZrSi}_2\text{-MoSi}_2$ подчиняется параболическому закону, а керамики $\text{HfB}_2\text{-HfSi}_2\text{-MoSi}_2$ – логарифмическому. Меньший прирост массы отмечен у образцов с повышенным содержанием фазы $\text{ZrB}_2/\text{HfB}_2$. Удельная скорость окисления не превысила $2,8 \times 10^{-5}$ мг/(см²×с). При окислении керамик образуются барьерные слои с микроградиентной структурой на основе $\text{ZrO}_2/\text{ZrSiO}_4$ или $\text{HfO}_2/\text{HfSiO}_4$, а также $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$. В экспериментах по ГДИ при плотности теплового потока 0,71 МВт/м² и температуре 2300 °С унос материала не наблюдался. Унос с массовой 4,2-6,8 мг/с и линейной скоростью до 130 мкм/с начинается при 0,86 МВт/м² и $T = 2500$ °С.

Список основных публикаций по теме диссертации

Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК и входящие в базы данных Scopus и WoS:

1. Погожев Ю.С., Лемешева М.В., Потанин А.Ю., Рупасов С.И., Вершинников В.И., Левашов Е.А. Гетерофазная керамика в системе Hf-Si-Mo-B, полученная сочетанием методов СВС и горячего прессования / **Известия вузов. Цветная металлургия**, 2019, № 3, С. 36-46; <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2019-3-36-46>. Pogozhev Yu. S., Lemesheva M.V., Potanin A. Yu., Rupasov S. I., Vershinnikov V. I., and Levashov E. A. Heretophase Ceramics in the Hf-Si-Mo-B System Fabricated by the Combination of SHS and Hot Pressing Methods / **Russian Journal of Non-Ferrous Metals**, 2019, Vol. 60, No. 4, P. 380–389;
2. Астапов А.Н., Погожев Ю.С., Лемешева М.В., Рупасов С.И., Вершинников В.И., Лифанов И.П., Рабинский Л.Н. Магнийтермический синтез и консолидация многокомпонентной порошковой керамики в системе Zr-Si-Mo-B / Известия ВУЗов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия, 2019, №1, С. 30-41; <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2019-1-30-41>. Astapov A. N., Pogozhev Yu. S., Lemesheva M.V., Rupasov S. I., Vershinnikov V.I., Lifanov I.P. and Rabinskiy L. N. Magnesiothermal Synthesis and Consolidation of the Multicomponent Powder Ceramics in the Zr-Si-Mo-B System / **Russian Journal of Non-Ferrous Metals**, 2019, Vol. 60, No. 6, P. 710–719;
3. Pogozhev Yu.S., Lemesheva M.V., Potanin A.Yu., Vershinnikov V.I. and Levashov E.A. Features of the synthesis and consolidation of $\text{Me}^{\text{IV}}\text{B}_2\text{-(Me}^{\text{IV}},\text{Mo)Si}_2$ ceramic powder for high-temperature applications / **IOP Conf. Ser.: Materials Science and Engineering** 558, 2019, P. 012033;
4. Зиновьева М. В., Санин В. В., Погожев Ю. С., Астапов А. Н., Левашов Е. А. Интервалы

плавления гетерофазных систем $\text{Zr-Si-ZrB}_2\text{-ZrSi}_2\text{-MoSi}_2$ и $\text{Zr-Si-HfB}_2\text{-HfSi}_2\text{-MoSi}_2$ / Перспективные материалы, 2020, № 12, С. 5-15; <https://doi.org/10.30791/1028-978X-2020-12-5-15>. Zinovyeva M. V., Sanin V. V., Pogozhev Yu. S., Astapov A. N., Levashov Ye. A. Melting ranges of heterophase systems $\text{Zr-Si-ZrB}_2\text{-ZrSi}_2\text{-MoSi}_2$ and $\text{Zr-Si-HfB}_2\text{-HfSi}_2\text{-MoSi}_2$ / Inorganic Materials: Applied Research, 2021, Vol. 12, Iss.2, P. 271-279.

Свидетельства «Ноу-Хау»:

5. Левашов Е.А., Погожев Ю.С., Кудряшов А.Е., Потанин А.Ю., Лемешева М.В., Вершинников В.И. Состав и способ получения гетерофазного порошкового полуфабриката на основе боридов и силицидов гафния и молибдена для осаждения высокотемпературных защитных покрытий. Зарегистрировано в депозитарии Ноу-хау НИТУ «МИСиС» № 06-164-2018 ОИС от 07.09.2018.

6. Левашов Е.А., Погожев Ю.С., Курбаткина В.В., Потанин А.Ю., Пацера Е.И., Новиков А.В., Воротыло С., Лемешева М.В. Состав и способ получения керамики на боридной, карбидной и силицидной основе, стойкой к динамическому воздействию высокотемпературного газового потока. Зарегистрировано в депозитарии Ноу-хау НИТУ «МИСиС» № 09-164-2019 ОИС от 09.10.2019.

Публикации в материалах научно-технических конференций:

7. Лемешева М.В., Погожев Ю.С., Бондарев А.В., Левашов Е.А., Вершинников В.И., Тимофеев И.А., Волкова В.А. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез многокомпонентной керамики в системе $\text{Me}^{\text{IV}}\text{-Me}^{\text{VI}}\text{-B-Si}$ / VII Международная конференция с элементами научной школы для молодежи, 1-5 октября 2018, г. Суздаль, Россия;

8. Лемешева М.В., Погожев Ю.С., Бондарев А.В., Левашов Е.А., Вершинников В.И. Получение методом СВС многокомпонентной керамики в системе $\text{Me}^{\text{IV}}\text{-Me}^{\text{VI}}\text{-B-Si}$ / XV Российская Ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», 16-18 октября, г. Москва, Россия;

9. Погожев Ю.С., Потанин А.Ю., Лемешева М.В., Левашов Е.А., Вершинников В.И. Особенности синтеза и консолидации порошковой керамики $\text{Me}^{\text{IV}}\text{B}_2\text{-(Me}^{\text{IV}}, \text{Me}^{\text{VI}})\text{Si}_2$ для высокотемпературных применений / Международная конференция «Синтез и консолидация порошковых материалов (SCPM-2018)», 23-26 октября 2018 г, г. Черноголовка.

10. Лемешева М.В., Левашов Е.А., Вершинников В.И., Погожев Ю.С., Потанин А.Ю. Высокотемпературный синтез порошковой керамики $\text{Me}^{\text{IV}}\text{B}_2\text{-(Me}^{\text{IV}}, \text{Mo})\text{Si}_2$, перспективной для создания нового поколения УККМ / 15-я ежегодная Молодёжная конференция "Новые

материалы и технологии в ракетно-космической, авиационной и других ведущих высокотехнологичных отраслях промышленности": сб. материалов молодежной конференции - Звездный городок, 2019.-с.53-60;

11. Lemesheva M.V., Pogozhev Yu.S., Potanin A.Yu., Rupasov S.I., Vershinnikov V.I., Levashov E.A. Combustion synthesis and consolidation of (Zr/Hf)B₂-(Zr/Hf)Si₂-MoSi₂ powder ceramics for high-temperature protective coatings / XV International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis — Chernogolovka: IPCP RAS, 2019.- p.220-223;

12. Лемешева М.В., Левашов Е.А. Вершинников В.И., Погожев Ю.С., Потанин А.Ю. Создание гетерофазной порошковой керамики Me^{IV}B₂-(Me^{IV},Mo)Si₂ методом СВС для высокотемпературных применений / XXII международная конференция «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов» - Обнинск, 2019;

13. Лемешева М.В., Погожев Ю.С., Потанин А.Ю., Левашов Е.А., Вершинников В.И., Рупасов С.И. Синтез, структура, свойства и применение гетерофазной наномодифицированной керамики Me^{IV}B₂-(Me^{IV},Mo)Si₂, полученной методами СВС и ГП. / Сборник материалов VII Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО 2020», 18-22 мая 2020 года, г. Москва, ИМЕТ РАН, с. 173-175;

14. Лемешева М.В., Погожев Ю.С., Потанин А.Ю., Вершинников В.И., Левашов Е.А. Синтез и исследование порошковой керамики Me^{IV}B₂-(Me^{IV},Mo)Si₂ для создания углерод-керамических композитов высокотемпературного назначения / Сборник тезисов XV Всероссийского симпозиума по горению и взрыву, Москва, 29.11-04.12.2020 г., с. 154-155.

15. Зиновьева М.В., Погожев Ю.С., Вершинников В.И., Рупасов С.И., Левашов Е.А. Синтез и применение гетерофазных керамических СВС-порошков Me^{IV}B₂-(Me^{IV}, Mo)Si₂ / 12-й Международный симпозиум «Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы. Сварка», 7–9 апреля 2021 г., Минск.

16. Зиновьева М.В., Погожев Ю.С., Потанин А.Ю., Кочетов Н.А., Ковалев Д.Ю., Левашов Е.А. Синтез гетерофазной порошковой керамики (Zr/Hf)B₂-(Zr/Hf)Si₂-MoSi₂: механизмы фазо- и структурообразования / Всероссийская научно-практическая конференция «Актуальные проблемы науки и техники. 2021», 17-19 марта 2021 г., Ростов-на-Дону.