

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии твердого тела и механохимии
Сибирского отделения Российской академии наук

На правах рукописи



Банних Денис Андреевич

**ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ БОРИДОВ
ЦИРКОНИЯ, ГАФНИЯ И ВОЛЬФРАМА, ПОЛУЧЕННЫЕ С УЧАСТИЕМ
ПРОМЕЖУТОЧНОЙ ЖИДКОЙ ФАЗЫ**

Специальность 1.4.15. Химия твердого тела

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
Доктор химических наук
Бакланова Наталья Ивановна

Новосибирск 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	17
1.1. Дибориды циркония и гафния: кристаллическая структура, некоторые свойства и области применения	17
1.2. Структура и свойства боридов вольфрама.....	20
1.3. Методы формирования монолитной керамики и плотных керамических покрытий на основе боридов циркония, гафния, вольфрама	22
1.3.1. Формирование монолитной керамики: горячее прессование.....	22
1.3.2. Формирование монолитной керамики: электроискровое спекание.....	26
1.4. Метод формирования керамических материалов и покрытий с участием жидкой фазы	28
1.5. Компоненты для формирования промежуточной жидкой фазы при спекании керамики на основе боридов циркония, гафния и вольфрама.....	34
1.5.1. Хром как компонент, образующий промежуточную жидкую фазу в системах MB_2 -SiC ($M = Zr, Hf$).....	34
1.5.2. Иридий как компонент, образующий промежуточную жидкую фазу в системе W-B	39
1.6. Заключение.....	45
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	46
2.1. Исходные вещества	46
2.2. Методики экспериментов	47
2.2.1. Приготовление порошковых смесей MB_2 -SiC-Cr ($M = Zr, Hf$)	47
2.2.2. Приготовление порошковых смесей иридия и W_2V	49
2.2.3. Подготовка и термообработка контактных пар W_2V/Ir	50
2.3. Формирование покрытий на основе боридов тугоплавких металлов, содержащих хром или иридий, на углеродных материалах	56
2.3.1. Формирование покрытий HfB_2 -Si-Cr на графитовой подложке.....	56
2.3.2. Формирование иридий-вольфрам-бор-содержащих покрытий на силицированных C/C композиционных материалах.....	57
2.4. Исследование окислительной стойкости керамики.....	59
2.4.1. Керамика на основе MB_2 -SiC-Cr ($M = Zr, Hf$).....	59

2.4.2. Исследование абляционной стойкости иридий-вольфрам-бор-содержащих покрытий на силицированных С/С композиционных материалах	60
2.5. Физико-химические методы исследования	61
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ MV_2-SiC ($M = Zr, Hf$) КЕРАМИКИ С УЧАСТИЕМ ЖИДКОЙ ФАЗЫ	63
3.1. Система $ZrV_2-SiC-Cr$	63
3.1.1. Характеризация смесей $ZrV_2-SiC-Cr$, используемых для получения керамики	63
3.1.2. Поведение системы $ZrV_2-SiC-Cr$ при термообработке.....	67
3.1.3. Процессы, протекающие при термообработке системы $ZrV_2-SiC-Cr$..	72
3.2. Система $HfV_2-SiC-Cr$	73
3.2.1. Характеризация смесей $HfV_2-SiC-Cr$, используемых для получения керамики	73
3.2.2. Поведение системы $HfV_2-SiC-Cr$ при термообработке	77
3.2.3. Процессы, протекающие при термообработке системы $HfV_2-SiC-Cr$..	81
3.3. Выводы по главе 3.....	83
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СИСТЕМЕ $Ir-W_2V$	84
4.1. Характеризация используемых порошков W_2V и Ir	84
4.2. Поведение системы $W_2V - Ir$ при термообработке	88
4.2.1. Взаимодействие между иридием и боридом дивольфрама в порошковых смесях	88
4.2.2. Взаимодействие между иридием и боридом дивольфрама в контактных парах	100
4.3. Выводы по главе 4.....	107
Глава 5. ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ДИБОРИДА ГАФНИЯ И БОРИДА ВОЛЬФРАМА, ПОЛУЧЕННЫЕ С УЧАСТИЕМ ПРОМЕЖУТОЧНОЙ ЖИДКОЙ ФАЗЫ	108
5.1. Формирование и характеризация покрытий $HfV_2-SiC-Cr$ на графитовой подложке	108
5.2. Формирование и характеризация комплексного (W, Ir, Si, V)-содержащего покрытия на силицированных С/С композиционных материалах	114
5.3. Заключение по главе 5	119

ГЛАВА 6. ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БОРИДОВ ЦИРКОНИЯ, ГАФНИЯ И ВОЛЬФРАМА, ПОЛУЧЕННЫХ С УЧАСТИЕМ ПРОМЕЖУТОЧНОЙ ЖИДКОЙ ФАЗЫ	120
6.1. Исследование окислительной устойчивости монолитной $MВ_2-SiC-Cr$ керамики ($M = Zr, Hf$)	120
6.1.1. Микроструктура, морфология частиц и фазовый состав поверхности окисленной керамики $MВ_2-SiC$ ($M = Zr, Hf$)	120
6.1.2. Микроструктура, морфология частиц и фазовый состав окисленной керамики $MВ_2-SiC-Cr$ с малым содержанием хрома к карбиду кремния (1:2 – 1:1)	124
6.1.3. Микроструктура, морфология частиц и фазовый состав поверхности окисленной керамики $MВ_2-SiC-Cr$ с большим содержанием хрома к карбиду кремния (3:2 – 2:1)	128
6.1.4. Количественная оценка окислительной устойчивости образцов.....	132
6.2. Исследование абляционной устойчивости C/C композиционного материала с (W, Ir, Si, В) покрытием	134
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	138
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	141

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Перспективы развития нового поколения техники связаны с разработкой и модернизацией энергетических установок для аэрокосмической техники и ядерной энергетики. Для создания таких установок необходимы материалы, которые способны работать в экстремальных условиях одновременного воздействия высоких температур (выше 2000°C), высоких знакопеременных механических нагрузок, агрессивной окислительной или радиоактивной окружающей среды [1–3]. Так как эти материалы призваны работать в высокоэнтальпийных газовых потоках, не только они сами, но и продукты их окисления также должны обладать соответствующим уровнем свойств.

Сверхвысокотемпературная керамика (СВТК) на основе карбидов и боридов переходных металлов 4-6 групп (особенно, боридов циркония, гафния и вольфрама) в наибольшей степени отвечает вышеперечисленным требованиям. Действительно, карбиды и бориды переходных металлов не только имеют высокие температуры плавления (выше 2000°C), но и обладают высокими прочностными свойствами (более 100 МПа на изгиб) и микротвердостью выше 20 ГПа при комнатной температуре, хорошей тепло- и электропроводностью [4; 5]. Все это делает их первоочередными кандидатами при разработке теплонагруженных деталей и узлов сверхзвуковых летательных аппаратов, износостойких покрытий для коронок буровых установок, конструкций термоядерных реакторов нового поколения [3; 6–8].

Следует отметить, что наличие прочных межатомных связей в карбидах и боридов переходных металлов и высокие температуры плавления служат в некотором роде препятствием к получению газоплотной монокристаллической керамики, композитов, покрытий на их основе, необходимых для эксплуатации в жестких условиях. В настоящее время для формирования плотных материалов и покрытий на основе карбидов и боридов переходных металлов 4-6 групп используются достаточно сложные решения, которые включают горячее прессование (ГП), электроискровое спекание (ЭИС), метод вакуумно-дугового формирования

покрытий и материалов, методы плазменного напыления, химического (CVD) и физического (PVD) методы осаждения [2; 9–11; 11–14]. Перечисленные подходы требуют специального оборудования, не всегда масштабируемы и воспроизводимы, поэтому существует настоятельная необходимость в развитии новых, технологически обоснованных подходов получения материалов и покрытий на основе карбидов и боридов переходных металлов 4-6 групп (особенно, боридов циркония, гафния и вольфрама). В последнее время для таких материалов начали разрабатываться методы реакционного спекания, включающие образование высокотемпературной керамики через промежуточную жидкую фазу [15–17]. Отличительной особенностью этого подхода является формирование материала при температурах ниже предполагаемых условий эксплуатации. Подход основывается на более простых технологических решениях, что позволяет создавать изделия сложной формы и больших размеров из монолитной керамики и, что особенно важно, высокотемпературные газоплотные покрытия при относительно низких температурах.

Керамические материалы на основе диборидов циркония и гафния, особенно в сочетании с карбидом кремния ($\text{HfB}_2\text{-SiC}$ и $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$), являются кандидатами первого ряда для экстремальных условий эксплуатации изделий в высокоэнтальпийных газовых потоках [6; 11; 18–20]. Хотя в разработке такой керамики достигнут значительный прогресс, существует ряд нерешенных проблем, одной из которых является получение плотного материала. Необходимо приложить одновременно высокие температуры (1800 – 2000°C) и высокие давления (25 – 50 МПа) для получения плотной $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ и $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ керамики. Применение методов горячего прессования (ГП) или электроискрового спекания (ЭИС) позволяет получать керамику плотностью выше 90% от теоретической, однако масштабируемость этих методов остается пока «узким» местом [10; 21–24].

Относительно недавно был предложен метод получения плотной керамики $\text{MB}_2\text{-SiC}$ через промежуточную жидкую фазу (в литературе *reactive-liquid* или *transient-liquid*) [16; 25], которая образуется при введении дополнительных компонентов (например, Ni или Ni/Nb сплавы) в эту систему. Данный подход

позволяет значительно понизить температуру спекания и увеличить плотность керамики благодаря ускорению процессов массопереноса через жидкую фазу. Обоснованный выбор дополнительного компонента – нетривиальная научная задача, учитывая необходимость выполнения целого ряда требований: (i) дополнительный компонент должен образовывать эвтектику с исходными компонентами; (ii) продукты взаимодействия промежуточной жидкости с исходными тугоплавкими компонентами должны быть также тугоплавкими соединениями; (iii) продукты взаимодействия промежуточной жидкости с исходными тугоплавкими компонентами должны обладать окислительной устойчивостью в жестких условиях эксплуатации. Обоснованный выбор дополнительного компонента затрудняет и то обстоятельство, что сведения о фазовых равновесиях в многокомпонентных системах, особенно в области высоких температур, зачастую отсутствуют. Известные к настоящему времени дополнительные для систем $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ и $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ компоненты, такие как железо, никель или его сплавы, не удовлетворяют вышеперечисленным требованиям.

Одним из перспективных спекающих компонентов для систем $\text{MB}_2\text{-SiC}$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) может быть хром. Действительно, согласно литературным данным, при температуре $\sim 1500^\circ\text{C}$ хром взаимодействует с карбидом кремния, образуя жидкость переменного состава Cr-Si-C , которая могла бы выступать как промежуточная жидкая фаза для эффективного спекания керамики [26]. К сожалению, в настоящее время влияние хрома на фазообразование, спекаемость и окислительную стойкость систем $\text{MB}_2\text{-SiC}$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) остается неизученным. Таким образом, разработка подхода к получению плотной керамики $\text{HfB}_2(\text{ZrB}_2)\text{-SiC}$ с помощью промежуточной жидкой фазы через обоснованный выбор дополнительного компонента является актуальной задачей.

Как было отмечено выше, другими очень важными материалами для высоко- и сверхвысокотемпературного материаловедения являются материалы на основе боридов вольфрама. Наряду с карбидом кремния и углеродными композиционными материалами, они представляют большой интерес для разработки материалов для стенки реакторов, обращенной к плазме в конструкциях

типа токамак [3; 27]. Другим направлением, где использование боридов вольфрама (в совокупности с некоторыми другими тугоплавкими соединениями) рассматривается как многообещающее, является разработка антиокислительных покрытий для композиционных материалов, работающих в экстремальных условиях [2; 28]. Эта задача представляется еще более трудоемкой по сравнению с получением плотной монокристаллической керамики, так как большая часть методов консолидации СВТК практически непригодна для формирования газоплотных покрытий на изделиях сложной геометрической формы. Получение газоплотных материалов на основе боридов вольфрама, в частности, в виде покрытий для высокотемпературных конструкционных материалов, с помощью промежуточной жидкой фазы можно было бы рассматривать как один из наиболее подходящих методов. Ранее было показано, что добавление в системы $\text{HfB}_2/\text{TaB}_2\text{-SiC}$ металлического иридия приводит к формированию газоплотных тугоплавких материалов за счет образования промежуточной жидкой фазы. Полученные материалы показали отличную окислительную устойчивость при температурах 2000°C и выше [29; 30]. Можно было бы предположить, что другой перспективный компонент СВТК – борид вольфрама будет вести себя аналогичным образом. К сожалению, система W - Ir - V остается малоизученной. Известны два тройных соединения $(\text{W,Ir})\text{B}_2$, $\text{W}_2\text{Ir}_3\text{V}_{6-x}$, а данные о взаимодействии в системе в широком температурном интервале вплоть до 2000°C отсутствуют [31; 32].

В настоящей работе был предложен общий для систем $\text{MB}_2\text{-SiC}$ ($\text{M} = \text{Zr, Hf}$) и W-V подход к формированию плотных керамических материалов путем введения в эти системы дополнительного компонента, что приводило к образованию промежуточной жидкой фазы при нагревании. Для систем $\text{MB}_2\text{-SiC}$ ($\text{M} = \text{Zr, Hf}$) был предложен переходный металл – хром, а для W-V системы – благородный металл иридий. Введение дополнительного компонента способствовало формированию плотной керамики или покрытия за короткие времена при относительно низких температурах без приложения давления.

Следует подчеркнуть, что метод формирования конструкционных материалов и покрытий на основе $\text{MB}_2\text{-SiC}$ ($\text{M} = \text{Zr, Hf}$) и W - V с участием

промежуточной жидкой фазы путем введения дополнительного компонента – металлического хрома или иридия, соответственно, предполагает использование многокомпонентных химических систем. К сожалению, фундаментальные исследования этих систем разрозненны и ограничены, не в последнюю очередь, из-за того, что химический состав объектов исследования представлен одновременно и очень тяжелыми (Zr, Hf, W, Ir), и очень легкими (B, C) элементами, что представляет трудную аналитическую задачу даже для современных физико-химических методов исследования.

Таким образом, необходимость комплексного физико-химического исследования процессов с участием жидкой фазы, протекающих в системах MB_2-SiC ($M = Zr$ или Hf) при добавлении к ним металлического хрома и в системе $W - B$ при добавлении к ней металлического иридия для формирования практически значимых сверхвысокотемпературных материалов и покрытий определяет актуальность проблемы и с фундаментальной, и с прикладной точек зрения.

Степень разработанности темы исследования

Получением плотной монокристаллической СВТК занимаются во всех передовых технологически развитых странах мирах, включая США, Китай, Францию, Великобританию, Германию. В России, благодаря усилиям специалистов из НИЦ "Курчатовский институт" – ВИАМ [33–35], НИТУ МИСиС [13; 36; 37], РХТУ им. Д.И. Менделеева [38], ИОНХ РАН [18; 39], ИМЕТ РАН [40; 41], ИСМАН РАН [42; 43] (Черноголовка), МАИ [44–46], МГТУ им. Н. Э. Баумана, ИХС РАН [47] (Санкт-Петербург), ИТПМ СО РАН [48], ИГиЛ СО РАН [49], НГТУ (Новосибирск) [50], ТПУ (Томск) [51–53], ТГУ (Томск), ИФПМ СО РАН (Томск) [54], ПНИПУ (Пермь) [55], УрФУ [14] (Екатеринбург), а также отраслевым предприятиям аэрокосмического сектора, достигнут значительный прогресс в разработке СВТК. Системы, включающие благородные металлы, плодотворно и интенсивно исследуются в ИНХ СО РАН [56–58].

Несмотря на очевидные успехи, проблема получения монокристаллической MB_2-SiC керамики сохраняет актуальность. Основными методами получения монокристаллической MB_2-SiC ($M = Zr, Hf$) керамики являются горячее прессование и электроискровое

спекание. Эти методы позволяют получать керамику с плотностью выше 90% от теоретической, однако их масштабируемость остается проблематичной [10; 23; 24]. Альтернативным подходом получения плотной керамики MB_2-SiC является спекание через промежуточную жидкую фазу, которая образуется благодаря реагированию введенных дополнительных компонентов с компонентами системы MB_2-SiC . Перспективным дополнительным компонентом является хром, так как в системе $Cr-Si-C$ имеется достаточно широкая по составу область существования жидкой фазы [26]. Однако влияние хрома на фазообразование, спекаемость, окислительную стойкость и другие свойства MB_2-SiC ($M = Zr, Hf$) систем остается неизученным.

Для исследования возможностей метода промежуточной жидкой фазы применительно к формированию защитных антиокислительных покрытий для C/C композитов нами предложена система $W-Ir-W$. Двойные системы $W-W$ и $W-Ir$ ранее рассматривались как перспективные системы для защиты материала от окисления в экстремальных условиях эксплуатации [2; 28; 59], ввиду высоких температур плавления двойных соединений – боридов вольфрама W_2B , WB , W_2B_5 ($T_{пл.}$ 2670, 2665, 2365°C, соответственно) [20] и интерметаллида вольфрама W_xIr_{1-x} ($T_{пл.}$ от 2310 до 2465°C в зависимости от состава) [31]. Однако сведения о тройной системе $W - Ir - W$ отрывочны и неполны [32]. Данные о фазообразовании в температурном диапазоне 1300°C – 2000°C отсутствуют. Между тем, именно при температурах выше 1300°C бориды иридия находятся в жидком состоянии и могут выступать как промежуточная жидкая фаза, способствующая жидкофазному спеканию компонентов сверхвысокотемпературного покрытия [60].

Целью настоящей работы является комплексное физико-химическое исследование процессов с участием жидкой фазы, протекающих в системах MB_2-SiC ($M = Zr, Hf$) при добавлении к ним металлического хрома и в системе $W - W$ при добавлении к ней иридия.

Для достижения цели были сформулированы **следующие задачи**:

1. Физико-химическое исследование поведения многокомпонентных систем $MB_2-SiC-Cr$ ($M = Zr, Hf$) в интервале температур 1000 – 1600°C; выявление условий,

способствующих получению плотной керамики на основе диборидов циркония и гафния с участием промежуточной жидкой фазы.

2. Исследование окислительной стойкости $MB_2\text{-SiC-Cr}$ ($M = \text{Zr, Hf}$) керамики, полученной с участием промежуточной жидкой фазы, в интервале температур $1000 - 1500^\circ\text{C}$.

3. Физико-химическое исследование взаимодействия борид дивольфрама (W_2B) с иридием в интервале температур $1000 - 1800^\circ\text{C}$ в порошковых смесях и контактных парах W_2B/Ir .

4. Изучение закономерностей формирования керамических Hf- и W-содержащих покрытий на углеродных и карбидокремниевых материалах; исследование элементного и фазового состава и микроструктуры покрытий.

Научная новизна работы

Впервые исследовано поведение многокомпонентных систем $MB_2\text{-SiC-Cr}$ ($M = \text{Zr, Hf}$) в интервале температур $1000 - 1600^\circ\text{C}$. Установлено, что при температуре $1500^\circ\text{C} \pm 20^\circ\text{C}$ формируется промежуточная жидкая фаза, дальнейшее взаимодействие которой с компонентами системы приводит к образованию ряда тугоплавких фаз: MC ($M = \text{Zr, Hf}$), CrB , $\text{Cr}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ ($x = 0 - 1$).

Впервые методом реакционного спекания с участием промежуточной жидкой фазы, образующейся при добавлении хрома к системам $MB_2\text{-SiC}$ ($M = \text{Zr, Hf}$) без приложения внешнего усилия получена керамика на основе диборидов гафния и циркония с относительной плотностью $92 \pm 1 \%$ и $91 \pm 1 \%$, соответственно, при $T=1600^\circ\text{C}$. Установлены оптимальные условия получения керамики $MB_2\text{-SiC-Cr}$ ($M = \text{Zr, Hf}$) методом реакционного спекания с участием промежуточной жидкой фазы.

Впервые изучено взаимодействие W_2B с иридием в интервале температур $1000 - 1800^\circ\text{C}$. Установлено, что при температуре $1000 - 1200^\circ\text{C}$ происходит твердофазное взаимодействие с образованием тугоплавкого интерметаллида $W_x\text{Ir}_{1-x}$ ($x = 0,22 - 0,5$), WB и легкоплавкого компонента – борид иридия $\text{IrB}_{1,1}$. При более высоких температурах ($1300 - 1600^\circ\text{C}$) взаимодействие происходит с участием жидкой фазы переменного состава на основе иридия и бора. Установлено

образование двойных и тройных фаз (WB , W_xIr_{1-x} , $W_2Ir_3B_{6-x}$), в том числе ранее неизвестного тройного соединения предположительного состава $W_2Ir_5B_2$.

Теоритическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы заключается в развитии принципа формирования плотных сверхвысокотемпературных керамических материалов через процессы с участием промежуточной жидкой фазы. Этот принцип продемонстрирован на многокомпонентных боридных системах, а именно, ZrB_2 - SiC - Cr и HfB_2 - SiC - Cr , а также W_2B - Ir . Получены новые фундаментальные данные о взаимодействии в многокомпонентных системах MB_2 - SiC - Cr ($M=Zr, Hf$) и тройной системе W - Ir - B . Установлено влияние хрома на фазообразование, спекаемость и окислительную стойкость систем MB_2 - SiC ($M = Zr, Hf$).

Результаты, полученные при исследовании процессов, протекающих в многокомпонентных MB_2 - SiC - Cr ($M=Zr, Hf$) и W_2B - Ir системах, могут быть использованы при разработке технологических процессов получения плотной тугоплавкой монокристаллической керамики и плотных керамических покрытий методами, которые допускают образование жидкой фазы. Такие материалы востребованы при разработке деталей и узлов нового поколения двигательных установок.

Разработан и запатентован способ измельчения и механической активации порошка иридия (Патент 2748155 РФ, «Способ получения активированного порошка металлического иридия»). Способ может быть востребован в процессах синтеза иридийсодержащих веществ и материалов.

Результаты, полученные при исследовании высокотемпературного взаимодействия в системе $W - B - Ir$, представляют интерес для разработки перспективной многокомпонентной высокотемпературной антиокислительной защиты конструкционных материалов.

Методология и методы диссертационного исследования

Методология работы построена на систематическом изучении систем, содержащих тугоплавкие бориды переходных металлов, включая бориды гафния, циркония в сочетании с карбидом кремния, а также бориды вольфрама. Эти системы отличаются дополнительным компонентом - металлическим хромом или

иридием, которые образуют с компонентами вышеупомянутых систем промежуточную жидкую фазу, облегчающую взаимодействие остальных компонентов данных систем. Образование промежуточной жидкой фазы позволило получить плотную керамику на основе $MB_2-SiC-Cr$ ($M=Zr, Hf$) систем и плотные покрытия на материалах конструкционного назначения.

В качестве объекта изучения использовались боридные системы, $MB_2-SiC-Cr$ ($M = Zr, Hf$) и W_2B-Ir , к которым применялся общий подход формирования материалов с участием промежуточной жидкой фазы. Для образования промежуточной жидкой фазы были использованы два переходных металла – хром и иридий, причем последний относится к благородным металлам. Другой важной особенностью является то, что действенность предложенного подхода продемонстрирована на двух разных типах объектах – монолитной керамике и покрытиях на углеродной подложке. Для полноты представления о закономерностях процессов, протекающих в этих системах, исследования были проведены в широком температурном интервале. Для достоверной характеристики полученных керамических материалов и покрытий использовался комплекс современных методов исследования, включающий порошковый рентгенофазовый анализ (РФА) с использованием полнопрофильного анализа порошковых дифрактограмм; сканирующую электронную микроскопию высокого разрешения (СЭМ) с элементным микроанализом, проводимым с использованием энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) на различном ускоряющем напряжении; дифференциальный термический анализ (ДТА). Для определения окислительной стойкости керамических материалов $MB_2-SiC-Cr$ ($M = Zr, Hf$) проводили окислительные тесты с использованием высокотемпературного печного оборудования. Абляционные тесты конструкционных материалов с покрытиями осуществляли в высокоэнтальпийном газовом потоке с использованием электродугового плазмотрона.

На защиту выносятся следующие положения:

1. В системах $MB_2-SiC-Cr$ ($M = Zr, Hf$) при температуре $1600^\circ C$ можно получить плотную (относительная плотность не менее 90%) керамику благодаря

образованию промежуточной жидкой фазы. Взаимодействие компонентов через промежуточную жидкую фазу в этих системах приводит к образованию тугоплавких фаз MC ($M = \text{Zr}, \text{Hf}$), CrB, $\text{Cr}_5\text{Si}_3\text{C}_x$, температуры плавления которых значительно превышают 1600°C .

2. Окислительная стойкость керамики $\text{HfB}_2\text{-SiC-Cr}$ с мольным содержанием хрома 15,6% и более в стационарных условиях при температурах $1000 - 1500^\circ\text{C}$ обеспечивается формированием плотного боросиликатного стеклообразного слоя, содержащего включения тугоплавких оксидов HfO_2 и/или Cr_2O_3 .

3. Система $\text{ZrB}_2\text{-SiC-Cr}$ с мольным содержанием хрома 15,6% и более не проявляет окислительную стойкость в стационарных условиях при температурах $1000 - 1500^\circ\text{C}$, так как при окислении формируются крупные пластинчатые кристаллы Cr_2O_3 , что приводит к механическим напряжениям и нарушению целостности боросиликатного поверхностного слоя.

4. При мольном соотношении W_2V и иридия 1:2 и 1:6 в порошковых смесях при температуре $1100 - 1200^\circ\text{C}$ в ходе твердофазной реакции образуются фазы $\text{W}_x\text{Ir}_{1-x}$ и $\text{IrB}_{1.1}$. Взаимодействие иридия и W_2V при температурах $1300 - 1800^\circ\text{C}$ протекает с участием промежуточной жидкой фазы и приводит к формированию продукта, фазовый состав которого зависит от соотношения исходных компонентов.

Личный вклад автора

Поиск, анализ и обобщение литературных данных проведены автором самостоятельно. Подготовка и проведение экспериментов и пробоподготовки материалов для аналитических исследований проводилось лично автором или при его непосредственном участии. Исследования СЭМ/ЭДС высокого разрешения проводились в сотрудничестве с профильными специалистами Институтов СО РАН. Разработка плана исследования, анализ полученных результатов, подготовка публикаций по теме диссертации, формулировка выводов выполнены совместно с научным руководителем. Подготовка материалов к публикации автором проводилась совместно с соавторами.

Апробация работы

Результаты, изложенные в диссертационной работе, докладывались и обсуждались на научных семинарах ИХТТМ СО РАН, а также на различных российских и международных конференциях: на Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2016»; XI Семинаре «Термодинамика и материаловедение», 2016 г.; 54-ой Международной научной студенческой конференции (Новосибирск, 2016); Всероссийской научной конференции молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации» (Новосибирск, 2016); 55-ой Международной научной студенческой конференции (Новосибирск, 2017); 56-ой Международной научной студенческой конференции (Новосибирск, 2018); Международной студенческой конференции «Ломоносов» (Москва, 2018); Третьей Международной конференции по новым материалам и высоким технологиям (Томск, 2018); 57-ой Международной научной студенческой конференции (Новосибирск, 2019), XXIII Всероссийской конференции с международным участием по неорганическим и органосиликатным покрытиям (Санкт-Петербург, 2019); 59-ой Международной научной студенческой конференции (Новосибирск, 2021); Международной студенческой конференции «Ломоносов» (Москва, 2021); 13-ом Симпозиуме с международным участием «Термодинамика и материаловедение»; Российско-Китайском семинаре «Advanced Materials and Structures» (Новосибирск, 2021); Международной студенческой конференции «Ломоносов» (Москва, 2022); XXIII Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Новосибирск, 2022).

Диссертационная работа выполнена в Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН в лаборатории химического материаловедения в рамках государственного задания (номер гос. регистрации темы 121032500062-4), а также при финансовой поддержке грантов РФФИ №16-33-00717 мол_а, гранта РНФ №18-19-00075 (2018-2022 г.), гранта Правительства НСО №10 от 23.10.19.

Публикации по теме диссертации

По теме диссертации опубликовано 18 работ, из них 5 статей в российских и зарубежных рецензируемых изданиях, входящих в список ВАК и международную систему научного цитирования Web of Science. Опубликовано 13 тезисов и статей в сборниках трудов российских и международных конференций.

Степень достоверности полученных результатов

Достоверность научных результатов, полученных в рамках диссертационной работы, обеспечена воспроизводимостью экспериментальных результатов, а также согласованностью результатов, полученных независимыми современными методами рентгенофазового анализа, элементного микроанализа, сканирующей электронной микроскопии, дифференциального термического анализа. Полученные различными методами результаты не противоречат друг другу, согласуются с ранее известными теоретическими и экспериментальными данными. Основной объем результатов был представлен и прошел апробацию на российских и международных конференциях, работы опубликованы в международных и российских рецензируемых научных журналах.

Структура и объем работы.

Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, заключения, списка цитируемой литературы, содержащего 156 наименований. Работа изложена на 157 страницах, содержит 9 таблиц и 89 рисунков.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Дибориды циркония и гафния: кристаллическая структура, некоторые свойства и области применения

Исследованию структуры и свойств диборидов циркония и гафния посвящено очень большое количество работ, в том числе обзоры и монографии [4; 18; 20; 61]. Кратко перечислим только те свойства, которые имеют решающее значение для рассмотрения этих соединений как кандидатов для сверхвысокотемпературных приложений. Дибориды циркония и гафния обладают гексагональной кристаллической структурой $R\bar{6}/mmm$ (рис 1), характерной особенностью которой является чередование слоев металла и графитоподобных слоев бора. В диборидах циркония и гафния присутствуют сильные ковалентные В – В связи, ковалентные Ме – В связи и металлические Ме – Ме связи. Характерным свойством боридов является их значительная твердость. Наличие высокой твердости у боридов связано, в основном, с прочными ковалентными связями В-В, однако свой вклад в нее вносят также и связи Ме-Ме [4; 5]. Принято считать, что за термическую стабильность и температуру плавления ответственны связи Ме-В. Атомы металлов в металлической подрешетке, ответственны за тепло- и электропроводность керамики [5; 62–64].

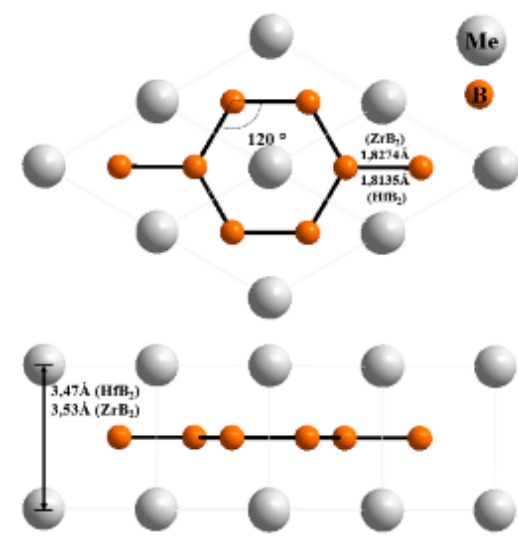


Рисунок 1. Кристаллическая структура боридов MB_2 ($M = Zr, Hf$)

Дибориды циркония и гафния имеют очень высокие температуры плавления, а именно, 3246°C для ZrB_2 и 3250°C для HfB_2 [65]. Теплопроводность этих боридов составляет порядка 60-100 Вт/м·К при комнатной температуре и зависит от способа получения материала, его микроструктуры и плотности [20; 65]. Можно отметить, что эти значения выше, чем теплопроводность тугоплавких оксидов (0,5 – 10 Вт/м·К), но ниже, чем теплопроводность тугоплавких металлов (150 – 400 Вт/м·К) [66; 67]. Благодаря таким значениям теплопроводности, дибориды циркония и гафния, с одной стороны, устойчивы к термошоку (в отличие от тугоплавких оксидов), а с другой стороны, обладают теплоизоляционными свойствами.

Одно из предназначений диборидов гафния и циркония – выступать как сверхвысокотемпературный конструкционный материал, поэтому важнейшей характеристикой становится прочность. Так, прочность монолитной ZrB_2 керамики на изгиб составляет 380 МПа при $T_{\text{комн.}}$ и 200 МПа при 1800°C , для HfB_2 480 МПа при $T_{\text{комн.}}$ и 280 МПа при 1800°C [7; 61]. Твердость по Виккерсу составляет 17-27 ГПа и 21-28 ГПа для ZrB_2 и HfB_2 , соответственно [62; 68]. Высокие прочностные показатели позволяют использовать дибориды гафния и циркония в качестве конструкционной керамики.

Бориды переходных металлов, как правило, имеют более высокую окислительную устойчивость, чем соответствующие нитриды и карбиды, вплоть до температуры 1000°C . Это связано с тем, что при окислении боридов на поверхности образуется оксидная пленка, состоящая из частиц тугоплавкого оксида соответствующего металла и жидкого оксида бора, которая пассивирует процесс окисления [4]. Увеличение температуры выше 1100°C приводит к интенсивному испарению оксида бора с поверхности (рис. 2 а), нарушению целостности оксидной пленки и, как результат, к деградации материала [69].

Добавление к диборидам гафния или циркония карбида кремния приводит к улучшению окислительной устойчивости материалов (рис. 2б). Было установлено, что составы 80% об. MB_2 – 20% об. SiC обладают высокой окислительной устойчивостью и способны выдерживать температуру до 1800°C в окислительной

газовой среде длительное время [1; 6]. На рисунке 2б представлена модель, которая удовлетворительно описывает наблюдаемые продукты окисления.

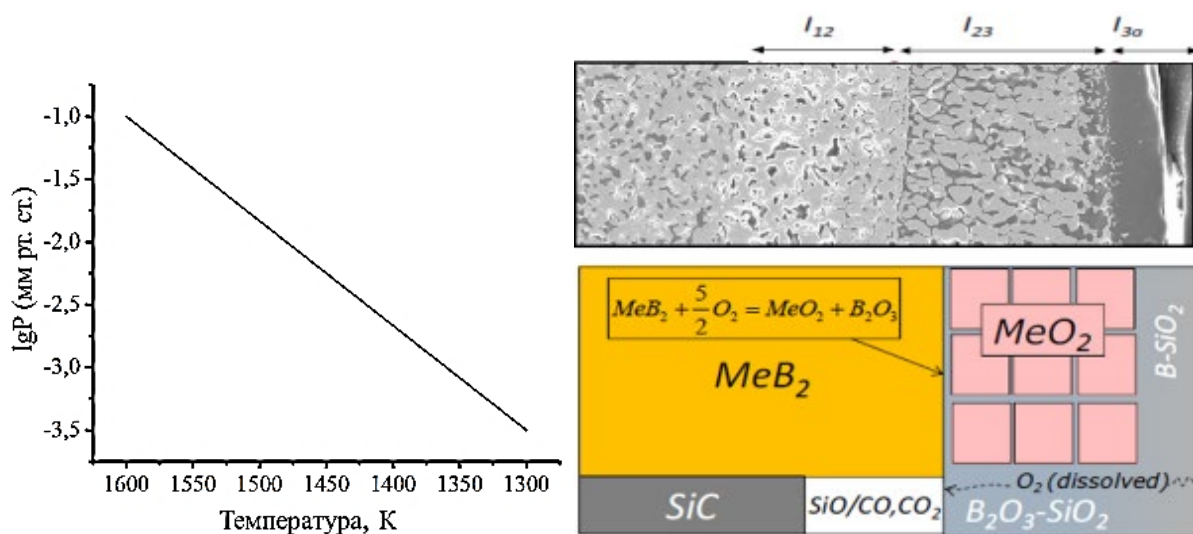


Рисунок 2. График зависимости парциального давления паров V_2O_3 над жидкостью по данным [69] (а); механизм окисления MB_2-SiC (M=Hf, Zr) керамики [70].

Было установлено, что на поверхности окисленного MB_2-SiC материала присутствует стеклообразная фаза, которая, согласно данным СЭМ/ЭДС, состоит из оксидов бора и кремния. Ниже этого слоя располагается второй слой, состоящий из спеченных зерен диоксида металла, между которыми можно обнаружить SiO_2 и в некоторых случаях стеклообразную $SiO_2-B_2O_3$ фазу. Еще ниже располагается слой, состоящий из диборида металла и карбида кремния. СЭМ/ЭДС анализ указывает на то, что этот слой обеднен по составу карбидом кремния за счет окисления карбида кремния и образования летучих SiO , CO и CO_2 оксидов. Этот слой примыкает к неокисленной части материала. Лимитирующей стадией является диффузия кислорода через боросиликатный слой. Представленная модель хорошо описывает окисление MB_2-SiC керамики вплоть до $T=1800^\circ C$. При температурах выше $1800^\circ C$ вязкость боросиликатного стекла резко уменьшается, происходит активное испарение боросиликатного слоя в виду интенсивного испарения оксидов бора и кремния [69], что приводит к резкой деградации

материала. Чтобы увеличить окислительную устойчивость MB_2-SiC керамики, было предложено вводить дополнительные компоненты, в частности, тугоплавкие соединения на основе переходных металлов VI группы (Cr, Mo, W), которые могли бы увеличить вязкость боросиликатного стекла [28; 71; 72].

1.2. Структура и свойства боридов вольфрама

В системе W – В известно о четырех стабильных боридах вольфрама (W_2B , WB, W_2B_5 , WB_4) [20; 73]. Температуры плавления боридов вольфрама выше $2000^\circ C$: W_2B ($T_{\text{плав.}}=2670^\circ C$), WB ($T_{\text{плав.}}=2665^\circ C$), W_2B_5 ($T_{\text{плав.}}=2365^\circ C$). С помощью расчетных методов недавно были предсказаны и другие кристаллические фазы боридов вольфрама [74].

Механические свойства боридов вольфрама являются очень высокими. Так, объемный модуль упругости для W_2B , WB и WB_2 составляет более 300 ГПа, модуль Юнга от 400 до 550 ГПа, модуль сдвига от 150 до 230 ГПа, а микротвердость – от 24 до 33 ГПа. Было отмечено, что уровень механических свойств растет с увеличением содержания бора в боридах вольфрама [75]. Бориды вольфрама, вероятно, обладают схожими показателями теплопроводности с другими представителями неоксидных тугоплавких керамик на основе бора и тугоплавких переходных металлов IV-VI групп (Hf, Zr, Mo, Ta, Ti, V) [65]. Известно, что теплопроводность W_2B_5 составляет 25 Вт/м·К [65], какие-либо данные о теплопроводности WB и W_2B отсутствуют. Теплопроводность WB была оценена в 40-50 Вт/м·К [76].

Борид вольфрама (WB) применяется как добавка в СВТК, в частности, в уже существующие наиболее изученные системы MB_2-SiC ($M = Zr, Hf$) [28]. Выше было отмечено, что MB_2-SiC ($M = Zr, Hf$) керамические системы окисляются, формируя боросиликатный слой, содержащий тугоплавкие частицы оксидов циркония и гафния. При температурах выше $1800^\circ C$ оксиды кремния и бора активно испаряются, в связи с чем диффузионная защита от дальнейшего окисления снижается. Для повышения окислительной устойчивости добавляют соединения

вольфрама [28; 77; 78]. К сожалению, механизм, благодаря которому борид вольфрама (WB) улучшает коррозионную стойкость керамик MB_2 -SiC ($M = Zr, Hf$) до конца не изучен, однако существует несколько предположений. Во-первых, оксид вольфрама WO_3 может образовывать тугоплавкие стекла типа W-O-M при температурах эксплуатации и способствовать спеканию диоксидов MO_2 . Во-вторых, оксид вольфрама WO_3 может повышать вязкость боросиликатного стекла. В-третьих, борид вольфрама (WB) обладает бóльшей коррозионной стойкостью к окислению, чем MB_2 и SiC при низком парциальном давлении кислорода [28]. Одной из возможных причин может быть тот факт, что присутствие WO_3 в окалине может увеличивать ее теплопроводность. Известно, что теплопроводность тонких пленок WO_3 составляет ~ 8 Вт/м·К [79].

Вольфрам и его тугоплавкие соединения рассматриваются как компоненты защитных покрытий, в состав которых входит также иридий [2; 59]. Основными причинами добавления вольфрама и его тугоплавких соединений к иридию являются, во-первых, обеспечение совместимости иридия с углеродными материалами посредством образования интерметаллидов, во-вторых, уменьшение содержания дорогостоящего и редкого металла иридия и формирование самого тугоплавкого из известных иридидов – иридида вольфрама W_xIr_{1-x} ($x =$ от 0,23-0,25 до 0,52-0,57 % мол.), температура плавления которого варьируется от 2310 до 2465°C в зависимости от состава [31; 80; 81].

Окислительная устойчивость боридов вольфрама при высоких и сверхвысоких температурах относительно невысокая. Так, согласно литературным данным, бориды вольфрама подвергаются интенсивному окислению уже при температуре 1100°C и выше [3]. Это связано с формированием оксидов вольфрама и бора и их дальнейшим испарением, что не позволяет сформировать плотный диффузионный оксидный барьер для защиты от дальнейшего окисления. Так, давление паров оксида бора над оксидом бора при температуре 1060°C составляет $7,7 \cdot 10^{-7}$ атм., а скорость абляции $7,9 \cdot 10^{-6}$ г/см²·с. При $T=1370^\circ\text{C}$ давление паров оксида бора составляет $2,7 \cdot 10^{-4}$ атм, а скорость абляции $2,5 \cdot 10^{-3}$ г/см²·с. Испарение оксида вольфрама VI (WO_3) происходит в виде молекул $(WO_3)_n$ ($n = 2 - 5$), при этом

давление газовых компонентов при температуре 1130°C составляет $10^{-8} - 10^{-6}$ атм. Для сравнения, парциальное давление паров оксидов циркония и гафния достигает подобных значений только при температурах выше 2000°C [69].

1.3. Методы формирования монолитной керамики и плотных керамических покрытий на основе боридов циркония, гафния, вольфрама

1.3.1. Формирование монолитной керамики: горячее прессование

Метод горячего прессования (ГП) является наиболее распространенным методом получения СВТК. Формирование материалов данным способом включает одновременное прессование и нагрев порошкового компакта. Температура ГП обычно составляет 50-80% от температуры плавления самого тугоплавкого компонента смеси, что обусловлено активизацией диффузии атомов на поверхности частиц [82; 83]. При такой температуре внешнее давление совместно с поверхностным натяжением порошков способствует ускорению процессов спекания и тем самым уменьшает продолжительность спекания материалов до 15-60 мин. Уплотнение и спекание образцов характеризуется массопереносом вещества, который включает объемную, зернограничную и поверхностную диффузию, вязкое течение и течение, вызванное внешним давлением. Какой из процессов будет вносить решающий вклад, определяется природой исходных соединений, размером частиц исходной порошковой смеси и условий, при которых происходит ГП.

В работах Эшби были достаточно подробно описаны шесть механизмов, благодаря которым может происходить твердофазное спекание при изотермических условиях (рис. 3) [84]. Данные механизмы можно условно разделить на две группы в зависимости от того, приводит ли данный диффузионный механизм к сближению центров частиц или нет (табл. 1) [82].

При отсутствии внешнего давления, фактором, регулирующим процесс спекания, является кривизна поверхности [84]. Однако, при приложении внешнего давления, процесс спекания определяется, в основном, другими факторами. Из-за

точечности контактов на границе раздела частиц давление в этих точках значительно выше общего давления, которое прикладывается к порошку, из-за чего точечные контакты быстро переходят в контактные области. После образования контактных областей, за дальнейшее уплотнение компакта ответственны, в основном, деформационные процессы, приводящие к увеличению площади контактов. В зависимости от внешних условий и характеристик самой системы доминирует тот или иной механизм, ответственный за спекание порошка [82; 83].

Горячее прессование позволяет добиться эффективного спекания, что приводит, как правило, к уменьшению пористости материала, увеличению теплопроводности и значений прочности [82]. Так, для керамики на основе тугоплавких карбидов, нитридов и боридов характерные температуры и давления при ГП варьируются в диапазонах 1800-2200°C и 50-250 МПа, соответственно.



Рисунок 3. Основные механизмы спекания.

Таблица 1. Механизмы диффузии при твердофазном спекании.

Механизм	Определяющие процессы	Зависимость радиуса перешейка (x) от времени (t)
Без сближения центров частиц		
1. Объемная диффузия	Миграция избыточных вакансий, образующихся вблизи вогнутой поверхности перешейка, к выпуклой поверхности частиц	$x^5 \sim t$
2. Поверхностная диффузия	Диффузия атомов по поверхности частиц от выпуклой поверхности к вогнутой	$x^7 \sim t$
3. Массоперенос через газовую фазу	Перенос из-за разности равновесного давления пара над вогнутыми и выпуклыми участками частиц	$x^5 \sim t$
Со сближением центров частиц		
4. Вязкое течение	Направленное перемещение атомов из объема к контактному перешейку.	$x^2 \sim t$
5. Объемная диффузия	Миграция избыточных вакансий к межзеренным границам или дислокациям	$x^5 \sim t$
6. Зернограничная диффузия	Диффузия атомов вдоль границы контакта	$x^4 \sim t$

В таблице 2 приведены значения максимальной температуры, при которых была получена керамика ZrB_2-SiC методом горячего прессования[85]. В таблице

также приведены типы спекающих добавок, которые были использованы для получения плотных керамических материалов. Анализ представленных данных показывает, что минимальная температура спекания составляет 1650°C, а максимальная – 1950°C, при этом плотность полученной керамики приближается к теоретической.

Таблица 2. Экспериментальные параметры и значения плотности ZrB_2 -SiC керамики, полученной методом горячего прессования (по данным обзорной работы [85]).

Спекающая добавка	Содержание (%об.)	Содержание SiC (% об.)	T_{max} (°C)	Отн. пл. (%)
YAG	3	10-30	1800	96-98
YAG	3	20	1950	>99
ZrO ₂ (волокно)	15-25	15-25	1850	>99,3
Si ₃ N ₄	5	15	1700	98,7
Si ₃ N ₄	5	10-30	1700	92-100
ZrSi ₂	10	15	1650	99,9
ZrSi ₂	10	20	1650	100
MoSi ₂	15	20	1900	97,6
MoSi ₂	15	15	1750	99

Несмотря на достаточно высокую плотность образцов, получаемых методом ГП [1; 4; 71], получение крупногабаритных и геометрически сложных материалов данным методом в настоящее время остается сложной технологической задачей. Также негативным фактом является возможность загрязнения или химического взаимодействия прессуемых материалов с материалом пресс-форм и другой оснастки, использующихся для получения компактов, что может негативно повлиять на состав и характеристики получаемого материала.

1.3.2. Формирование монолитной керамики: электроискровое спекание

Первые упоминания о возможности спекания порошков металлов с помощью электрического тока относятся к 1888 г. [86]. В настоящее время в области синтеза высокотемпературной керамики свое развитие и популярность у исследователей получил метод электроискрового спекания (ЭИС, Spark Plasma Sintering, SPS). Данный метод основан на пропускании через порошковую смесь мощных импульсов электрического тока при одновременном приложении внешнего механического усилия (прессования). Метод ЭИС позволяет получать высокоплотные керамические материалы при более низкой температуре, чем метод горячего прессования [87–89]. Схема типичной установки электроискрового спекания представлена на рисунке 4а.

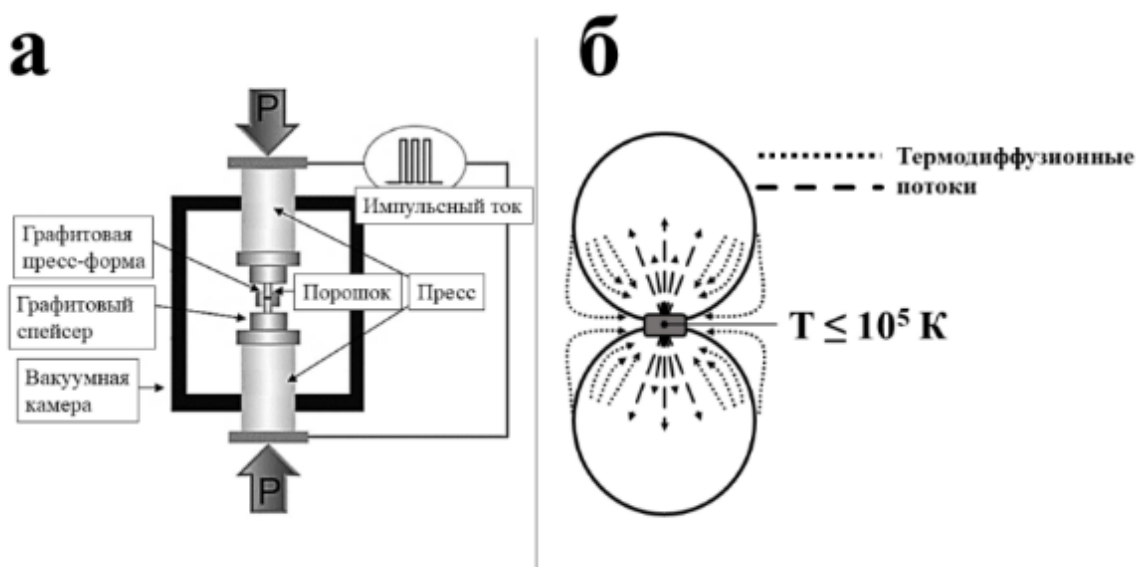


Рисунок 4. а - общая схема SPS установки, б - модель спекания частиц.

За счет мощных импульсов тока на близкорасположенных участках между частицами кратковременно возникает электрический разряд, который вызывает кратковременный локальный разогрев до очень высоких температур, что способствует увеличению скорости массопереноса. У метода ЭИС существует ряд

специфических механизмов, способствующих массопереносу (рис. 4б): (i) термодиффузия, которая дает в наибольший вклад спекание керамики [88]; (ii) электромиграция, способствующая спеканию металлических материалов [90]; (iii) очищение поверхности порошков от примесей и оксидных пленок [89]. Поскольку неоксидная керамика обладает свойствами, характерными как для металлов (высокая тепло- и электропроводность), так и для керамики (высокая твердость, хрупкость), то все три отмеченных выше механизма вносят существенный вклад в ускорение массопереноса при спекании методом ЭИС [1; 5].

Примеры получения плотной ZrB_2-SiC керамики методом ЭИС приведены в таблице 3. Анализ представленных данных указывает на эффективность метода ЭИС. Действительно, при относительно невысоких температурах (в среднем 1500 – 1600°C) за короткое время удается получить очень плотный материал [12]. Для керамики на основе HfB_2 показатели относительной плотности и режимы ее получения методами ГП и ЭИС не имеют значительных отличий от показателей и режимов, приведенных для керамики на основе ZrB_2 [21; 91].

Таблица 3. Результаты получения плотной керамики на основе ZrB_2-SiC методом ЭИС по данным обзорной работы [12].

Спекающая добавка (% масс.)	Содержание SiC, (% масс.)	ЭИС параметры (Т/Р/скорость нагрева/выдержка)	Отн. пл., (%)
0	18	1600°C/50МПа/145°мин ⁻¹ /10мин	97,8
2,5TiSi ₂	18	1600°C/50МПа/145°мин ⁻¹ /10мин	98,2
5TiSi ₂	18	1600°C/50МПа/145°мин ⁻¹ /10мин	~100
2,5TiSi ₂	18	1500°C/30МПа/200°мин ⁻¹ /10мин	99,2
5TiSi ₂	18	1500°C/30МПа/200°мин ⁻¹ /0мин	96,9
5TiSi ₂	18	1500°C/30МПа/200°мин ⁻¹ /2мин	99,9
0	18	1400°C/30МПа/н.д.*/12мин	98,3
40ZrC	12	1800°C/20МПа/н.д./10мин	99,5

0	60	2100°С/20МПа/н.д./6мин	99
6Cu	0	1500°С/н.д./н.д./15мин	95
5TiSi ₂	18	1600°С/50МПа/н.д./10мин	99,9
2,5TiSi ₂	18	1500°С/н.д./н.д./2мин	99,9

*) н.д. означает «нет данных»

Несмотря на то, что метод ЭИС активно развивается в настоящее время, проблема формирования крупногабаритных материалов этим методом пока еще не полностью решена. Действительно, например, при увеличении линейных размеров заготовки в два раза для поддержания необходимой плотности тока потребуется увеличить ток в 4 раза, согласно формуле плотности тока:

$$j = \frac{I}{S} \quad (1)$$

Здесь, j – плотность тока (A/m^2), I – подаваемый ток (A), S – площадь сечения заготовки (m^2), через которую пропускают электрический ток.

В целом, можно заключить, что широко распространенные методы ГП и ЭИС позволяют получать плотноспеченные керамические материалы с плотностью 98% и выше. Однако формирование крупногабаритных керамических изделий такими методами является затруднительным и/или требует значительных энергозатрат.

1.4. Метод формирования керамических материалов и покрытий с участием жидкой фазы

Спекание через жидкую фазу является менее распространенным, но перспективным методом получения высокотемпературной керамики. Данный способ подразумевает введение различных спекающих компонентов, которые образуют жидкость при температуре спекания. Особый интерес этот подход приобретает для решения задачи нанесения газоплотных высокотемпературных антиокислительных покрытий на подложки больших размеров сложной геометрической формы. Действительно, в настоящее время наиболее

работоспособной является концепция, которая основана на использовании многокомпонентных систем для нанесения покрытий [92; 93]. Компонентами таких покрытий являются сверхтугоплавкие бориды, карбиды и нитриды переходных металлов IV группы (ZrB_2 , HfB_2 , ZrC , HfC , ZrN , HfN) с добавками SiC и/или силицидов ($MoSi_2$, $TaSi_2$, WSi_2 , $ZrSi_2$, $TiSi_2$ и др.). Особое направление – использование веществ с низкой скоростью рецессии в кислородных потоках, например, иридия, который также используется в сочетании со сверхтугоплавкими соединениями. Далее, как показывают результаты исследований, наиболее работоспособны покрытия со сложной архитектурой, в частности многослойные. Для того, чтобы воплотить в жизнь эту концепцию, необходимо разработать легко контролируемые, масштабируемые и технологичные методы нанесения, обеспечивающие заданные соотношения компонентов в покрытии. Метод формирования СВТК через промежуточную жидкую фазу представляется наиболее подходящим для решения подобных задач.

Рассмотрим процессы взаимодействия жидкости с твердой фазой при спекании. Можно выделить три основных типа взаимодействия жидкости с твердой фазой при спекании: (1) жидкость не смачивает поверхность твердой фазы; (2) жидкость смачивает поверхность твердой фазы, и наблюдается растворение твердой фазы в жидкости; (3) жидкость взаимодействует с твердой фазой с образованием новых фаз [94].

В случае реализации первого типа взаимодействия между твердой фазой и жидкостью процесс спекания затруднен. В этом случае для спекания требуется приложить дополнительное внешнее давление либо ввести дополнительные добавки, которые обеспечат смачивание поверхности частиц жидкостью. Процесс уплотнения таких систем, например, W-Cu, Au-C, Ag-C, происходит преимущественно за счет вязкого течения [94].

Спекание при наличии жидкости, способной смачивать поверхность твердых частиц, позволяет материалу уплотняться самостоятельно, без приложения внешнего давления, так как в процессе спекания проявляются сильные капиллярные эффекты. Примерами таких систем являются тугоплавкие карбиды,

нитриды или бориды в сочетании с металлом, плавящимся при температуре спекания. Для таких систем, по расчетам Кинджери [95], для получения плотных материалов необходимо, чтобы в процессе термообработки 30-35% объема занимала жидкость. При изучении систем WC-Ni и WC-Co было подтверждено, что данного объема жидкости, как правило, достаточно для получения плотных образцов. Однако, если при этом в процессе уплотнения образуется прочный спеченный каркас из тугоплавких частиц, то дальнейшее уплотнение будет затруднено [96]. Было показано, что увеличение содержания жидкости приводит к изменению морфологии спекаемых частиц, их огранке и росту [97]. Часто в процессе жидкофазного спекания наблюдается значительный рост частиц, при котором они приобретают ярко выраженную форму «приспосабливания друг к другу», то есть форму, целесообразную для создания более плотной упаковки (рис. 5 (а, б)) [98].

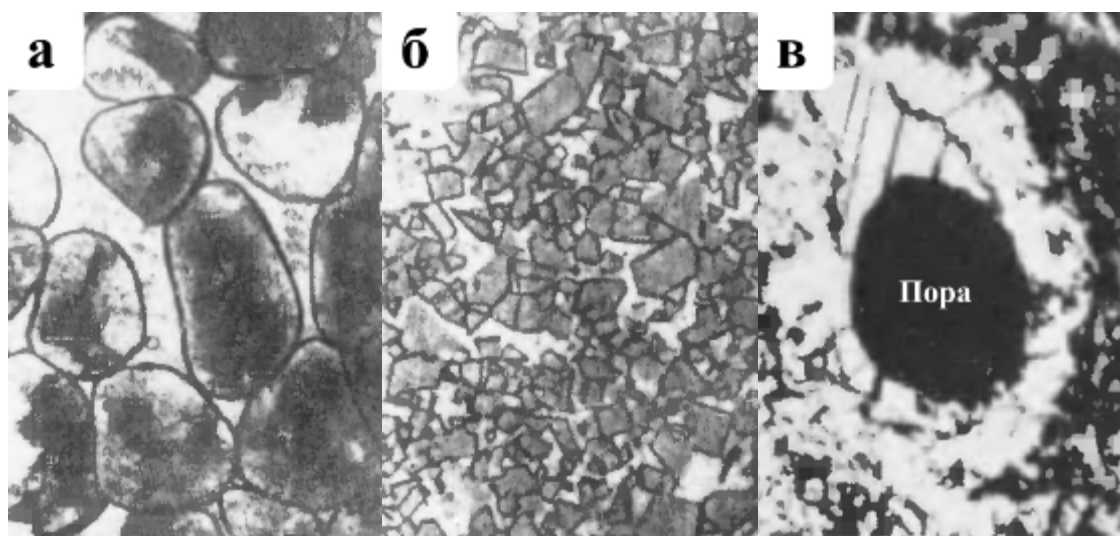


Рисунок 5. Микроструктура спеченных систем Fe-Cu (а), WC-Co (б) и Al-Cu (в) по данным работы [94].

При спекании по третьему типу в процессе взаимодействия твердой фазы с жидкостью образуются новые фазы, поэтому становится значительным вклад диффузионных процессов, что может привести к образованию пористости вблизи границ контакта двух твердых веществ в результате возникновения в одном из них

избыточных вакансий из-за разницы коэффициентов взаимной диффузии (эффект Френкеля) и разуплотнению материала (рис. 7 в) при термообработке либо уплотнению образца путем кристаллизации новых фаз в порах [99].

Спекание по второму и третьему типу является предпочтительным и является сложной физико-химической задачей, которая требует аккуратного подхода. Уплотнение порошкового компакта в таких системах определяется тремя основными процессами:

1. Перегруппировка твердых частиц под действием капиллярного эффекта, обусловленного образованием жидкости.
2. Диффузия сжимаемого газа из закрытых пор.
3. Растворение твердых частиц в контактных областях и их кристаллизация на свободной поверхности.

На начальном этапе спекания наибольший вклад в уплотнение вносит перегруппировка твердых частиц под действием капиллярных сил. Уплотнение на этом этапе описывается уравнением вязкого течения, из которого можно вывести зависимость линейной усадки F ($F = \Delta l/l$) от времени:

$$F_1(\tau) = k_1(\log \tau - \log \tau_0) \quad (2)$$

Здесь, k_1 – коэффициент, пропорциональный коэффициенту вязкости жидкости и обратно пропорциональный коэффициенту вязкости системы, τ_0 – начальный момент выдержки при заданной температуре. Соответственно, на данном этапе усадка образца преимущественно зависит от такого параметра как вязкость.

После перегруппировки частиц в материале образуются закрытые поры, и дальнейшая усадка зависит от разности давления окружающей среды и давления газов, находящихся в закрытых порах, а также от диффузии газа из закрытых пор, поэтому данный этап описывается двумя процессами:

$$F_2(\tau) = k_2(\tau^4 - \tau_1^4) \quad (3)$$

$$F_3(\tau) = k_3\tau^{1/3} \quad (4)$$

Здесь, $k_2 \sim (p_v \sigma_{ж-г}^3 / \eta_{ж}^3 \eta)$, а $k_3 \sim (D \sigma_{ж-г} r_0 / N V_0)^{1/3}$, p_v – давление газа в порах, D – коэффициент диффузии, N – количество пор на единицу длины, r_0 и V_0 – начальный

радиус и объем закрытых пор, σ – поверхностное натяжение, η – вязкость системы, $\eta_{ж}$ – вязкость жидкости.

Когда пористость образца значительно снижается, а размер пор становится сопоставимым или меньше размера твердых частиц, процесс уплотнения продолжается, в основном, за счет переноса атомов из областей контакта на свободные поверхности благодаря увеличению растворимости твердой фазы в области контакта. Повышение растворимости связано с повышением давления и, как следствие, химического потенциала в контактной области. Данный этап можно описать уравнением:

$$F_4(\tau) = \left(\frac{2k_4 C_0 \sigma V_m}{k_3 RT} \right)^{0,5} r^{-1} \tau^{0,5} \quad (5)$$

где k_3 и k_4 - это размерные коэффициенты, C_0 – концентрация растворяемого вещества при плоской поверхности, σ - поверхностное натяжение на границе жидкость-газ, V_m - молярный объем растворяемой фазы, R - газовая постоянная, T - температура, r - первоначальный размер частиц.

Описанные процессы можно объединить на схематическом графике зависимости уплотнения от времени спекания (рис. 6). Из графика следует, что на разных временных интервалах наибольший вклад в уплотнение создают разные процессы. Точка 1 на рисунке 6 соответствует окончанию перегруппировки твердых частиц и образованию закрытых пор в материале, а точка 2 – образованию контактов между твердыми частицами. Кроме того, размер частиц напрямую (процесс растворения твердых частиц) или косвенно (исходный размер закрытых пор, вязкость системы) влияет на процесс уплотнения на всем временном промежутке.

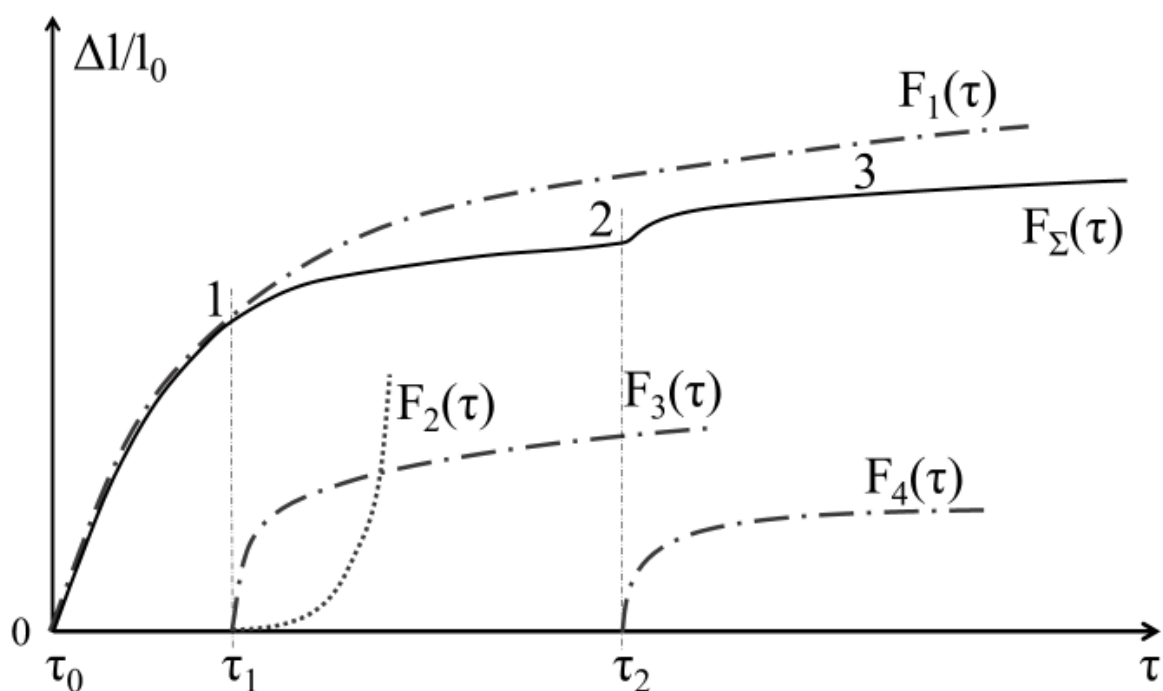


Рисунок 6. Зависимость уплотнения от времени [94].

В работах по получению плотной керамики из диборида титана с помощью жидкой фазы использовали добавки железа Fe в количестве менее 5% [100]. Добавки железа привели к лучшему спеканию керамики, однако температуру спекания не удалось снизить ниже 2000°C. Введение никеля в количестве 50 % от массы керамики привело к повышению ее относительной плотности до 88 %. Однако столь большое содержание никеля ставит вопрос о высокотемпературной стабильности и окислительной стойкости данной керамики.

В работе китайских исследователей [101] достигнута плотность 98,3% от теоретической при получении керамики на основе TiB₂ с добавкой железа и никеля одновременно. Введение 35 % об. добавки позволило снизить температуру спекания до 1700°C, что демонстрирует перспективность метода спекания через жидкую фазу.

1.5. Компоненты для формирования промежуточной жидкой фазы при спекании керамики на основе боридов циркония, гафния и вольфрама

1.5.1. Хром как компонент, образующий промежуточную жидкую фазу в системах MB_2 -SiC (M = Zr, Hf)

Одним из перспективных компонентов для систем MB_2 -SiC (M = Zr, Hf) может выступать металлический хром. Он обладает рядом особенностей взаимодействия с диборидами циркония и гафния, а также с карбидом кремния, которые будут рассмотрены ниже. К сожалению, данные о системах MB_2 -SiC-Cr (M = Zr, Hf) или аналогичных в литературе отсутствуют. Можно отметить лишь работы, в которых рассматривалось влияние хрома на спекание карбида гафния HfC [15], введение силицида хрома $CrSi_2$ в систему HfB_2 - ZrB_2 [72], а также сообщение о введении диборида хрома в качестве спекающей добавки в TiB_2 [71]. Кроме того, в ряде работ бориды и карбиды хрома, ввиду их высокой температуры плавления, рассматривались в качестве самостоятельных тугоплавких материалов.

В условиях недостаточности литературных данных для предсказания поведения систем MB_2 -SiC-Cr (M = Zr, Hf) при высокотемпературной обработке и окислении можно воспользоваться существующими данными о фазовых диаграммах двух- и трехкомпонентных систем, включающих компоненты систем MB_2 -SiC-Cr (M = Zr, Hf) и соответствующие им оксиды.

Системы M-Cr-B

Из данных по квазибинарным фазовым диаграммам MB_2 -Cr (M = Zr, Hf) известно, что в этих системах наблюдается эвтектический состав с высоким содержанием хрома (92 % мол. и 80 % мол.) при температурах 1550°C и 1630°C для ZrB_2 и HfB_2 , соответственно [102; 103]. Промежуточных фаз в системах не наблюдается, существует небольшая растворимость хрома и диборидов друг в друге (рис. 7).

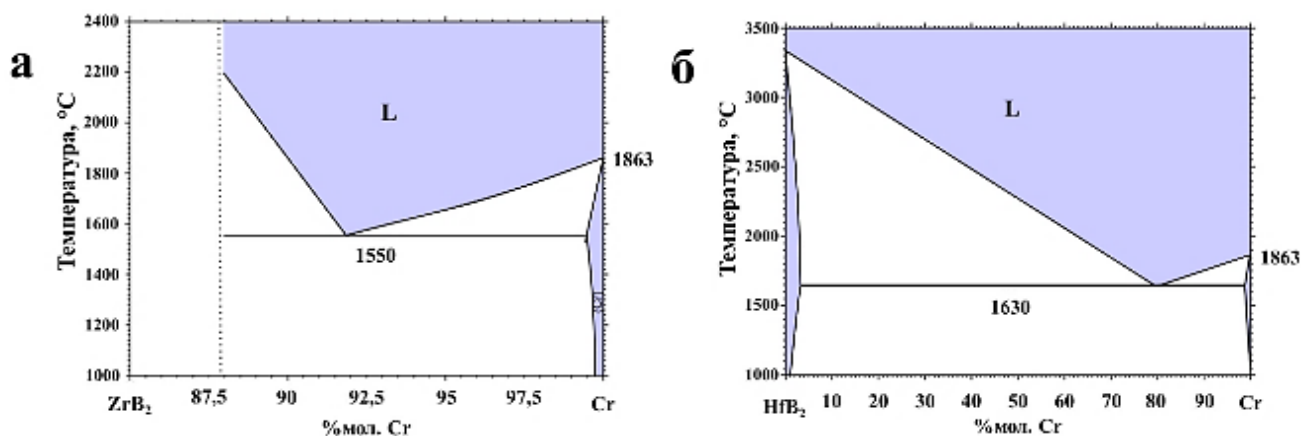


Рисунок 7. Фазовые диаграммы ZrB₂-Cr (а) и HfB₂-Cr (б) по данным [102; 103]

По данным трехкомпонентной фазовой диаграммы Cr-Si-C и квазибинарной фазовой диаграммы Cr-SiC, в системе образуется жидкость при температуре 1500°C [26; 104]. При повышении температуры до 1600°C интервал концентраций, при котором существует данная жидкость, значительно расширяется (рис. 8) [26].

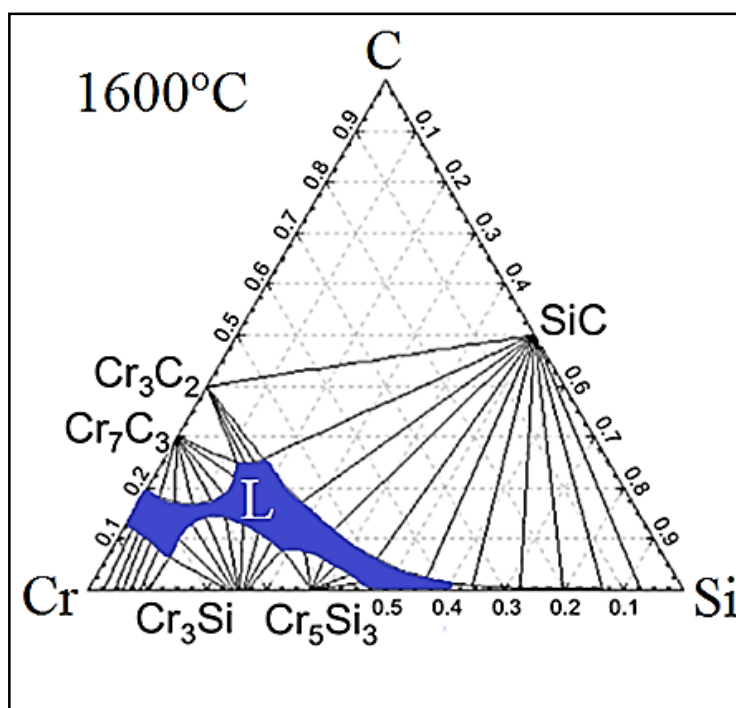


Рисунок 8. Фазовая диаграмма Cr-Si-C по данным [26]; цветом выделена область существования только жидкости.

Системы M-Si-O и M-Si-B-O (M = Zr, Hf)

Анализ соответствующих кислородсодержащих систем очень важен для прогнозирования и понимания поведения материалов на основе диборидов циркония или гафния в сочетании с карбидом кремния в окислительной среде.

Из литературных данных известно, что в системах M-Si-O (M = Zr, Hf) до температур 1676°C и 1750°C, соответственно, наблюдается образование силикатов соответствующих металлов (рис. 9) [105; 106]. Кроме того, известно, что в системе $ZrO_2-SiO_2-B_2O_3$ при температуре 1000°C в боросиликатном стекле может растворяться до 3% диоксида циркония, а при температуре 1500°C его растворимость возрастает до 10% (рис. 10) [107].

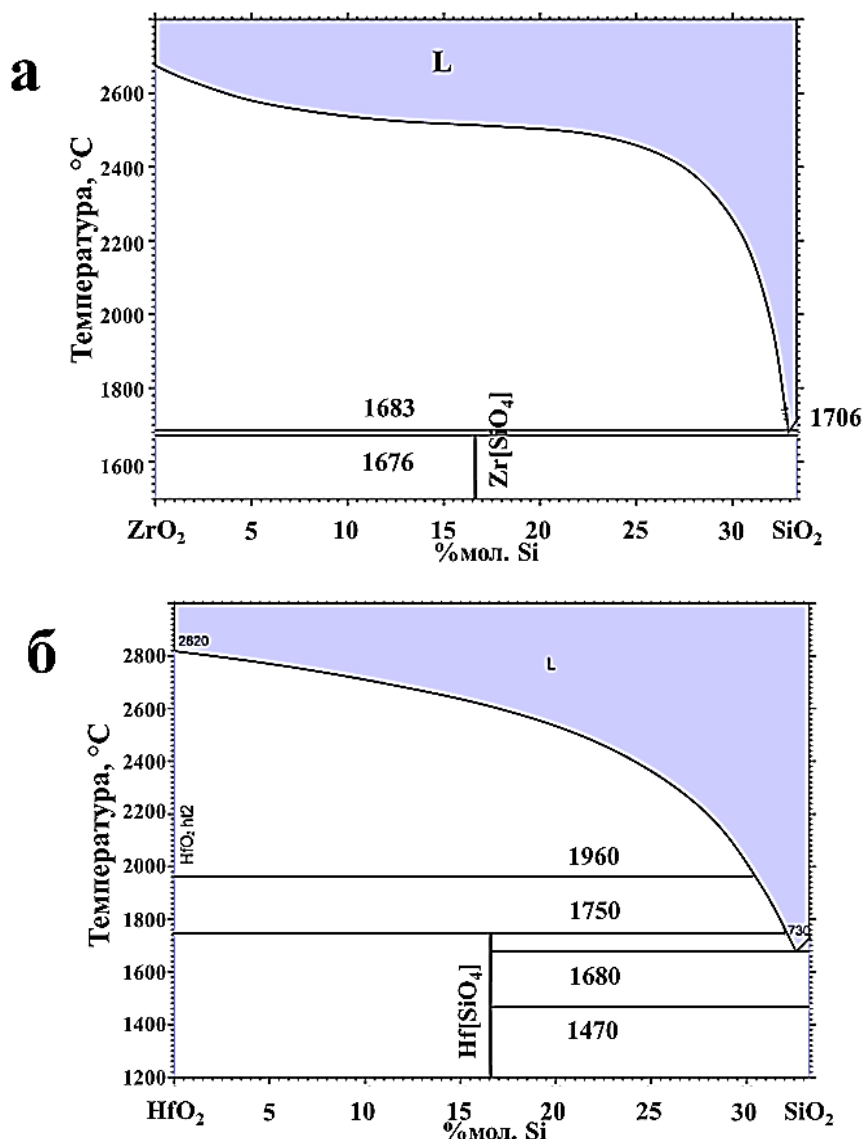


Рисунок 9. Фазовые диаграммы систем ZrO_2-SiO_2 (а) и HfO_2-SiO_2 (б) [105; 106].

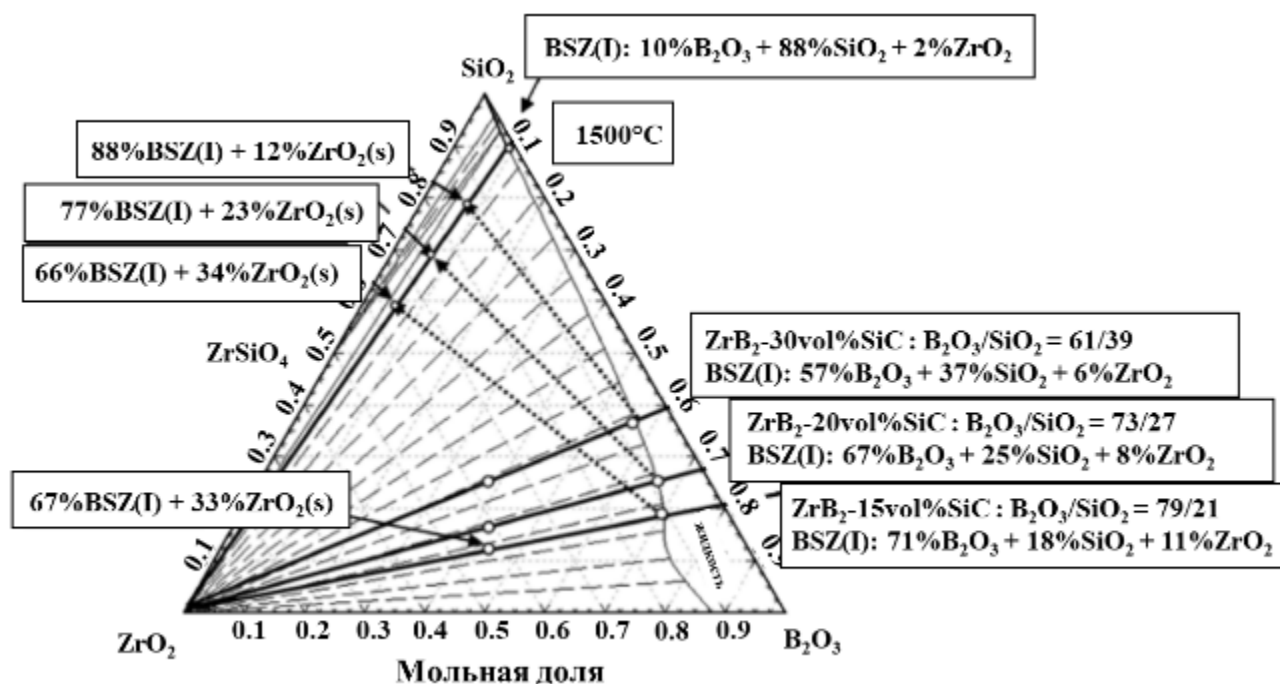


Рисунок 10. Фазовая диаграмма системы $ZrO_2-SiO_2-B_2O_3$ при $1500^\circ C$ [107].
 Данные о системе $HfO_2-SiO_2-B_2O_3$ в литературе отсутствуют.

Системы $M-Cr-O$

По данным фазовых диаграмм [108; 109], в системах $M - Cr - O$ ($M = Zr, Hf$) наблюдается ряд различий в зависимости от природы металла. До температуры $1800^\circ C$ в системе $HfO_2-Cr_2O_3$ не наблюдается значительного взаимодействия между оксидами, твердых растворов не обнаруживается (рис. 11 а), в то время как в системе $ZrO_2-Cr_2O_3$ существуют твердые растворы на основе диоксида циркония и оксида хрома в широком интервале концентраций (рис. 11 б). Кроме того, в ряде работ было показано, что введение Cr_2O_3 в диоксид циркония способно стабилизировать среднетемпературную тетрагональную модификацию оксида циркония (температурный интервал стабильности $t-ZrO_2 - 1170 - 2370^\circ C$) вплоть до комнатной температуры [108; 110].

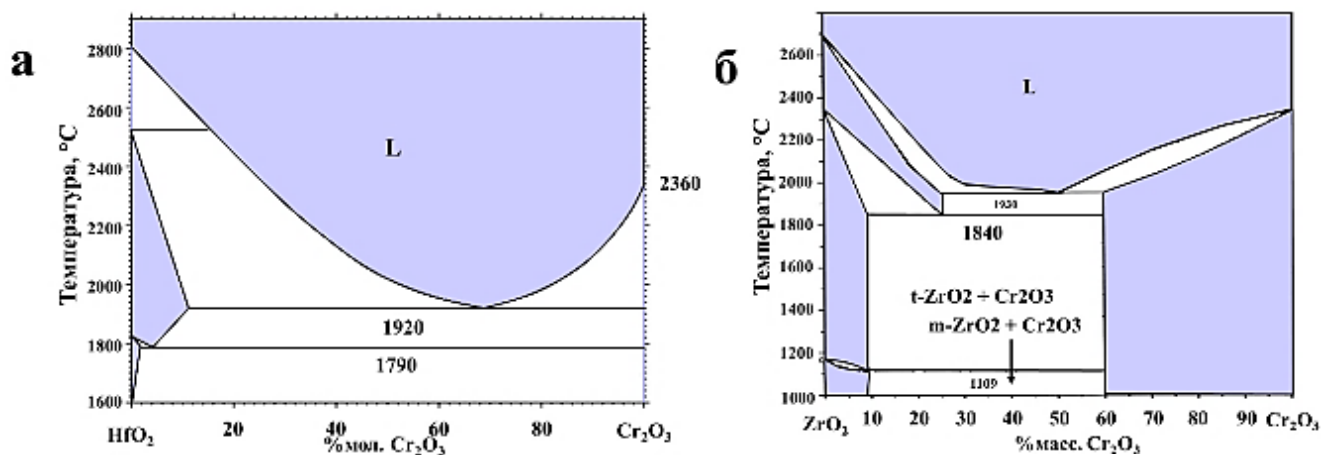


Рисунок 11. Фазовые диаграммы систем HfO₂-Cr₂O₃ (а) и ZrO₂-Cr₂O₃ (б) [108; 109].

Система Cr-Si-B-O

В системе Cr₂O₃-SiO₂ по данным фазовой диаграммы [111] до температуры 2325°C отсутствуют какие-либо взаимодействия и промежуточные фазы, при температурах выше 2325°C наблюдается область несмешивания двух жидкостей, что может говорить об отсутствии взаимодействия между оксидами (рис. 12). В литературе мало данных о взаимодействии оксида хрома (III) и оксида бора, вероятно, данные вещества также не взаимодействуют.

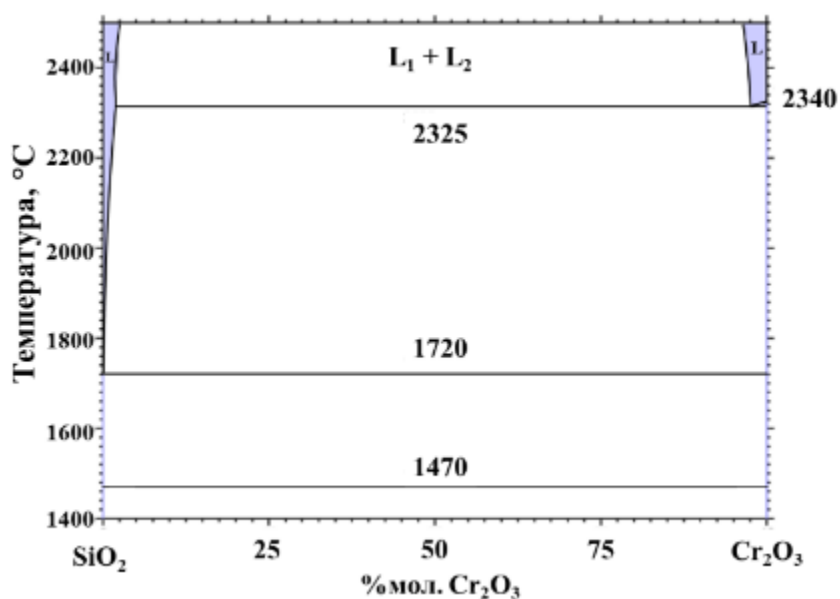


Рисунок 12. Фазовая диаграмма SiO₂-Cr₂O₃ [111].

Хром – компонент, образующий жидкую фазу в системах MB_2-SiC ($M = Zr, Hf$)

Обобщая рассмотренные литературные данные, можно предположить, что введение хрома в системы MB_2-SiC ($M = Zr, Hf$) способно положительно повлиять на спекание данной керамики при температурах выше $1500^\circ C$, так как взаимодействие хрома с карбидом кремния приводит к образованию жидкости $Cr-Si-C$, которая обеспечит возможность протекания жидкофазного спекания за счет капиллярных сил и ускорения диффузионных процессов. При этом Cr_2O_3 является тугоплавким оксидом с низким давлением паров [69] и может образовывать твердые растворы и расплавы с диоксидами циркония или гафния в оксидном слое, согласно фазовым диаграммам [108, 109].

Таким образом, анализ имеющихся в литературе сведений показал, что введение хрома в системы MB_2-SiC ($M = Zr, Hf$) является перспективным и, одновременно, малоизученным подходом к решению проблемы получения плотной керамики и увеличения стабильности оксидного слоя при высоких температурах, что обуславливает высокую актуальность исследования многокомпонентной системы $MB_2-SiC-Cr$ ($M = Zr, Hf$) и с практической, и с фундаментальной точки зрения.

1.5.2. Иридий как компонент, образующий промежуточную жидкую фазу в системе W-B

Исследования иридия, как материала, обладающего свойствами диффузионного барьера для кислорода, восходят к 60-м годам XX века [112]. Тогда происходил активный поиск устойчивых к окислению и термическому воздействию покрытий для графита. В рамках исследований было установлено, что иридий с углеродом практически не взаимодействуют, вплоть до температуры плавления иридия. В системе $Ir-C$ существует эвтектика при очень высокой температуре $2300^\circ C$ [113].

С другой стороны, иридий является благородным металлом, стойким к агрессивным средам. Особый интерес представляет система Ir-O. Известно, что при относительно невысоких температурах окисления (600 – 1000°C) в потоке кислорода образуется оксид иридия IrO₂. При повышении температуры (T > 1100°C) данный оксид оказывается нестабильным и распадается на иридий и кислород [114]. Дальнейшее повышение температуры окисления иридия в потоке кислорода приводит к образованию IrO₃, однако стабильность данного оксида также крайне мала. В итоге, равновесие в реакциях окисления иридия кислородом смещено влево (в сторону исходных реагентов) [115–117]. Было установлено, что скорость рецессии иридия в потоке кислорода является относительно малой величиной и составляет 5×10⁻⁶ см/с, а проницаемость по кислороду составляет, по разным данным, 1·10⁻¹⁴ – 1·10⁻¹⁸ г/см·с, против 1·10⁻⁹ г/см·с при 1400°C для тугоплавких оксидов [118].

Таким образом, иридий может выполнять функцию защитного покрытия на поверхности углеродных материалов от агрессивного воздействия кислородсодержащей газовой фазы в условиях сверхвысоких температур. Однако серьезным препятствием является тот факт, что иридий не взаимодействует с углеродом вплоть до 2300°C [119]. Возможным решением этой проблемы является, например, введение дополнительного компонента - карбидообразующего металла или его соединения, который мог бы быть «связующим звеном» между углеродной подложкой и иридием.

Система Ir-W

Согласно данным фазовой диаграмме (рис. 13), в системе Ir-W существует интерметаллид W_xIr_{1-x} (x = 0,22 – 0,5) с очень широкой областью гомогенности. Этот интерметаллид считается самым тугоплавким среди известных на данный момент интерметаллидов, содержащих иридий [31; 81; 120]. Интерметаллид W_xIr_{1-x} при высоких температурах обладает разупорядоченной гексогональной структурой P6₃/mmc, однако при низких температурах сообщается о возможном упорядочении интерметаллида с образованием кристаллической структуры P6₃/mmc состава WIr₃ и структуры Pm3m состава WIr. По термодинамическим

расчетам Хуанга и др. [80], наиболее термодинамически стабильным составом считается разупорядоченный состав $W_{0.33}Ir_{0.67}$ с кристаллической структурой $R\bar{6}_3/mmc$. Эти расчеты согласуются с экспериментальными данными Рыбина и др. [121], которые исследовали взаимодействие порошков иридия с карбидом вольфрама при соотношении металлов 1:1 в смесях. Достигнуть преимущественного формирования в таких условиях интерметаллида состава, близкого к $W_{0.5}Ir_{0.5}$, не удалось. По литературным данным, микротвердость интерметаллида составляет 11 – 15 ГПа [31; 81]. Данные о теплопроводности иридиев вольфрама в литературе отсутствуют, возможно, из-за сложности получения воспроизводимого состава интерметаллида W_xIr_{1-x} в виду широкой области гомогенности. В литературе приводятся данные о теплопроводности других иридиев тугоплавких переходных металлов. Теплопроводность иридиев (Ir_3X , где $X = Ti, Zr, Hf, V, Nb$ и Ta) составляла от 50 до 100 Вт/м²К⁻¹ [122]. Данные значения в том же интервале, что и значения для неоксидной тугоплавкой керамики на основе этих же металлов [65]. Таким образом, можно прогнозировать, что ирииды будут обладать устойчивостью к термошоку.

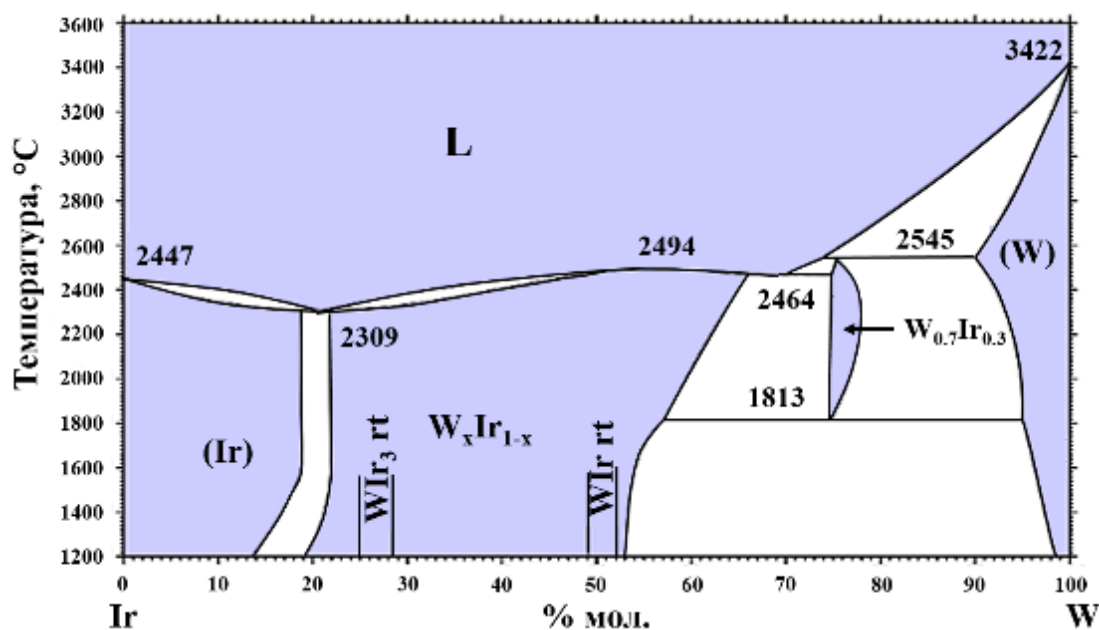


Рисунок 13. Фазовая диаграмма Ir-W по данным [31; 81].

Система Ir-B

При взаимодействии иридия с бором формируются относительно легкоплавкие фазы боридов иридия $\text{IrB}_{0.9}$, $\text{IrB}_{1.1}$, $\text{IrB}_{1.35}$ с температурой плавления 1290, 1340 и 1290°C, соответственно, которые могут выступать в роли промежуточной жидкой фазы (рис. 14). Температуры эвтектик очень близко расположены по температуре и составляют 1240 – 1260°C [60].

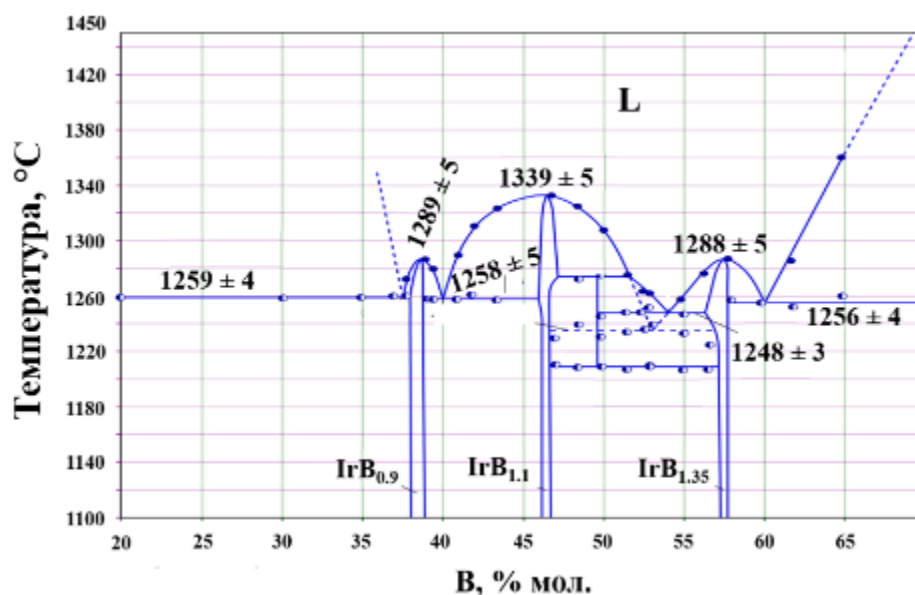


Рисунок 14. Фазовая диаграмма Ir-B по данным [60].

Согласно данным Лозанова и др. [29; 30], установлено, что при взаимодействии иридия с тугоплавкими боридами переходных металлов формируются бориды иридия, которые могут служить промежуточной жидкой фазой.

Система W-Ir-B

Трехкомпонентная система W-Ir-B является малоизученной. В частности, в литературе представлен только один изотермический срез W-Ir-B при температуре 1200°C (рис. 15) [32]. Эта температура наиболее близкая к температурам плавления боридов иридия и характеризует область твердофазных равновесий.

Однако конкретных данных о взаимодействии между бориды вольфрама и иридия в литературе не приводится. Наиболее интересным является взаимодействие W_2B с Ir. На квазибинарной линии Ir- W_2B (рис. 15, красная пунктирная линия) согласно фазовой диаграмме существует значительная область составов W_2B -Ir, в которой преобладают известные тугоплавкие соединения: W_xIr_{1-x} , WB и W_2B . Также на данной линии присутствует значительная область, где существуют легкоплавкие бориды иридия. Таким образом в порошковых смесях возможно образование промежуточной жидкости, с дальнейшим формированием в системе стабильных тугоплавких фаз. Данные о термической и термодинамической стабильности тройного соединения $W_2Ir_3B_{6-x}$ отсутствуют.

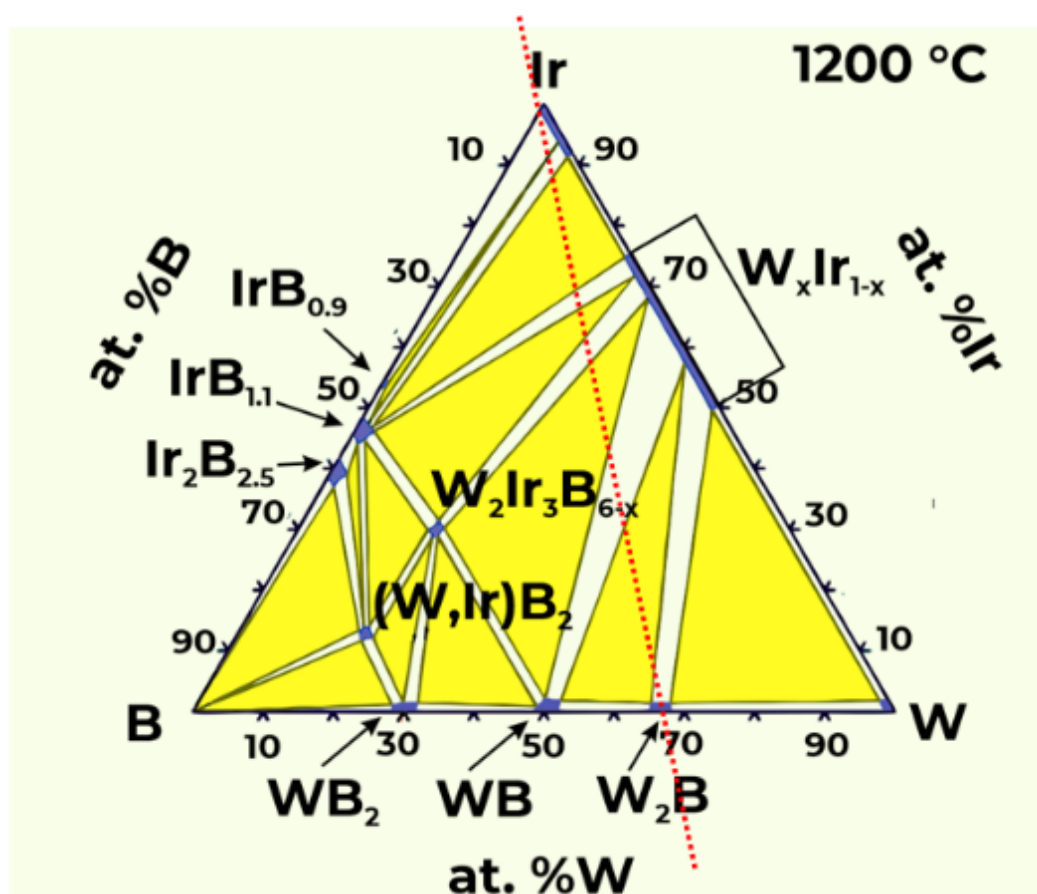


Рисунок 15. Изотермический срез фазовой диаграммы W-Ir-B [32].

Таким образом, можно предположить, что в системе W_2B – Ir существует возможность образования промежуточной жидкой фазы, которая обеспечит протекание жидкофазного спекания за счет капиллярных сил и ускорения

диффузионных процессов. Данная система представляет особый интерес с точки зрения формирования сверхвысокотемпературных покрытий на углеродных материалах с участием промежуточной жидкой фазы.

1.6. Заключение

Анализ литературных данных показывает, что

- Материалы из тугоплавких боридов циркония, гафния и вольфрама являются перспективными кандидатами для эксплуатации в высокотемпературных и сверхвысокотемпературных приложениях. Существующие методы формирования материалов и покрытий позволяют получать материалы с заданными характеристиками, однако существуют проблемы с масштабированием этих методов и получением изделий сложной формы. Одним из перспективных, но пока малоизученным подходом является формирование СВТК с участием промежуточной жидкой фазы.
- Физико-химические свойства хрома и его взаимодействие с карбидом кремния позволяют рассматривать металлический хром как эффективный дополнительный компонент для систем MB_2-SiC ($M = Zr, Hf$) благодаря образованию промежуточной жидкой фазе $Cr-Si-C$. Особенности взаимодействия в системах $MB_2-SiC-Cr$ ($M = Zr, Hf$) с участием жидкой фазы и влияние этого компонента на свойства керамики не изучены.
- Физико-химические данные о системе $W-Ir-V$ ограничены, но позволяют предположить, что в данной системе на промежуточном этапе образуется жидкий борид иридия, который далее реагирует с другими компонентами системы с образованием тугоплавких фаз. Это представляет особый интерес для разработки многослойных многокомпонентных сверхвысокотемпературных защитных покрытий для углеродных материалов.

Таким образом, целью настоящей работы является комплексное физико-химическое исследование процессов с участием жидкой фазы, протекающих в системах MB_2-SiC ($M = Zr, Hf$) при добавлении к ним металлического хрома и в системе $W - V$ при добавлении к ней иридия.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Исходные вещества

В работе были использованы следующие реактивы и материалы:

1. Металлы: иридий порошок марки ИА-1 (ГОСТ 12338-81), иридий полоса И99.9 0,10x10x100 (ГОСТ Р 55084-2012, АО «ЕЗ ОЦМ»), хром порошок (ТУ 14-5-298-99, 99%, НПО РУСРЕДМЕТ, Россия), вольфрам порошок марки W16,5 (99%, АО «Победит»);
2. Карбиды: карбид кремния порошок (99% SiC, ГОСТ 26327-84), карбид кремния порошок субмикронный α -SiC (Pacific Rundum Co., Ltd., Япония, чистота 98,6%).
3. Бориды: диборид гафния, порошок (99% HfB₂, ТУ 6-09-03-418-76), борид дивольфрама, порошок (Ч, ООО ИПК «Юмэкс», Россия), диборид циркония, порошок (99% ZrB₂, «ЮМЭКС», Россия). Гранулометрический состав боридов циркония и гафния приведен ниже в разделах 3.1.1 и 3.2.1;
4. Элементарные вещества: Бор порошок аморфный (99%, ТУ 1-92-154-90, ОАО «Авиабор»), кремний порошок (98%, ГОСТ 2169-69), аргон ОСЧ;
5. Углеродные материалы: электродный графит (ГОСТ Р МЭК 60239-2014, ЭПМ, Россия), силицированный углерод/углеродный композиционный материал (предоставленный АО ЦНИИСМ, г. Пермь), графойл (графитовая бумага, НПП «Гермет-Урал», Россия);
6. Спирты: Этанол марки ЛС-002430 (95%, ООО «Константа-ФАРМ М»), Бутанол (ГОСТ 6006-78);
7. Соли: хлорид натрия (Ч, ГОСТ Р 51574-2018).

2.2. Методики экспериментов

2.2.1. Приготовление порошковых смесей MB_2 -SiC-Cr (M = Zr, Hf)

Гомогенные порошковые смеси MB_2 -SiC-Cr были получены с помощью механического перемешивания и измельчения порошков в планетарной шаровой мельнице АГО-2 (ЗАО "НОВИЦ", Россия). В качестве исходных веществ были использованы порошки HfB_2 , ZrB_2 , SiC и хрома. Объемное соотношение диборида металла и карбида кремния в смесях было постоянным и составляло 4:1 (80 % об.: 20 % об.), а содержание хрома в смесях варьировалось в мольном соотношении к карбиду кремния как 0:1, 1:2, 1:1, 3:2 и 2:1 (табл. 4).

Таблица 4. Мольные составы исходных смесей (% мол.) и их обозначения.

Обозначение смеси	HfB_2	ZrB_2	SiC	Cr	Cr:SiC
HS0Cr	72,3		27,7	0	0:1
HS50Cr	63,5		24,3	12,2	1:2
HS100Cr	56,6		21,7	21,7	1:1
HS150Cr	51,0		19,6	29,4	3:2
HS200Cr	46,6		17,8	35,6	2:1
ZS0Cr			72,9	27,1	0
ZS50Cr		64,3	23,8	11,9	1:2
ZS100Cr		57,4	21,3	21,3	1:1
ZS150Cr		51,9	19,2	28,9	3:2
ZS200Cr		47,3	17,6	35,1	2:1

Для минимизации загрязнения порошковых смесей железом при измельчении, барабаны и мелющие тела мельницы АГО-2 подвергались предварительной футеровке с помощью малых порций смесей. После процедуры футеровки, в барабаны закладывались основные навески смесей. Процесс помола

и гомогенизации смесей проходил в течение 6 минут, без добавления жидкостей, на воздухе, при ускорении мелющих тел 40g. Далее полученные смеси выгружались из барабанов механическим методом, без «отмачивания» порошков от поверхности барабанов и мелющих тел растворителями для минимизации внесения в конечные смеси порошков фракции, насыщенной железом. Общая схема приготовления смесей представлена на рисунке 16.

Полученные после механической обработки (далее МО) смеси компактировали, используя стандартные пресс-формы диаметром 25 мм (LabTools, г. Санкт-Петербург). Смесей подвергались одноосному прессованию при комнатной температуре на гидравлическом прессе Т61210В (АЕ&Т, г. Москва) при давлении 200 МПа. Полученные компакты подвергались термообработке без приложения внешнего давления при температуре 1600°C в течение 2 часов в высоковакуумной печи СНВЭ-1,7.3.1,7/20 при остаточном давлении 10^{-3} Па (ООО «Призма», г. Искитим).

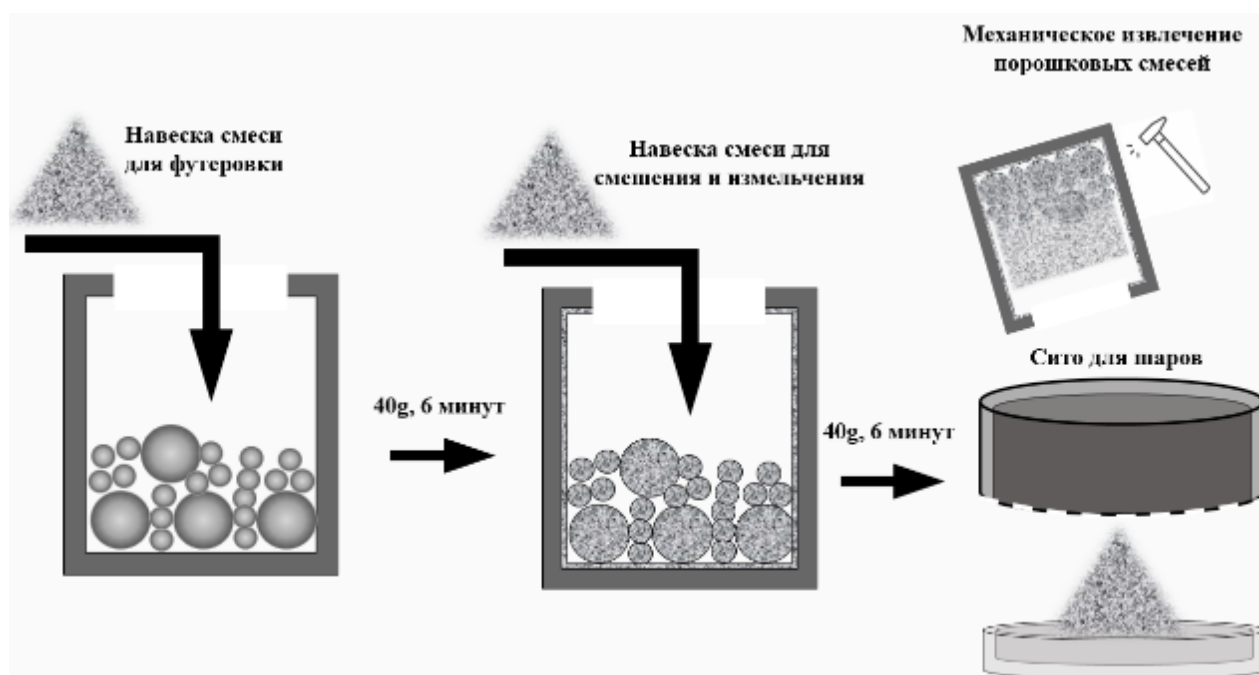


Рисунок 16. Общая схема подготовки смесей $MB_2-SiC-Cr$ (M= Zr, Hf).

2.2.2. Приготовление порошковых смесей иридия и W_2B

Механическую обработку порошков W_2B осуществляли в планетарной мельнице Retsch PM 200 с использованием барабанов, футерованных WC, объемом 50 мл, и мелющих тел из WC ($\varnothing 3$ мм, масса 200 г). Ускорение мелющих тел составляло 20 g, время обработки 4 – 6 ч. Механическое измельчение W_2B производили в присутствии жидкой фазы – этанола. Объемное соотношение мелющих тел из WC, порошка W_2B и этанола составляло 2:2:1 (20 мл : 20 мл : 10 мл).

Для МО иридия использовалась планетарная мельница Retsch PM 200, использовали барабан объемом 50 мл со вставкой из карбида вольфрама, а в качестве мелющих тел использовали шары диаметром 3 мм из карбида вольфрама. В барабан загружали 20 мл шаров WC, от 1 до 50 граммов металлического иридия марки ИА-1, в качестве инертного наполнителя использовали хлорид натрия [123]. Количество хлорида натрия подбиралось такое, чтобы занимаемый объем мелющими телами, иридием и солью составлял 40 мл. Оставшийся объем заполняли жидкостью – этанолом. Далее данную смесь подвергали механической обработке в планетарной мельнице в течение 6 часов при ускорении мелющих тел 20 g.

Процесс очистки иридия от соли состоит из нескольких шагов: (1) после МО полученную суспензию отделяли от мелющих тел с помощью сита и разбавляли дистиллированной водой до объема 250 мл; (2) после разбавления суспензии водой активно перемешивали взвесь частиц с помощью мешалки в течение 30 минут; (3) полученную взвесь отстаивали в течение суток; (4) на следующий день производили декантирование маточного раствора от твердых частиц. Процессы 1-4 повторяли 4 раза, маточный раствор сливали в отдельную тару (при слишком маленьких загрузках иридия от 1 до 5 граммов рекомендуется проводить процесс декантации раствора 5 раз.). Далее суспензию частиц иридия промывали этанолом и оставляли сушиться в сушильном шкафу при температуре $50^{\circ}C$ в течение 6 часов. Выход конечного продукта составляет 98-99% по массе.

Для исследования взаимодействия иридия с борид дивольфрамом готовили смеси порошков Ir:W₂V в мольных соотношениях 1:1 и 3:1 (по металлам). Смеси готовили путем ручного перемешивания в агатовой ступке в виду малых количеств (масса смесей составляла не более 300 мг), далее полученные смеси компактировали с помощью одноосного прессования в пресс-форме диаметром 3 мм (70 МПа) и помещали в высоковакуумную печь СНВЭ-1,7.3.1,7/20 (ООО «Призма», Россия), вакуумировали до остаточного давления 10⁻³ Па, затем нагревали до заданной температуры 1000 – 1600°С с шагом 100°С. Время выдержки при заданной температуре составляло 1 ч, скорость нагрева 640°С/ч. Охлаждение образцов проводили при непрерывном вакуумировании.

2.2.3. Подготовка и термообработка контактных пар W₂V/Ir

Подготовка борида дивольфрама

Для детального исследования процессов, происходящих в системе W₂V-Ir, использовали контактные пары «таблетка W₂V – пластина иридия». Для получения горячепрессованных таблеток W₂V были использованы порошки МО коммерческого борида дивольфрама и аморфного бора. Согласно данным производителя, коммерческий порошок W₂V содержал не менее 98% масс W₂V, однако согласно результатам количественного РФА, проведенного нами, было установлено, что в составе порошка присутствует до 25% масс. металлического вольфрама. Результаты РФА представлены в разделе 4.1. рисунок 48. Таким образом, коммерческий порошок борид дивольфрама (Ч, ООО ИПК «Юмэкс», Россия) состоит из частиц металлического вольфрама, окруженного W₂V.

Получение керамических таблеток из борид дивольфрама производилось с помощью установки горячего прессования (УГП). УГП оборудована программируемыми системами регулирования давления газа в рабочей камере, одноосного усилия и температуры. Внутренняя оснастка горячей зоны прессы (теплоизоляция, нагреватель, пресс-форма и пуансоны) выполнена из графита и других углеродных материалов, поэтому для предотвращения проникновения

кислорода в горячую зону, прессование проводилось при избыточном давлении инертного газа (аргона) в камере пресса (рис. 17).

Пресс-форма представляла собой цилиндр и два пуансона, выполненные из мелкозернистого графита высокой плотности. Для облегчения разборки пресс-формы и исключения возможности заклинивания пуансонов во время прессования, внутренний диаметр формы превышал диаметр пуансонов на 1 мм, а образующийся между ними зазор заполнялся графитовой бумагой. Использование таких одноразовых вставок позволило исключить химическое взаимодействие и механическое сцепление прессуемых порошков с материалом пресс-формы. Для сборки пресс-форм цилиндрическая вставка из графитовой бумаги устанавливалась в пресс-форму, затем устанавливался нижний пуансон. Нижний пуансон накрывался диском-разделителем из графитовой бумаги, после чего через верхнее отверстие в пресс-форму засыпалось необходимое количество прессуемого порошка борида. Порошок накрывался диском-разделителем, в форму устанавливался верхний пуансон. Общая схема конструкции пресс-формы с порошком представлена на рисунке 18.



Рисунок 17. Установка горячего прессования (УГП)

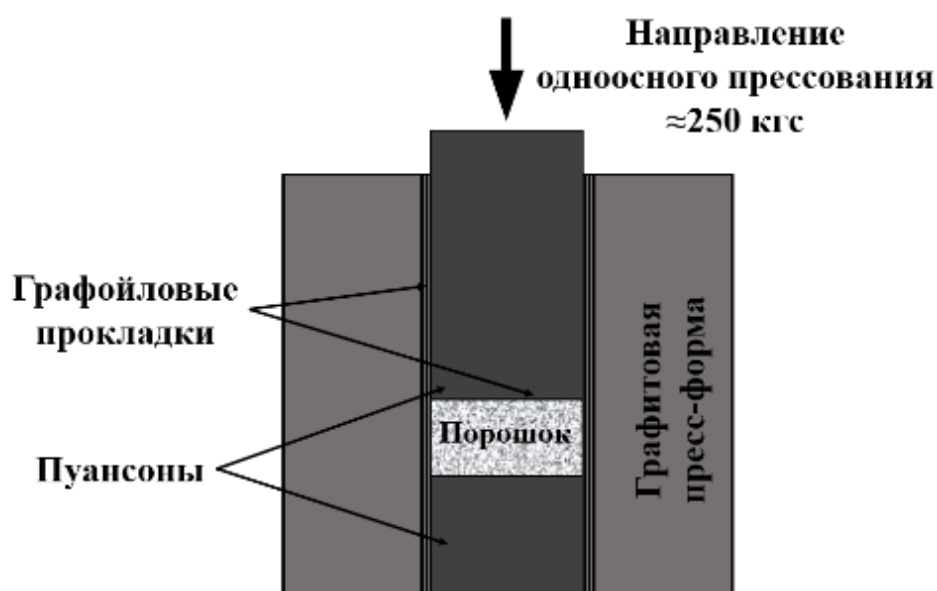


Рисунок 18. Общая схема прессования порошка

С помощью настольного ручного пресса в течение нескольких секунд к пресс-форме прикладывалось небольшое усилие для предварительного компактирования порошка. Собранную пресс-форму помещали на подъемное устройство УГП и вводили в рабочую камеру, вакуумировали в течение 4-5 мин до остаточного давления не более 300 Па, после чего в камеру автоматически подавался аргон высокой чистоты до достижения давления ~120 кПа (избыточное давление 20 кПа). Для минимизации содержания остаточного кислорода процедура вакуумирования и заполнения инертным газом повторялась три раза, после чего давление аргона в камере поддерживалось автоматически в интервале 110-130 кПа на протяжении всего процесса. После заполнения камеры инертным газом к пресс-форме прикладывалось одноосная нагрузка в автоматическом режиме со скоростью 20 кгс/мин до достижения конечной нагрузки 250 кгс (соответствует давлению ~22-25 МПа), которая поддерживалась автоматически в течение всего процесса прессования и охлаждения. Нагрев пресс-форм с порошками проводили в два этапа. На первом этапе на нагреватель УГП подавалось постоянное напряжение 110 В, позволявшее нагреть пресс-форму до температуры 700°C за 7 минут. По достижении температуры 700°C автоматически активировались высокотемпературный ИК-пирометр и система регулирования температуры,

которая далее поддерживала постоянную скорость нагрева пресс-формы 100°C/мин до достижения нужной температуры.

По экспериментальным графикам изменения перемещения верхнего пуансона и прикладываемого одноосного усилия было установлено, что процесс интенсивного спекания W_2V начинается при $T = 1510^\circ C$. Согласно литературным данным [4; 6; 124], температура эффективного спекания высокотемпературных боридов и карбидов переходных металлов составляет 1900 – 2000°C при относительно коротком времени 30 – 60 минут. Для спекания W_2V нами были выбраны параметры 1900°C и 60 минут, которые позволили получить керамические таблетки с достаточно высокой плотностью (95 % для W_2V). После окончания термостатирования подачу напряжения на нагреватель отключали. Охлаждение образцов происходило за счет системы охлаждения УГП, полное время охлаждения до температуры 50-70°C составляло 60 мин. После окончания охлаждения одноосную нагрузку снижали до 0 кгс со скоростью 20 кгс/мин; производили сброс избыточного давления инертного газа через выпускной клапан, извлекали пресс-форму из камеры пресса и проводили ее разборку.

Полученные образцы представляли собой плотно спеченные компакты в форме дисков. Для удаления с поверхности образцов включений графитовой бумаги и внешнего слоя, который мог содержать смесь борида и карбида вольфрама ($WB+WC$) проводили грубую ручную шлифовку компактов на шлифовально-заточном станке Metabo, оборудованным алмазным шлифовальным диском с зернистостью 120/160 мкм до полного очищения поверхности и достижения необходимой толщины 3-4 мм. Параллельность наружных поверхностей дисков контролировали с помощью замеров толщины образцов в нескольких точках стандартным микрометром. Далее образцы шлифовали и полировали на шлифовально-полировальном станке ПОЛИЛАБ П12Сб+ (ООО «Кемика», Россия) с помощью алмазных дисков с размером зерен от 107 мкм до 15 мкм и суспензий (Kemet, Великобритания) с размером зерен от 9 мкм до 1 мкм. Промежуточный визуальный контроль полированных поверхностей между

полировальными дисками и суспензиями проводился на оптическом металлографическом микроскопе БиОптик СМІ-200 («БиОптик», Россия).

Отполированные образцы аккуратно извлекали из эпоксидной смолы и многократно промывали этанолом, после чего высушивали на воздухе.

Подготовка и термообработка контактных пар

В качестве второго компонента диффузионных пар использовалась пластина иридия (ГОСТ Р 55084-2012, АО «ЕЗ ОЦМ»). Пластинку иридия размерами 5мм × 5мм × 0,1мм (Д × Ш × Т) перед использованием в диффузионной паре также промывали этанолом, а затем аккуратно размещали по центру полированной поверхности таблетки диаметром 10 мм и толщиной 5 мм из борида дивольфрама. Далее контактная пара помещалась в графитовую пресс-форму следующим образом (рис. 19): на нижний пуансон помещали лист графойла, далее укладывали диффузионную пару пластиночкой иридия кверху, накрывали вторым листом графойла и прижимали верхним пуансоном.

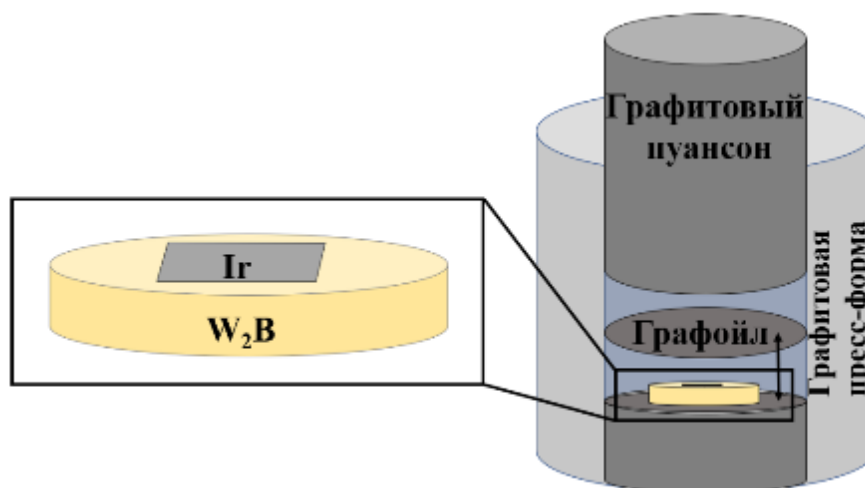


Рисунок 19. Схема расположения диффузионной пары в УГП

Дальнейшие манипуляции, связанные с эксплуатацией установки горячего пресса, схожи с получением горячепрессованных таблеток. Одноосная нагрузка составляла 20 МПа на пластину иридия. Для исследования процессов и продуктов в системе W-Ir-B были выбраны следующие температуры термообработки: 1200,

1400, 1600 и 1800°C. Выдержка составляла 1 и 8 часов. После термообработки процесс охлаждения аналогичен процессу охлаждения при горячем прессовании. Далее контактная пара извлекалась из графитовой пресс-формы и очищалась от графитовой бумаги. Для последующего анализа контактные пары заливались эпоксидной смолой и разрезались на алмазном станке преимущественно по диагонали пластинки иридия (рис. 20).

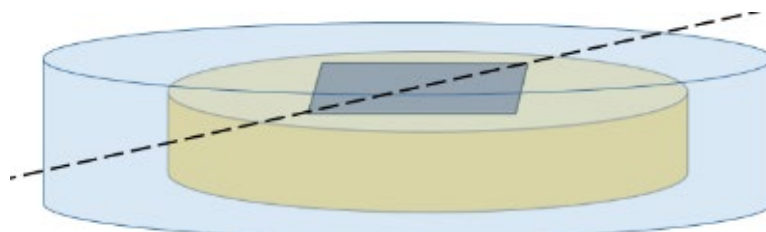


Рисунок 20. Схема распила диффузионной пары.

Процесс заливки необходим для минимизации возможных эффектов отслаивания и/или выкрашивания продуктов из реакционной зоны из-за механического воздействия на диффузионную пару. Полученную часть контактной пары повторно заливали в эпоксидную смолу, расположив поперечный разрез в области дальнейшей шлифовки и полировки эпоксидной таблетки (рис. 21).

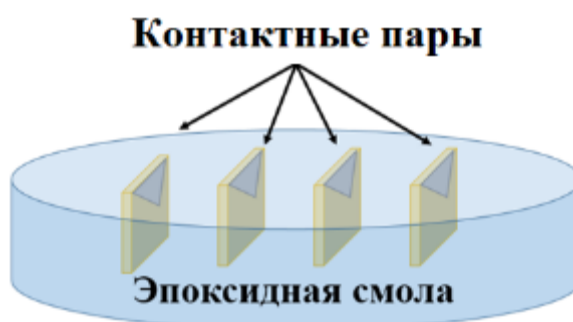


Рисунок 21. Расположение контактных пар в эпоксидной смоле для шлифовки и полировки

Далее образцы шлифовали и полировали на шлифовально-полировальном станке ПОЛИЛАБ П12Сб+ (ООО «Кемика», Россия) с помощью алмазных дисков с размером зерен от 107 мкм до 15 мкм и суспензий (Kemet, Великобритания) с

размером зерен от 9 мкм до 1 мкм. Промежуточный визуальный контроль полированных поверхностей между полировальными дисками и суспензиями проводился на оптическом металлографическом микроскопе БиОптик СМІ-200 («БиОптик», Россия).

2.3. Формирование покрытий на основе боридов тугоплавких металлов, содержащих хром или иридий, на углеродных материалах

2.3.1. Формирование покрытий HfB₂-Si-Cr на графитовой подложке

Перед нанесением покрытий, подложки, представляющие собой спеченный графит, подвергались шлифовке и полировке на шлифовально-полировальном станке П12М+ (ПОЛИЛАБ, Россия) с использованием алмазных дисков с размером зерен от 107 мкм до 15 мкм и суспензий (Kemet, Великобритания) с размером зерен от 9 мкм до 1 мкм.

Для формирования двухслойных покрытий были использованы порошки HfB₂, α-SiC и хрома. Порошковые смеси гомогенизировали с помощью планетарной мельницы АГО-2. Для формирования внутреннего слоя использован следующий состав (% масс.) SiC:Cr = 27.9:72.1, обозначен как SC. Массовое соотношение SiC:Cr соответствует мольному соотношению 1:2. Согласно фазовой диаграмме системы Cr – Si – C, при таком соотношении при температуре выше 1500°C в системе существует жидкая фаза. Это дает основание предполагать, что она могла бы выступать в роли "клеяного" промежуточного слоя между подложкой и внешним слоем покрытия.

Для формирования внешнего слоя был приготовлен состав HfB₂:SiC:Cr = 78.5:6.0:15.5 (% масс.), обозначен как HSC (соответствует образцу HS200Cr в Таблице 3 с соотношением Cr: SiC = 2:1). Для формирования покрытий были приготовлены суспензии порошков в этиловом спирте. На основе результатов предварительных экспериментов с разным объемным соотношением порошков: этиловый спирт был выбран состав с объемным соотношением 1:10. Суспензию распыляли на подложки со скоростью ~1 мл/мин (рис. 22). Поисковые

эксперименты показали, что объемное соотношение внутреннего и внешнего слоев покрытия (SC: HSC) на подложках должно быть не менее 10:1.

Образцы с нанесенными покрытиями подвергали термообработке при 1600°C в течение 2 часов в высоковакуумной печи СНВЭ-1,7.3.1,7/20 (ООО «Призма», г. Искитим). Скорость нагрева до заданной температуры составила $600^{\circ}/\text{час}$.

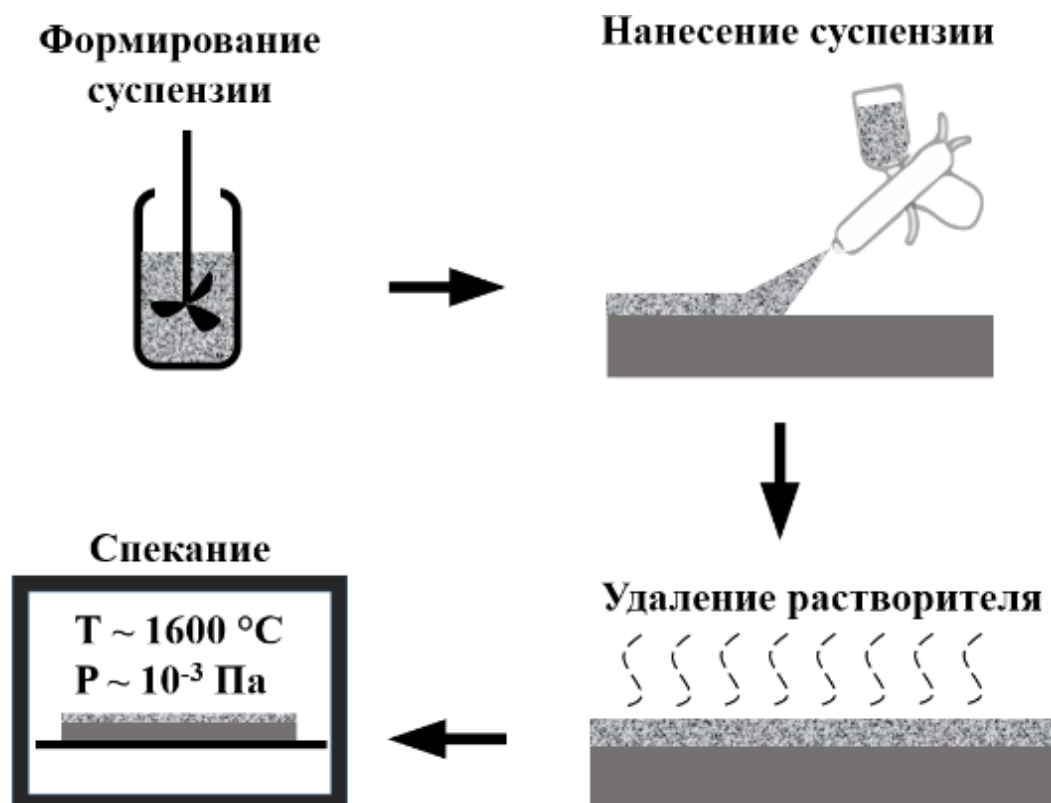


Рисунок 22. Схема формирования покрытий $\text{HfB}_2\text{-SiC-Cr}$ на графите.

2.3.2. Формирование иридий-вольфрам-бор-содержащих покрытий на силицированных C/C композиционных материалах

Основной проблемой при формировании иридий-вольфрам-содержащих покрытий на силицированных C/C композиционных материалах является быстрая инфильтрация иридийсодержащих жидкостей, например, Ir-W содержащих внутрь SiC/C композиционного материала. В ходе такой инфильтрации происходит взаимодействие жидкой фазы с карбидом кремния, составляющим матрицу

композиционного материала, что приводит, в конечном итоге, к формированию обедненного иридием покрытия. Для того, чтобы предотвратить нежелательную инфильтрацию внутрь композита, было предложено формировать покрытие в два этапа. Задача первого этапа заключалась в формировании «запирающего слоя», который бы препятствовал инфильтрации иридийсодержащих жидкостей внутрь SiC/C композиционного материала. С этой целью на первом этапе шликерным методом был сформирован пористый вольфрам-содержащий слой (рис. 23). Были приготовлены суспензии порошков вольфрама и кремния в бутаноле. Бутанол ($T_{\text{кип}} = 117^{\circ}\text{C}$, давление паров при $T=20^{\circ}\text{C}$ составляет 4,5 мм рт. ст.) использовали для снижения по сравнению с этанолом скорости высыхания суспензий. Массовое соотношение вольфрама к кремнию составляло 9 : 1. Соотношение вольфрама к кремнию подбиралось таким образом, чтобы вольфрам имел частичное растворение согласно фазовой диаграмме [125], что может способствовать более эффективному спеканию порошка. Предполагается, что излишки жидкого кремния под действием капиллярных сил пропитают композиционный материал и сформируют карбид кремния при взаимодействии с углеродом [126]. Образцы с нанесенным покрытием подвергали термообработке при 1600°C в течение 2 часов в высоковакуумной печи СНВЭ-1,7.3.1,7/20.

На втором этапе готовили суспензию, состоящую из эквимолярной смеси порошков иридия и аморфного бора в бутаноле, и наносили ее на образцы, на которые был нанесен пористый W-содержащий слой (рис. 23). Эквимолярная смесь иридия с бором была выбрана для формирования легкоплавкой жидкости "Ir-B" [60]. Молярное соотношение иридия к вольфраму составляло 2:1. Затем образцы подвергали термообработке при 1400°C в течение 2 часов в высоковакуумной печи СНВЭ-1,7.3.1,7/20.

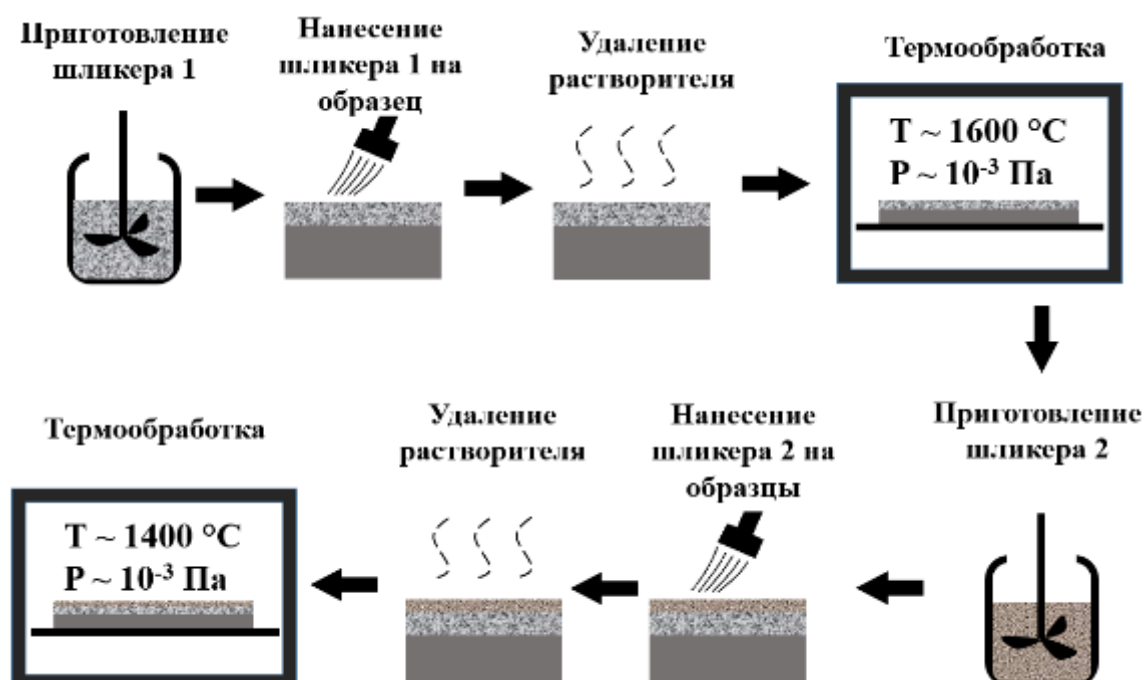


Рисунок 23. Схема формирования W – Ir – В – содержащих покрытий на силицированных С/С композитах

2.4. Исследование окислительной стойкости керамики

2.4.1. Керамика на основе MB_2 -SiC-Cr (M = Zr, Hf)

Окислительные тесты керамики MB_2 -SiC-Cr проводились в стационарном воздухе при температурах 1000, 1250 и 1500°C в течение 1 часа, скорость нагрева до необходимой температуры составляла 300°C/ч. Для проведения окисления использовалась муфельная печь ПВК-1,6-5 (НПП «Теплоприбор», г. Екатеринбург). Образцы спеченной керамики помещали в корундовые тигли, предварительно прокаленные при температуре 1500°C. Чтобы минимизировать контакт образцов с поверхностью корундовых тиглей, диаметр тигля подбирался таким образом, чтобы образец не касался его дна, а касался только его стенок своим нижним ребром (рис. 24). Окислительная стойкость керамики оценивалась путем расчета прироста массы на единицу внешней площади образца, точность измерения массы составляла 0,1 мг.

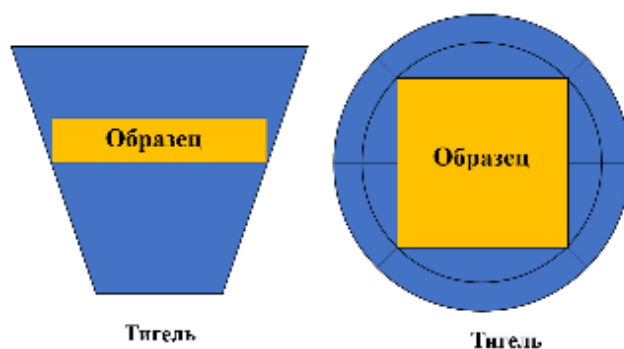


Рисунок 24. Расположение образцов керамики $MB_2-SiC-Cr$ ($M= Zr, Hf$) в тигле при проведении окислительных тестов.

2.4.2 Исследование абляционной стойкости иридий-вольфрам-бор-содержащих покрытий на силицированных C/C композиционных материалах

Окислительная устойчивость образцов с покрытиями была изучена с помощью электродугового плазмотрона ЭДГ-200М (АО «ЦНИИСМ», г. Хотьково) (рис. 25).

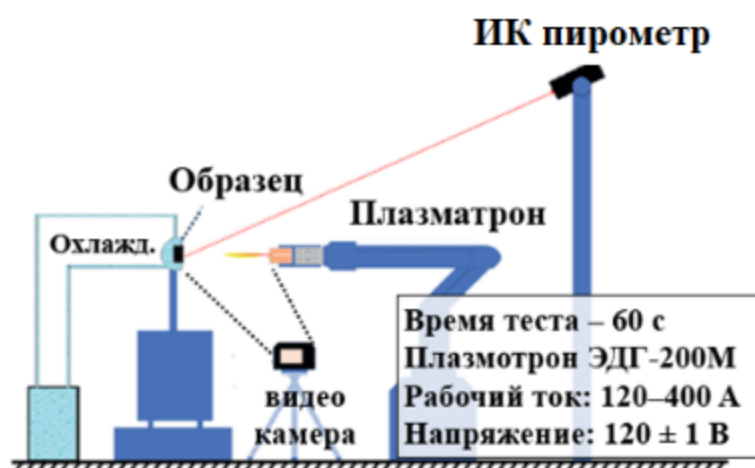


Рисунок 25. Схема воздействия высокоэнергетического газового потока на образец C/C композиционного материала с W- и Ir-содержащим покрытием.

Образец композита с покрытием представлял собой диск диаметром 30 мм и высотой ~ 4.5 мм, при этом плоская поверхность образца располагалась перпендикулярно струе плазмотрона. Рабочий ток составлял 120–400 А,

напряжение – 120 ± 1 В. Температура поверхности контролировалась с помощью оптического пирометра, сфокусированного на горячей зоне образца. Исследование абляционной устойчивости покрытия происходило в интервале температур 1000 – 2200°C.

2.5 Физико-химические методы исследования

Для исследования морфологии, микроструктуры и элементного состава спеченных образцов керамики, материалов с покрытием, окисленных образцов были подготовлены поперечные полированные срезы. Пробоподготовка производилась путем распила образцов на металлографическом станке SYJ-150 (МТИ, Китай) с помощью алмазного отрезного диска. Далее, отрезанные части образцов фиксировали в таблетке из двухкомпонентной эпоксидной смолы ПОЛИЛАБ Пласт (ООО «Кемика», Россия). Затем образцы полировали на шлифовально-полировальных машинах Tegramin-30 (Struers, Германия) или ПОЛИЛАБ П12С6+ (ООО «Кемика», Россия) с помощью алмазных дисков с размером зерен от 107 мкм до 15 мкм и суспензий (Kemet, Великобритания) с размером зерен от 9 мкм до 1 мкм. Промежуточный визуальный контроль полированных поверхностей между полировальными дисками и суспензиями проводился на оптическом металлографическом микроскопе БиОптик СМІ-200.

Морфология и микроструктура порошков и порошковых смесей до и после механической обработки, а также керамики, порошковых смесей после термической обработки, материалов подложек, сформированных покрытий и окисленных образцов были исследованы с помощью сканирующих электронных микроскопов и приставок элементного микроанализа, а именно, ТМ-1000 + ThermoScientific® EDS detector (Hitachi Ltd., Япония) (ускоряющее напряжение 16 кВ), MIRA 3 LMU (Tescan, Чехия) + INCA Energy 450 XMax 80 (Oxford Instruments) (ускоряющее напряжение 20 кВ) и SU8220 + QUAD Quatax 60 (Hitachi Ltd., Япония) (ускоряющее напряжение 6 кВ).

Для исследования процессов, протекающих при термообработке, был выполнен дифференциальный термический анализ (ДТА). ДТА проводили на оборудовании STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH, Германия). Образцы помещали в углеродные тигли, нагревали в интервале температур 1000 - 1600°C в атмосфере аргона, а затем охлаждали. Скорость нагрева и охлаждения составляла 20°C/мин.

Рентгенограммы образцов были записаны в геометрии Брегга-Брентано (θ - θ) на порошковом дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия) с характеристичным излучением $K\alpha$ медного анода ($\lambda_1=1,54056 \text{ \AA}$; $\lambda_2=1,54439 \text{ \AA}$). Запись рентгенограмм проводилась в диапазоне углов $15^\circ < 2\theta < 90^\circ$. Качественный и количественный рентгенофазовый анализ методом Ритвельда проводили с помощью программных пакетов Search-Match (Oxford Cryosystems, Великобритания) и TOPAS (Bruker, Германия), с использованием баз данных PDF-4 и ICSD.

Расчет объемной усадки и относительной плотности образцов $MB_2\text{-SiC-Cr}$ ($M = \text{Zr, Hf}$) был проведен исходя из измерений линейных размеров компактов и их массы. Точность измерения размеров и массы составляла 0,1 мм и 0,1 мг, соответственно.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ MV_2-SiC ($M = Zr, Hf$) КЕРАМИКИ С УЧАСТИЕМ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

3.1. Система $ZrV_2-SiC-Cr$

3.1.1. Характеризация смесей $ZrV_2-SiC-Cr$, используемых для получения керамики

Известно, что механическая обработка порошков является одним из способов регулирования реакционной способности твердых веществ. Механическая обработка приводит к измельчению реагентов, увеличивает число и площадь контактов между частицами, что имеет большое значение для твердофазного синтеза [127]. Кроме того, упругопластическая деформация при механической обработке приводит к образованию структурных дефектов различного рода в объеме и на поверхности кристаллов. Накопление дефектов в кристаллах повышает их реакционную способность [128].

В рамках исследования были подготовлены порошковые смеси $ZrV_2-SiC-Cr$, составы которых представлены в таблице 4. В данном разделе представлены результаты исследования смесей до и после механической обработки с точки зрения морфологии, элементного и фазового анализа, а также гранулометрического анализа.

На микрофотографиях смеси до помола видны агрегаты светлых частиц диборида циркония, агрегаты серых частиц металлического хрома и темные частицы карбида кремния (рис. 26). Частицы ZrV_2 имеют неправильную форму, размер частиц составляет преимущественно 3-10 мкм. Частицы хрома представлены как мелкими частицами от 2 до 10 мкм, так и крупными, достигающими 40 мкм, форма частиц изометрическая. Частицы карбида кремния неправильной формы достаточно крупные и достигают размера ~400 мкм (рис. 26 б).

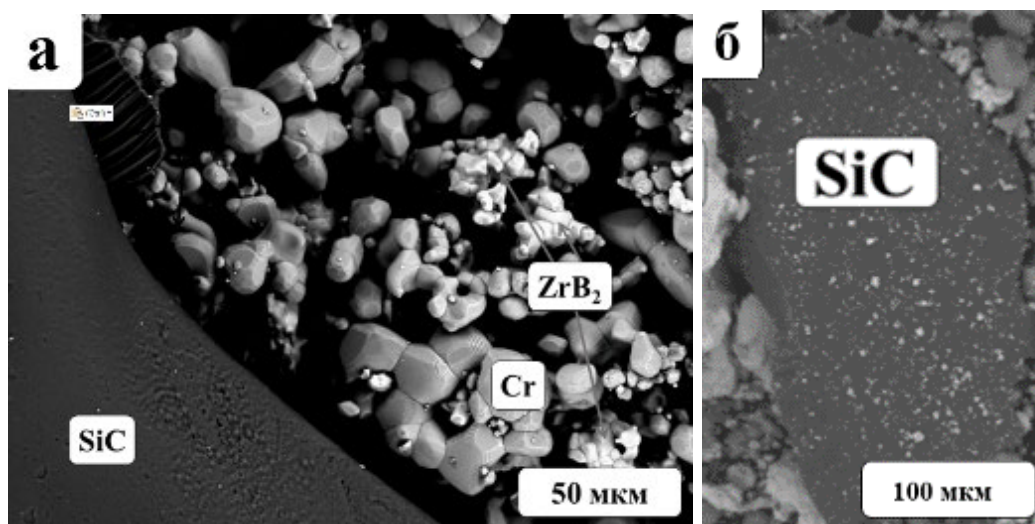


Рисунок 26. СЭМ снимки исходной смеси ZS200Cr: а – общий вид, б – частица SiC.

На рисунке 27 представлены СЭМ снимки смесей после механической обработки в мельнице АГО-2 с ускорением мелющих тел 40 г и временем обработки 6 минут. Видно, что некоторые частицы имеют форму осколков, что, вероятно, связано с хрупким механизмом разрушения частиц ZrB_2 и SiC. На микрофотографиях (рис.27 б) видно, что присутствуют агрегаты частиц, состоящие из маленьких светлых и темных частиц 1-2 мкм и серой фазы, окружающих их. Согласно данным ЭДС анализа, агрегаты состоят из частиц хрома, карбида кремния и диборида циркония. Можно предположить, что под действием механических нагрузок значительно более твердые частицы карбида кремния (микротвердость по Виккерсу 16 - 30 ГПа [129]) и диборида циркония (микротвердость по Виккерсу ZrB_2 17-27 ГПа [68]) внедрялись в более мягкие частицы хрома (микротвердость по Виккерсу менее 1 ГПа [130]).

Средний размер частиц в смеси составляет 1-2 мкм, однако также присутствуют более крупные частицы SiC до 10 мкм. Размеры частиц ZrB_2 также не претерпели значительных изменений, вероятно, в виду малого размера исходных частиц. Причины такого поведения могут быть обусловлены, например, малым размером «трещины» согласно теории Гриффитса [131] или диссипацией

энергии измельчения на пластическую деформацию – вдавливание твердых частиц карбида кремния и диборида циркония в частицы хрома.

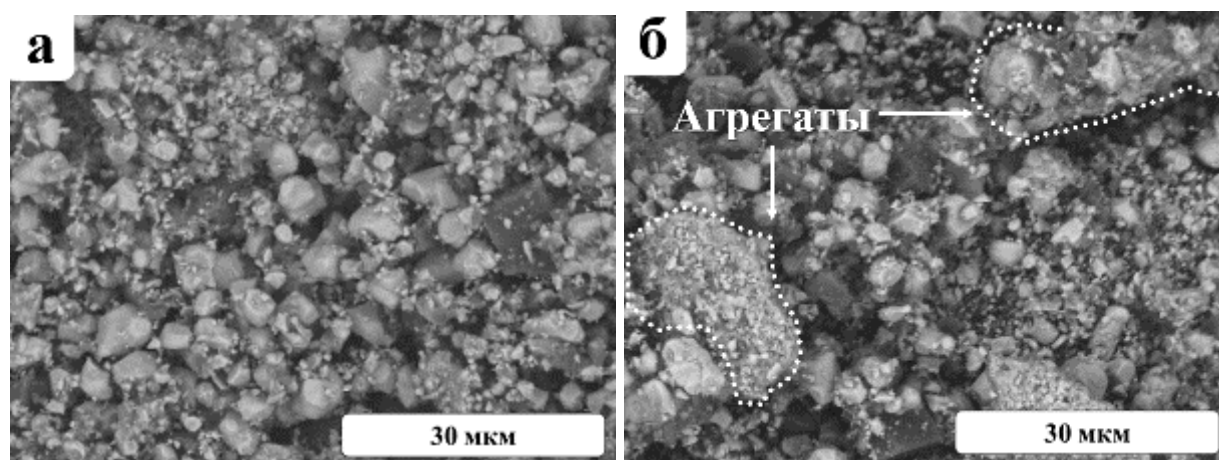


Рисунок 27. СЭМ снимки механически обработанных порошков: а – смесь ZS0Cr, б – смесь ZS200Cr.

Так, согласно данным ЭДС анализа, составы исходных и конечных смесей согласуются между собой, однако в составе механически обработанных смесей присутствуют незначительные количества железа 0,5-2% (табл. 5).

Таблица 5. Элементный состав механически обработанных смесей по данным ЭДС

Исходные смеси	Состав механически обработанных смесей, % (масс.)			
	Zr	Si	Cr	Fe
ZS0Cr	87,8-88,0	10,2-10,7	0	0,5-1,5
ZS50Cr	82,1-84,0	9,2-10,1	5,8-6,5	1,0-1,3
ZS100Cr	78,5-79,6	8,7-8,9	11,2-11,5	0,5-1,1
ZS150Cr	73,5-74,9	8,2-8,5	16,2-16,9	0,7-1,1
ZS200Cr	68,6-70,6	7,8-8,3	20,8-21,2	0,8-1,9

Распределение частиц по размеру в смесях после МО

Результаты гранулометрического анализа (ГА) исходных порошков и смесей согласуются с данными сканирующей электронной микроскопии. Можно заметить, что наличие хрома в смесях имеет незначительный эффект – снижается объемное содержание фракции 0,7 – 3 мкм и увеличивается объемное содержание более крупной фракции, причиной является большее содержание агрегатов частиц в виду наличия третьего пластичного компонента хрома. Согласно ГА (рис. 28), D_{50} составил 4,1 и 5,5 мкм, а D_{90} = 13,5 и 22,0 мкм для ZS0Cr и ZS200Cr, соответственно.

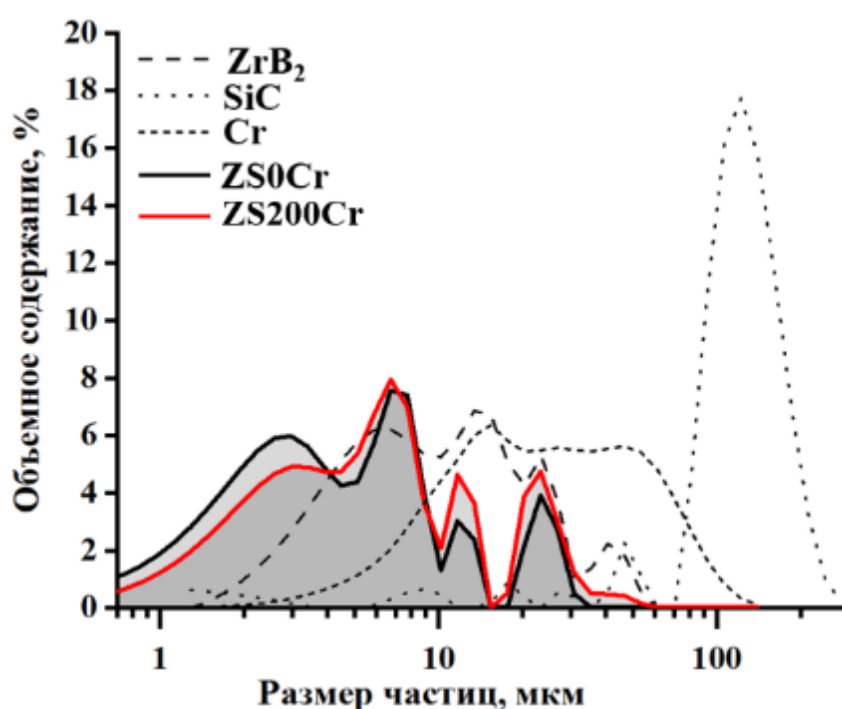


Рисунок 28. Гранулометрическое распределение частиц в исходных порошках и в механически обработанных смесях ZS0Cr, ZS200Cr.

Фазовый состав механически обработанных смесей

По данным рентгенофазового анализа, фазовый состав смесей после МО не изменился (рис. 29). Рефлексы железа в смесях ZS0Cr не наблюдаются. В смесях, содержащих хром, определить содержание железа или твердых растворов железа в хrome методом РФА затруднительно, во-первых, из-за уширенных рефлексов хрома после механической деформации и, во-вторых, из-за изоморфности структур хрома и железа.

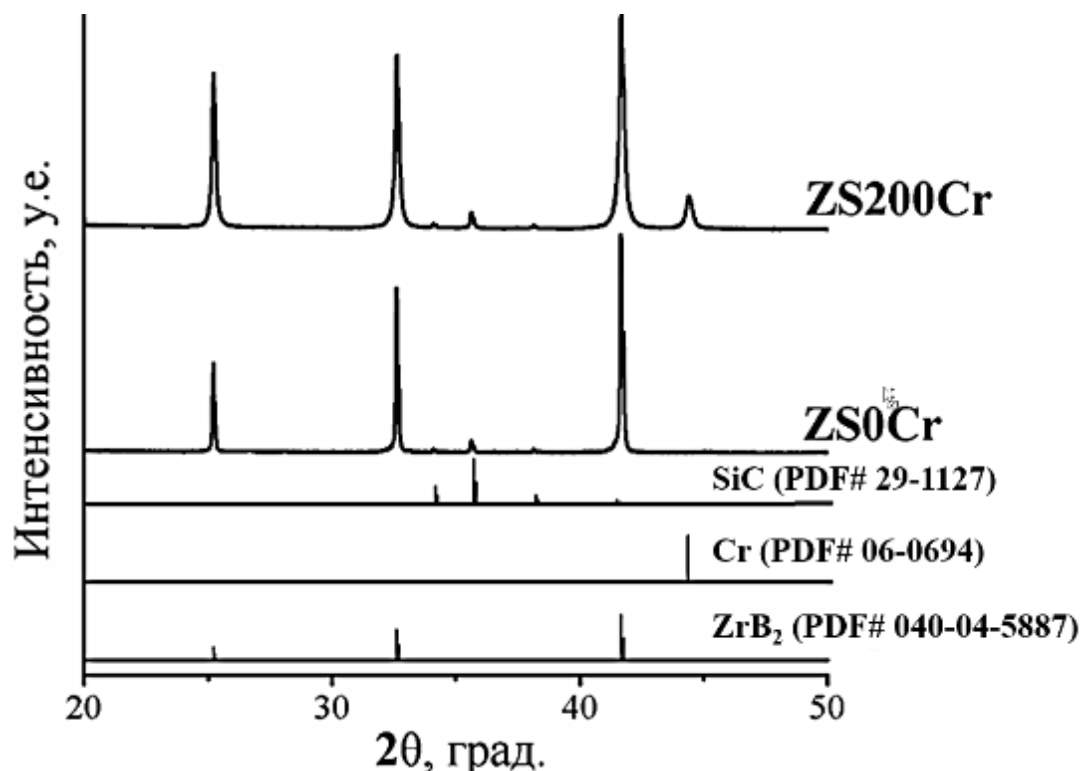


Рисунок 29. Порошковые рентгенограммы смесей ZS0Cr, ZS200Cr после МО.

Таким образом, после МО компоненты смеси ZrB_2 -SiC-Cr достаточно однородно распределены между собой. Наличие агрегатов позволяет предположить формирование контакта «твердое-твердое» между хромом и карбидом кремния, которые при дальнейшей термообработке могут способствовать формированию жидкой Cr-Si-C фазы.

3.1.2. Поведение системы ZrB_2 -SiC-Cr при термообработке

После механической обработки компактированные одноосным прессованием смеси ZrB_2 -SiC-Cr были подвергнуты термообработке при 1600°C в течение двух часов. Ниже представлены результаты исследования термообработанных смесей ZrB_2 -SiC-Cr с различным содержанием хрома (табл. 4; Экспериментальная часть 2.2.1.).

Микроструктура и плотность керамики, морфология и элементный состав частиц

По результатам анализа СЭМ снимков поверхности спеченных образцов (рис. 30) было установлено, что термообработка при 1600°C приводит к значительному росту размера частиц и их спеканию. Так, размеры частиц, в образцах, не содержащих хром, достигают 10 мкм, а размер поверхностных пор составляет 3 - 8 мкм (рис. 30а). При этом, на микрофотографиях поверхность образцов с максимальным содержанием хрома (рис. 30б) состоит из крупных ограненных светлых частиц, достигающих размеров 10 мкм, серых вытянутых частиц, длиной до 100 мкм и темных частиц неправильной формы. По данным элементного микроанализа, светлая фаза содержит цирконий и бор, серая фаза, присутствующая только в образцах с хромом, содержит преимущественно хром, кремний, углерод и бор, а темная фаза содержит кремний и углерод.

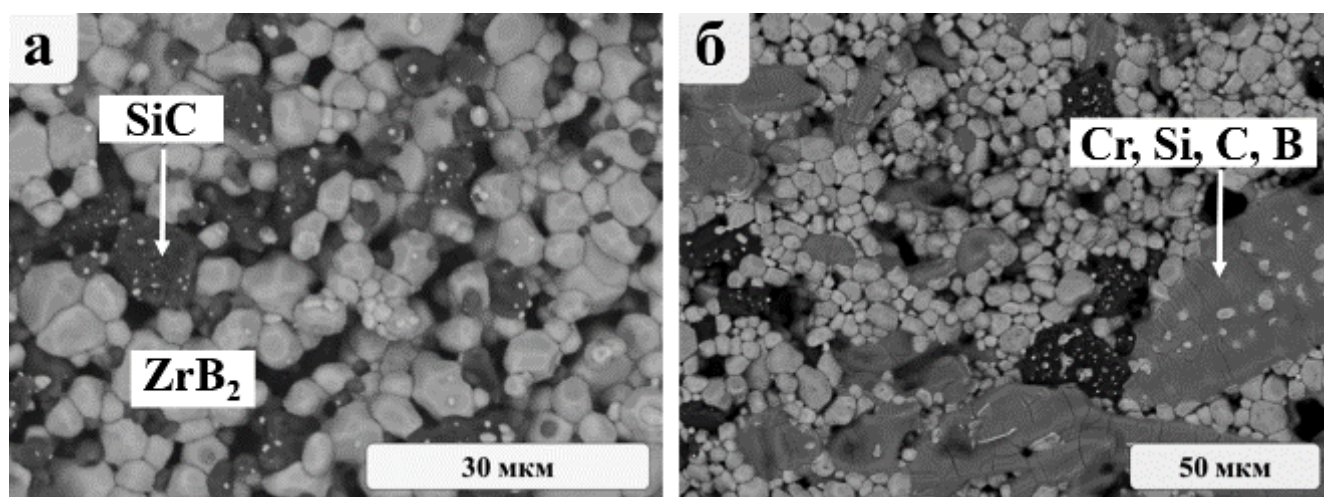


Рисунок 30. СЭМ снимки поверхности образцов ZS0Cr (а) и ZS200Cr (б) после термообработки при 1600°C.

Микроструктура объема образцов схожа с микроструктурой поверхности: на микрофотографиях образцов, не содержащих хром, (рис. 31 а, в) наблюдается пористый спеченный каркас из светлых частиц, содержащих цирконий, и темных частиц, содержащих кремний и углерод. Светлые частицы имеют близкую к изометрической форму, наблюдаются перешейки твердофазного спекания между частицами. На микрофотографиях образцов, содержащих хром, с увеличением содержания хрома пространство между светлыми и темными частицами

заполняется серой фазой, содержащей, по данным элементного анализа, Cr, Si, C и B (рис. 31 б, г).

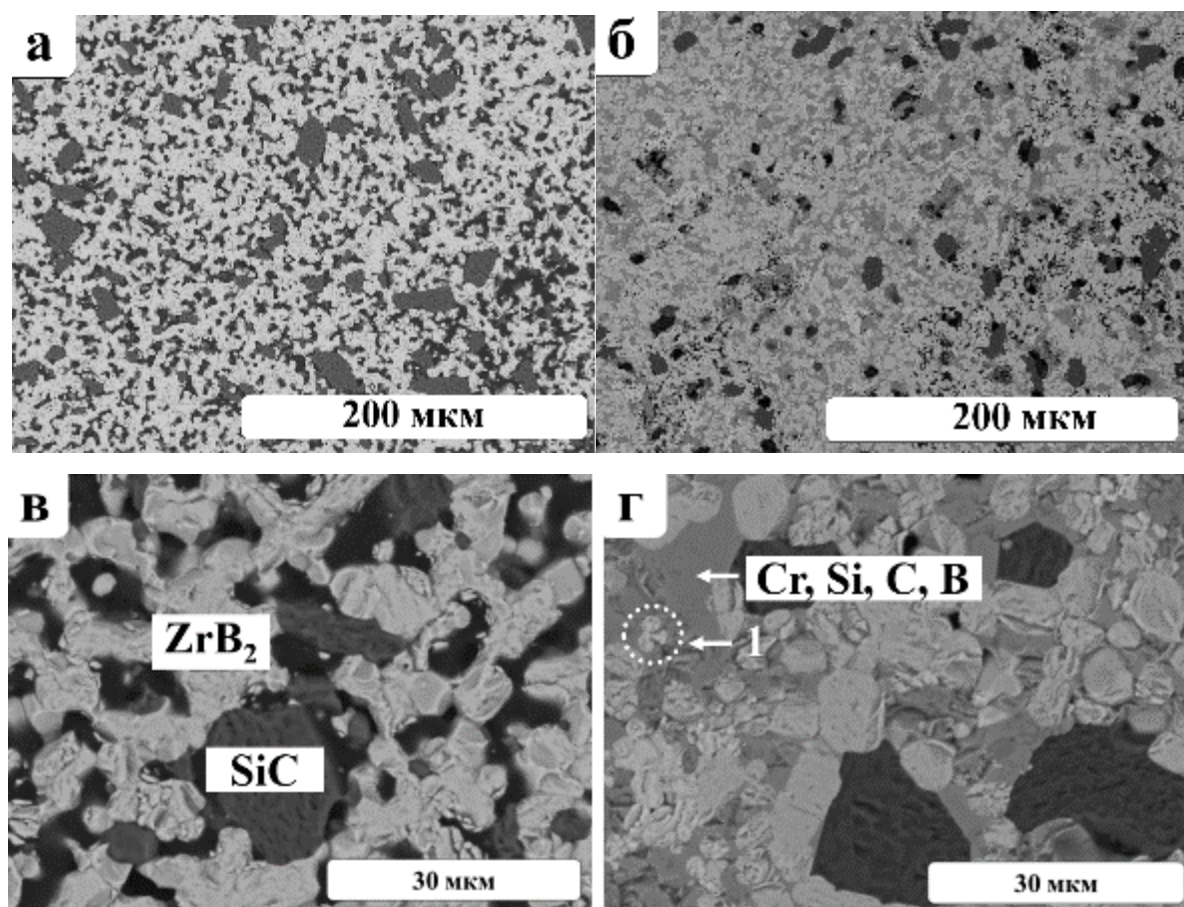


Рисунок 31. СЭМ снимки шлифов образцов ZS0Cr (а,в), и ZS200Cr (б,г) после термообработки при 1600°C.

На снимках образцов с высоким содержанием хрома (рис. 31 г), можно наблюдать отсутствие каркаса из цирконийсодержащих частиц, однако данные частицы представлены как изометрическими частицами, достигающими 10 мкм, так и россыпью частиц размерами до 3 мкм (рис. 31 г, 1). Границы между частицами серой Cr-Si-C фазы и другими частицами отчетливо выражены, при этом внутри самой фазы Cr-Si-C межзеренные границы не обнаруживаются. Можно предположить, что при температуре 1600°C действительно образуется жидкая фаза, соответствующая фазовой диаграмме тройной системы Cr-Si-C. По СЭМ снимкам шлифов также можно предположить, что данная фаза не является

хрупкой, так как при шлифовании на ней не образуется сколов и царапин, характерных для светлой и темной фазы. Поры в образцах с высоким содержанием хрома имеют размеры, не превышающие 10 мкм, и их концентрация значительно меньше.

По данным измерения размеров и массы образцов, относительная плотность полученной керамики растет пропорционально содержанию хрома в смесях и достигает 91-92% при максимальном содержании хрома (рис. 32), что свидетельствует об эффективности использования хрома в качестве спекающей добавки. Дополнительное увеличение продолжительности или температуры термообработки смесей, вероятно, позволит получить керамику с еще большей относительной плотностью [99].

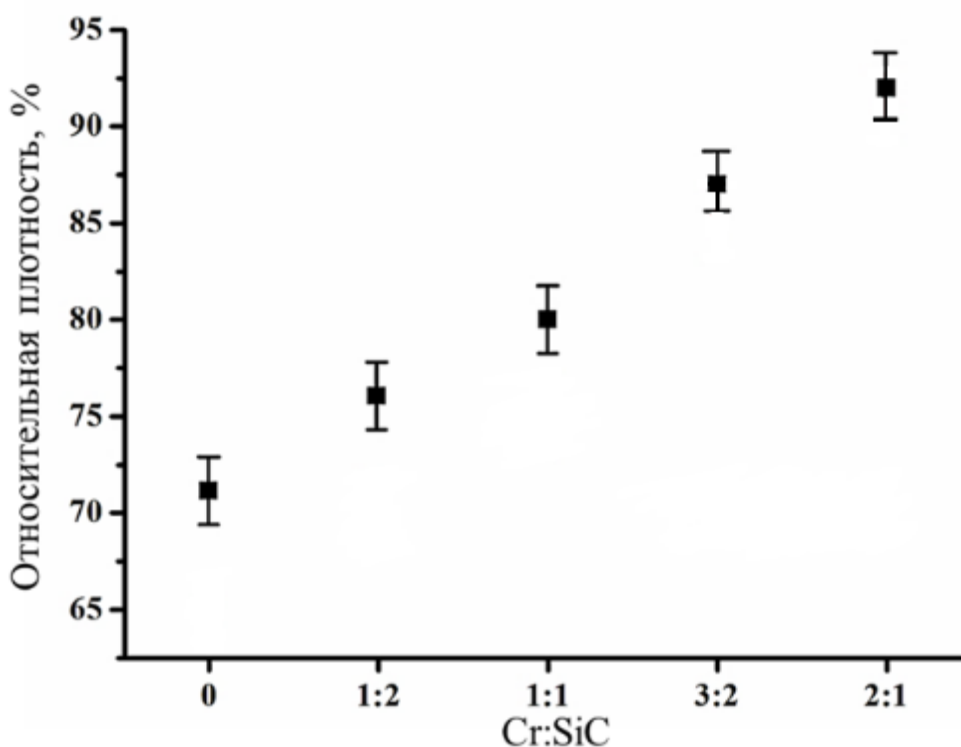


Рисунок 32. Зависимость относительной плотности керамики $ZrB_2-SiC-Cr$ от мольного соотношения $Cr:SiC$ в смесях, $T = 1600^\circ C$, время термообработки 2 часа.

Фазовый состав термообработанных смесей

По данным РФА анализа полученных образцов, в системах, не содержащих хром, в процессе термообработки не происходит каких-либо химических или фазовых превращений: состав образцов представлен исходными фазами, ZrB_2 и α -SiC (рис. 33). При введении в состав смесей добавок хрома происходит ряд химических превращений - на рентгенограммах, наряду с исходными диборидами и карбидом кремния можно наблюдать рефлексы тугоплавких фаз - карбида циркония ZrC , моноборида хрома CrB и карбосилицида хрома $Cr_5Si_3C_x$ [65; 132; 133].

Исходя из данных СЭМ, РФА (рис. 33) и элементного микроанализа можно сделать вывод, что светлые цирконийсодержащие частицы размерами до 3 мкм, отмеченные ранее (рис. 31 г, 1), вероятно, являются тугоплавким карбидом циркония, образующимся в процессе термообработки. Серая фаза, в свою очередь, вероятно, является смесью мелкодисперсных частиц моноборида хрома CrB и карбосилицида хрома $Cr_5Si_3C_x$, образовавшихся при кристаллизации расплава Cr - Si - C - B . Вероятно, жидкая фаза Cr - Si - C могла частично взаимодействовать с боридом циркония, формируя многокомпонентную жидкость Cr - Si - C - B .

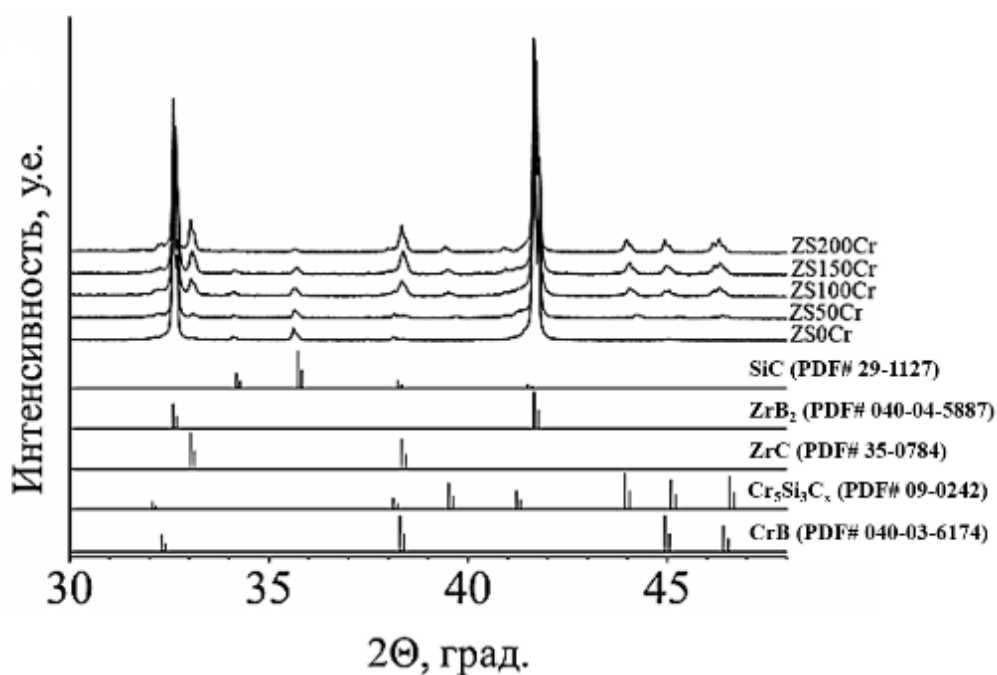


Рисунок 33. РФА порошковых смесей ZrB_2 -SiC-Cr после термообработки 1600°C.

3.1.3. Процессы, протекающие при термообработке системы ZrB_2 -SiC-Cr

Процессы, происходящие при термообработке образцов с максимальным содержанием хрома, были изучены с помощью метода дифференциального термического анализа до температуры 1600°C (рис. 34). На кривой ДТА при нагревании можно наблюдать эндотермический пик при 1500°C , который, вероятно, связан с образованием жидкой фазы Cr-Si-C. Поведение кривых ДТА до 1600°C , которые не выходят на нулевой уровень, возможно, связано с медленным взаимодействием диборида циркония с жидкой фазой и образованием карбида циркония, моноборида хрома и карбосилицида хрома. При охлаждении образцов на кривых ДТА наблюдаются два экзотермических пика кристаллизации, которые частично перекрываются друг с другом. Эти экзотермические пики могут быть связаны с кристаллизацией жидкости Cr-Si-C-B, имеющей разный состав по объему материала. Разный состав жидкости может быть следствием более коротких времен нагрева в ДТА анализе, по сравнению со временем прогрева смесей в печи.

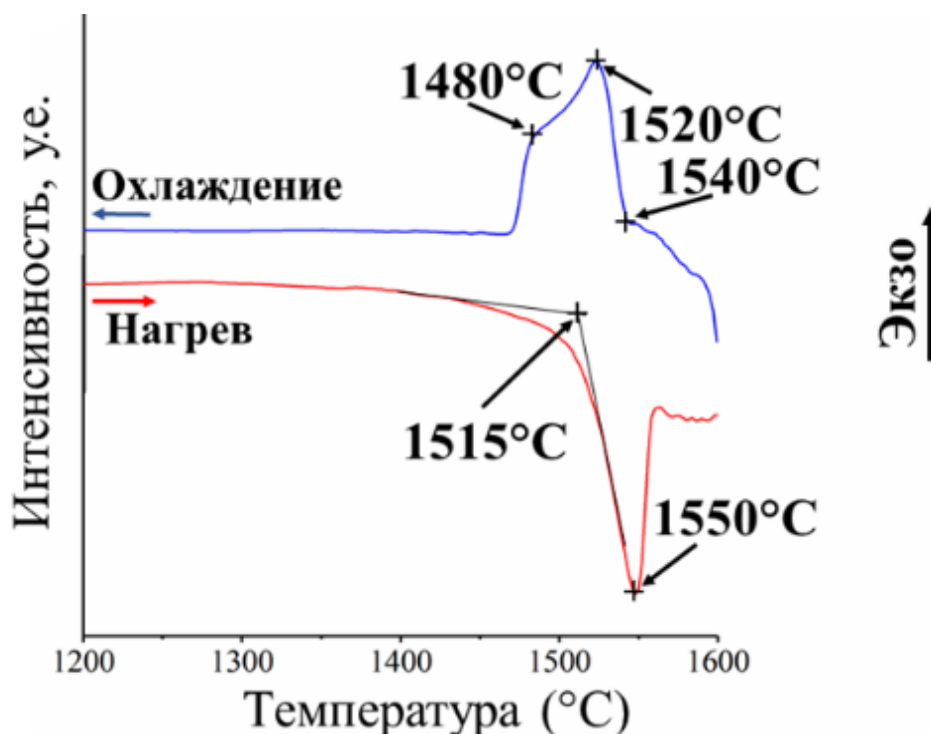


Рисунок 34. Кривые ДТА нагрева и охлаждения образца ZS200Cr.

На основе анализа и сопоставления совокупности данных по морфологии, качественному и количественному рентгенофазовому составу, элементному составу, относительной плотности, термическому поведению в широком интервале температур, была предложена следующая схема взаимодействия компонентов в системе ZrB_2 -SiC-Cr при $T = 1600^\circ C$:

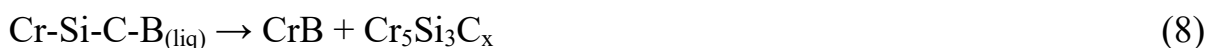
1. Образование жидкой фазы при температурах выше $1500^\circ C$:



2. Взаимодействие диборида циркония с жидкостью:



3. Кристаллизация фаз CrB и $Cr_5Si_3C_x$ в процессе охлаждения:



Расчетное содержание углерода, x , в карбосилициде хрома составляет 1,1. Это значение попадает в диапазон значений x , приведенный в литературе для фазы $Cr_5Si_3C_x$ [132]. Можно отметить, что согласно данным [133], увеличение содержания углерода в карбосилициде приводит к увеличению температуры плавления вплоть до $2000^\circ C$. Опираясь на данные [133], температуру плавления $Cr_5Si_3C_{1.1}$ можно оценить как $\sim 1800^\circ C$.

Данные этого раздела опубликованы в работе [134].

3.2. Система HfB_2 -SiC-Cr

3.2.1. Характеризация смесей HfB_2 -SiC-Cr, используемых для получения керамики

В качестве исходных компонентов были использованы те же порошки металлического хрома и карбида кремния, как и в случае порошковых смесей ZrB_2 -SiC-Cr. Порошковые смеси HfB_2 -SiC-Cr (табл. 4) подвергались аналогичным процедурам механической обработки, как и смеси ZrB_2 -SiC-Cr. В данном разделе представлены результаты по исследованию порошковых смесей HfB_2 -SiC-Cr до и после механической обработки с точки зрения морфологии, элементного и фазового анализа, а также гранулометрического анализа.

Агрегаты частиц порошка диборида гафния имеют значительно больший размер (примерно 300 мкм), чем агрегаты диборида циркония (рис. 35). Они обладают неправильной формой. Размер частиц диборида гафния в агрегатах составляет 0,5 - 7 мкм.

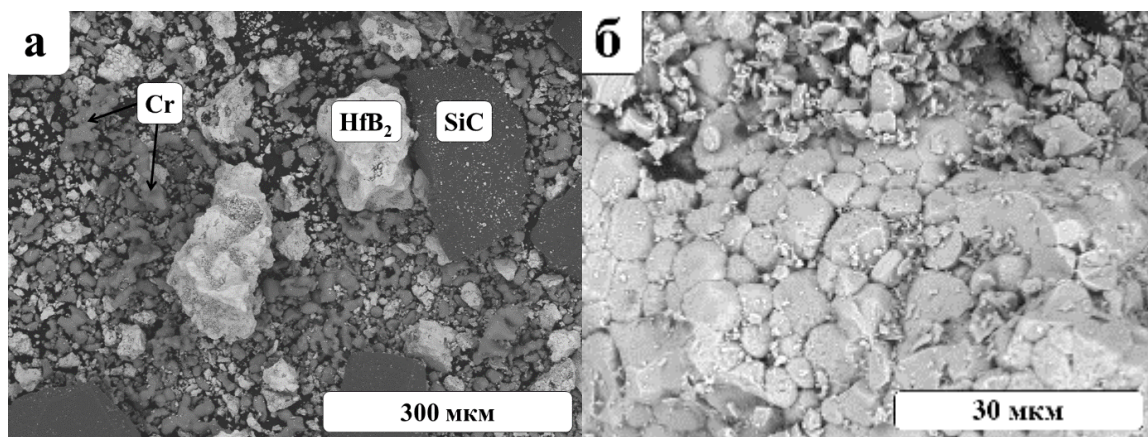


Рисунок 35. СЭМ снимки исходной смеси HS200Cr: а – общий вид, б – агрегат частиц HfB₂.

На рисунке 36 представлены СЭМ снимки смесей после МО в мельнице АГО-2 с ускорением мелющих тел 40 g и временем обработки 6 минут. Видно, что некоторые частицы имеют неправильную форму, что, вероятно, связано с хрупким механизмом разрушения частиц HfB₂ и SiC. Присутствуют агрегаты частиц, состоящие из мелких светлых и темных частиц 1-2 мкм и серой фазы, окружающей их (рис. 36 б). Согласно данным ЭДС анализа, агрегаты состоят из частиц хрома, карбида кремния и диборида гафния. Можно предположить, что под действием механических нагрузок значительно более твердые частицы карбида кремния и диборида гафния (микротвердость по Виккерсу HfB₂ 21-28 ГПа [8]) внедрялись в более мягкие частицы хрома (микротвердость по Виккерсу 1ГПа).

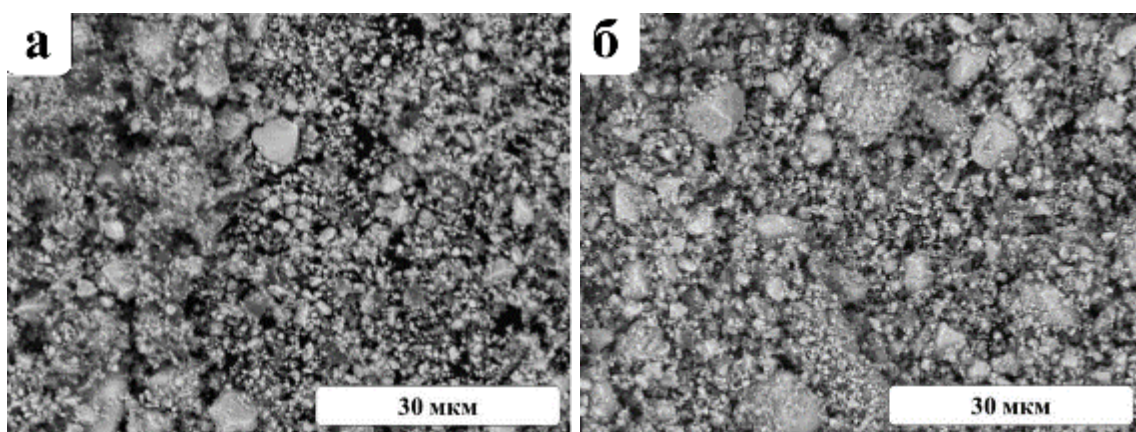


Рисунок 36. СЭМ снимки механически обработанных порошков: а – смесь HS0Cr, б – смесь HS200Cr.

Согласно элементному микроанализу, в составе смесей HfB₂-SiC-Cr после механической обработки обнаружены незначительные 0 – 2 % по массе примеси железа (табл. 6).

Таблица 6. Элементный состав механически обработанных смесей HfB₂-SiC-Cr по данным ЭДС.

Исходные смеси	Состав механически обработанных смесей, % (масс)			
	Hf	Si	Cr	Fe
HS0Cr	92,0-93,3	5,2-5,6	0	1,1-2,0
HS50Cr	87,8-89,7	4,9-5,8	4,7-5,1	0,7-1,3
HS100Cr	84,0-85,3	5,0-5,3	9,5-9,7	0,1-1
HS150Cr	79,1-80,5	4,5-5,1	13,8-14,5	1,4-2,0
HS200Cr	76,4-77,1	4,7-5,0	17,5-18,1	0-0,6

Результаты гранулометрического анализа (ГА) исходных порошков и смесей с хромом (HS200Cr) представлены на рисунке 37. Согласно ГА, D₅₀ составил 4,0 и 7,5 мкм, а D₉₀ 18,7 и 32,1 мкм для HS0Cr и HS200Cr, соответственно.

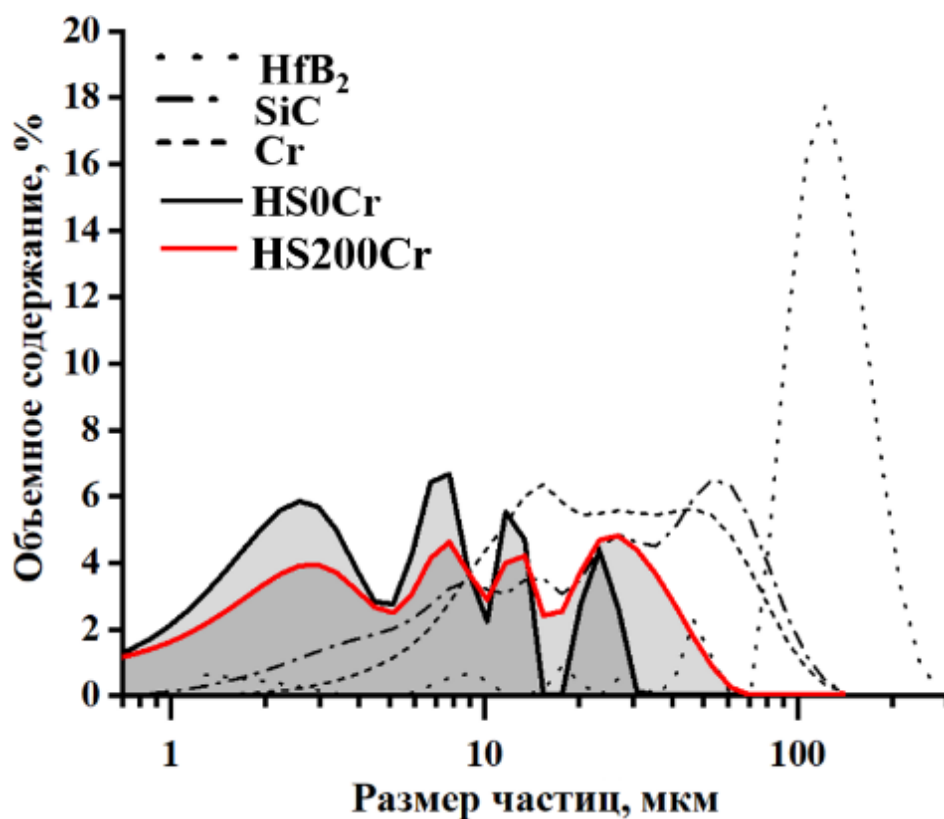


Рисунок 37. Гранулометрическое распределение частиц в механически обработанных смесях HS0Cr, HS200Cr.

Фазовый состав механически обработанных смесей

По данным РФА, фазовый состав смесей после механической обработки не изменился (рис. 38). Рефлексы железа в смесях HS0Cr не наблюдаются. Еще раз отметим, что в смесях, содержащих хром, определить содержание железа или твердых растворов железа в хrome методом РФА затруднительно из-за уширенных рефлексов хрома после механической деформации и изоморфности структур хрома и железа [135].

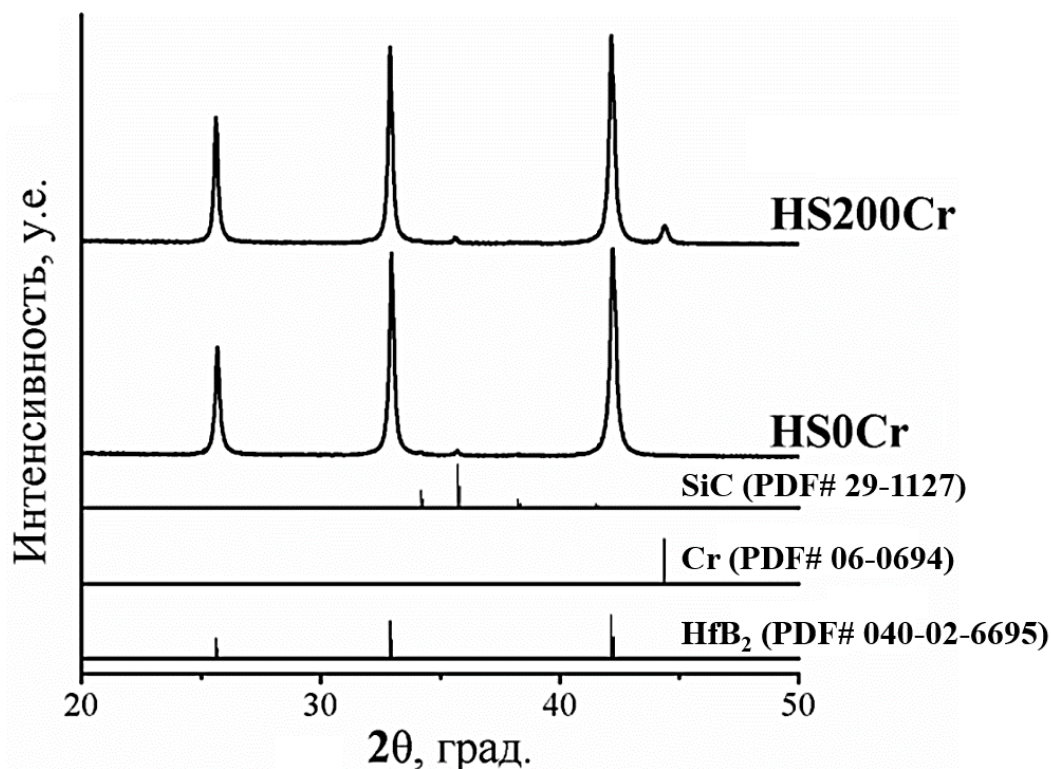


Рисунок 38. Порошковые рентгенограммы смесей HS0Cr и HS200Cr после МО.

Таким образом, смеси $\text{HfB}_2\text{-SiC-Cr}$ после МО обладают довольно однородным распределением компонентов смеси. Присутствие агрегатов, состоящих из частиц хрома и карбида кремния, позволяет предположить формирование контакта «твердое-твердое» между хромом и карбидом кремния, которые при дальнейшей термообработке могут формировать первоначальную жидкую фазу Cr-Si-C.

Исходя из анализа механически обработанных смесей $\text{MB}_2\text{-SiC-Cr}$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$), следует, что исходные состояния смесей, такие как объемное соотношение компонентов, наличие примесей, распределение частиц по размеру и наличие агрегатов, являются схожими.

3.2.2. Поведение системы $\text{HfB}_2\text{-SiC-Cr}$ при термообработке

После МО компактированные одноосным прессованием смеси $\text{HfB}_2\text{-SiC-Cr}$ были подвергнуты термообработке при 1600°C в течение двух часов. Ниже

представлены результаты исследования термообработанных смесей $\text{HfB}_2\text{-SiC-Cr}$ с различным содержанием хрома (обозначения, как в Таблице 4; Экспериментальная часть 2.2.1.) [136].

Морфология и элементный состав $\text{HfB}_2\text{-SiC-Cr}$ керамики, полученной при 1600°C

Анализ СЭМ снимков поверхности спеченных образцов (рис. 39) показывает, что термообработка при 1600°C приводит к значительному росту размера частиц и их спеканию. Так, размеры частиц, в образцах, не содержащих хром, достигают 10 мкм, а размер поверхностных пор составляет 3 - 8 мкм (рис. 39 а). При этом, на микрофотографиях видно, что поверхность образцов с максимальным содержанием хрома (рис. 39 б) состоит из крупных ограненных светлых частиц, достигающих размеров 10 мкм, серых вытянутых частиц, длиной до 100 мкм и темных частиц неправильной формы. По данным элементного микроанализа, светлая фаза содержит гафний и бор. Серая фаза, присутствующая только в образцах с хромом, содержит преимущественно хром, кремний, углерод, а темная фаза содержит кремний и углерод.

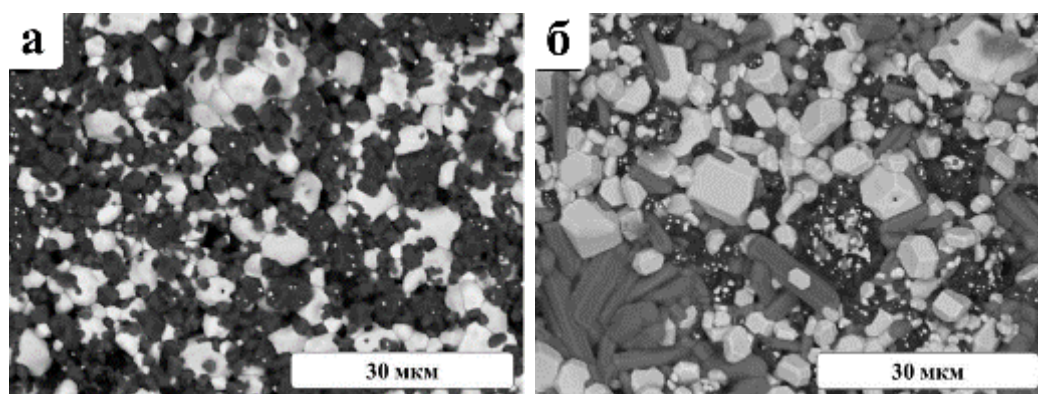


Рисунок 39. СЭМ снимки поверхности образцов HS0Cr (а) и HS200Cr (б) после термообработки при 1600°C .

Микроструктура объема образцов схожа с микроструктурой поверхности: на микрофотографиях образцов, не содержащих хром, (рис. 40 а) наблюдается пористый спеченный каркас из светлых частиц, содержащих гафний, и темных

частиц, содержащих кремний и углерод. Светлые частицы имеют примерно изометрические размеры, наблюдаются перешейки твердофазного спекания между частицами. В образцах, содержащих хром, с увеличением содержания хрома пространство между светлыми и темными частицами заполняется серой фазой (рис. 40 б), содержащей, по данным элементного анализа, Cr, Si, C и B.

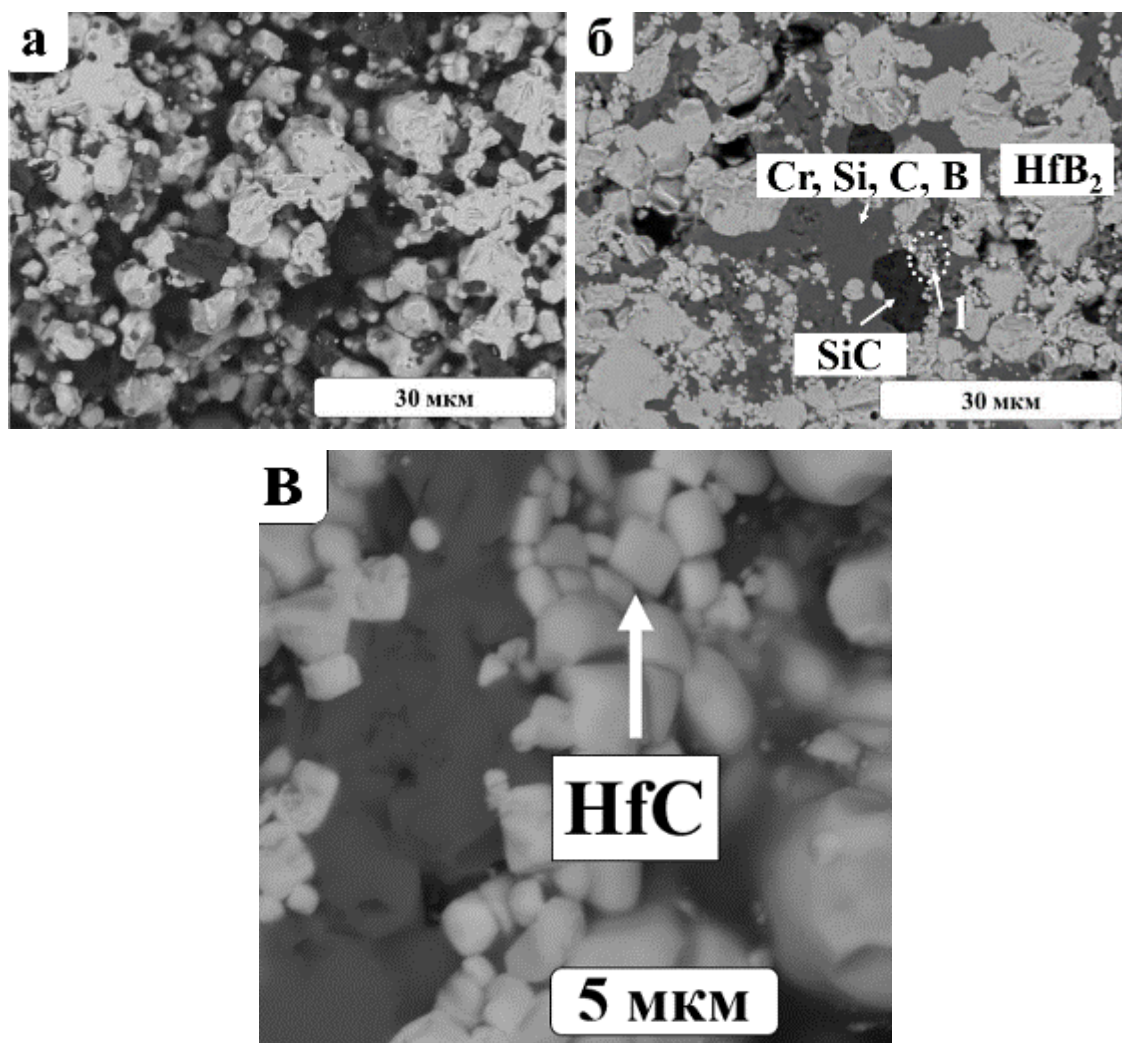


Рисунок 40. СЭМ снимки шлифов образцов HS0Cr (а) и HS200Cr (б) после термообработки при 1600°C; морфология мелких гафнийсодержащих светлых частиц (в).

Гафнийсодержащие частицы имеют правильную форму, их размеры варьируются от 3 мкм до 10 мкм (рис. 40 б (1), в). Россыпь небольших частиц (~3 мкм), вероятно, также является карбидом, как и в случае с системой ZrB₂-SiC-Cr.

Фазовый состав HfB₂-SiC-Cr керамики, полученной при 1600°C

По данным РФА (рис. 41), в системах, не содержащих хром, в процессе термообработки не происходит каких-либо химических или фазовых превращений: состав образцов представлен исходными фазами HfB₂ и α-SiC. При введении в состав смесей добавок хрома происходит ряд химических превращений - на рентгенограммах, наряду с исходными диборидами и карбидом кремния, можно наблюдать рефлексы тугоплавких фаз: карбида гафния HfC, борида хрома CrB и карбосилицида хрома Cr₅Si₃C_x [65; 133]. Таким образом, обе системы MB₂-SiC-Cr (M = Zr, Hf) демонстрируют схожее поведение с точки зрения фазового состава.

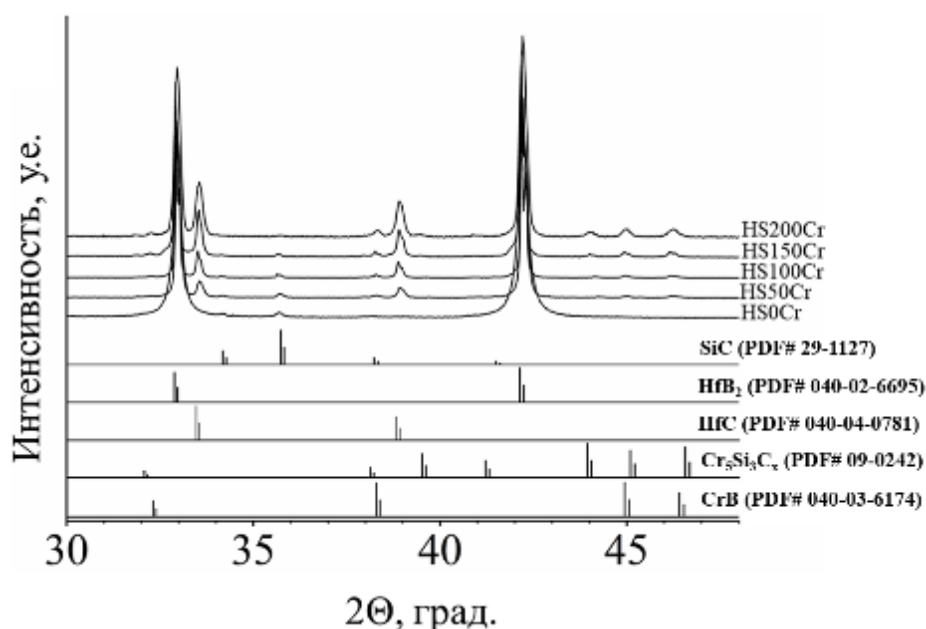


Рисунок 41. РФА порошковых смесей HfB₂-SiC-Cr после термообработки 1600°C.

Плотность HfB₂-SiC-Cr керамики, полученной при 1600°C

По данным измерения размеров и массы образцов, относительная плотность полученной керамики растет пропорционально содержанию хрома в смесях и достигает 91-92% при максимальном содержании хрома (рис. 42), что свидетельствует об эффективности использования хрома в качестве спекающей добавки. Дополнительное увеличение продолжительности или температуры термообработки смесей, вероятно, позволит получить керамику с еще меньшей пористостью.

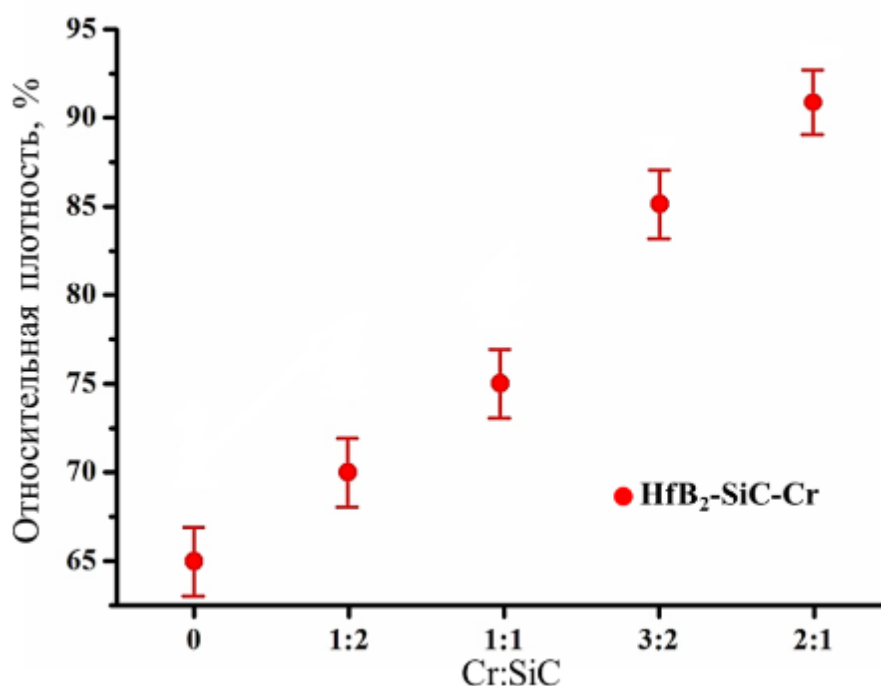


Рисунок 42. Зависимость относительной плотности керамики $\text{HfB}_2\text{-SiC-Cr}$ от мольного соотношения Cr:SiC в смесях, $T = 1600^\circ\text{C}$, время выдержки 2 ч.

3.2.3. Процессы, протекающие при термообработке системы $\text{HfB}_2\text{-SiC-Cr}$

Процессы, происходящие при термообработке образцов с максимальным содержанием хрома, были изучены с помощью метода дифференциального термического анализа до температуры 1600°C (рис. 43). На кривой ДТА при нагревании можно наблюдать эндотермический пик при 1500°C , который, вероятно, связан с образованием жидкой фазы Cr-Si-C . Дальнейшее поведение кривых ДТА до 1600°C , которые не выходят на нулевой уровень, возможно, связано с медленным взаимодействием диборида гафния с жидкой фазой. При охлаждении образцов на кривых ДТА наблюдаются два экзотермических пика кристаллизации, которые частично перекрываются друг с другом. Как и для системы $\text{ZrB}_2\text{-SiC-Cr}$, мы предполагаем, что это обусловлено кристаллизацией жидкости Cr-Si-B-C различного состава по объему материала.

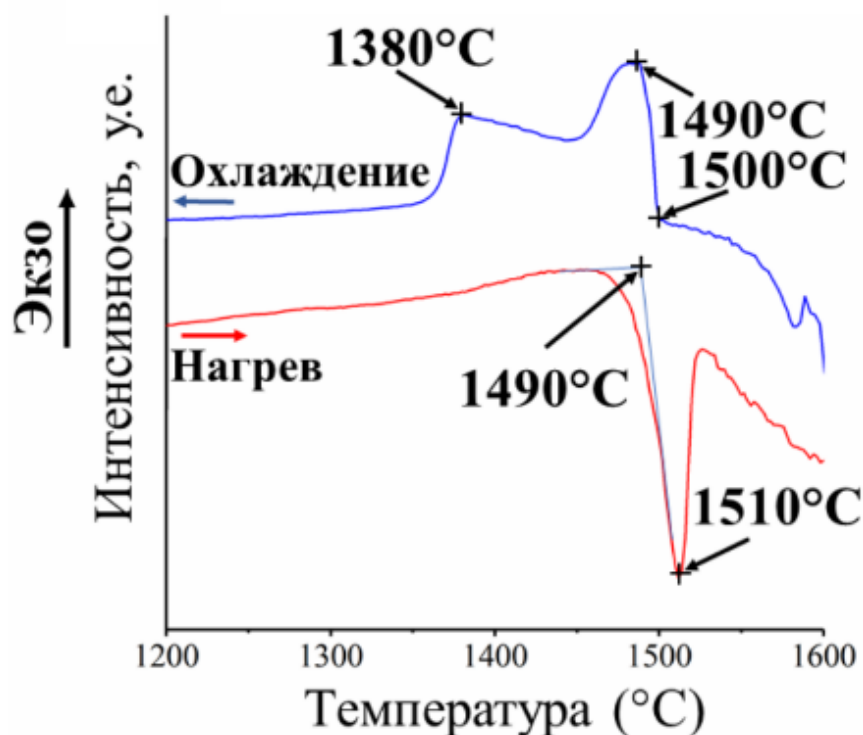


Рисунок 43. Кривые ДТА нагрева и охлаждения образца NS200Cr.

На основе анализа и сопоставления совокупности данных по морфологии, качественному и количественному рентгенофазовому составу, элементному составу, относительной плотности, термическому поведению в широком интервале температур, была предложена следующая схема взаимодействия компонентов в системе HfB₂-SiC-Cr при T= 1600°C:

4. Образование жидкой фазы при температурах выше 1500°C:



5. Взаимодействие диборида циркония с жидкостью:



6. Кристаллизация фаз CrB и Cr₅Si₃C_x в процессе охлаждения:



Расчетное содержание углерода, *x*, в карбосилициде хрома для системы HfB₂-SiC-Cr составляет 0,5. Опираясь на данные [133], температуру плавления Cr₅Si₃C_{0,5} можно оценить как ~1700°C.

Таким образом, обе порошковые смеси MB₂-SiC-Cr (M= Zr, Hf) при нагреве до 1600°C ведут себя схожим образом.

3.3. Выводы по главе 3

- Введение в системы $MB_2\text{-SiC}$ ($M = \text{Zr, Hf}$) хрома способствует значительному увеличению относительной плотности керамики благодаря образованию промежуточной жидкой фазы при термообработке. Плотность керамики с соотношением $\text{Cr:SiC} = 2:1$ составила 91% и 92% от теоретической для систем на основе HfB_2 и ZrB_2 , соответственно.

- При термообработке при 1600°C смесей $MB_2\text{-SiC}$ ($M = \text{Zr, Hf}$), не содержащих хром, не происходит химических или фазовых превращений. При термообработке систем, содержащих хром, происходит образование промежуточной жидкой фазы состава Cr-Si-C . Дальнейшее ее взаимодействие с диборидами циркония или гафния приводит к образованию тугоплавкого карбида (ZrC/HfC) и, по-видимому, жидкости Cr-Si-C-B , из которой в дальнейшем кристаллизуются фазы CrB и $\text{Cr}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ ($x = 0,5 - 1,1$).

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СИСТЕМЕ Ir-W₂B

4.1. Характеризация используемых порошков W₂B и Ir

Морфология порошков представлена на рисунке 44. Так, согласно данным сканирующей микроскопии, порошок W₂B состоит из изометрических частиц размером до 50 мкм, в то время как порошок иридия состоит из двух типов агрегатов: губчатых, имеющих размеры до 80 мкм, и более плотных, имеющих размер до 50 мкм.

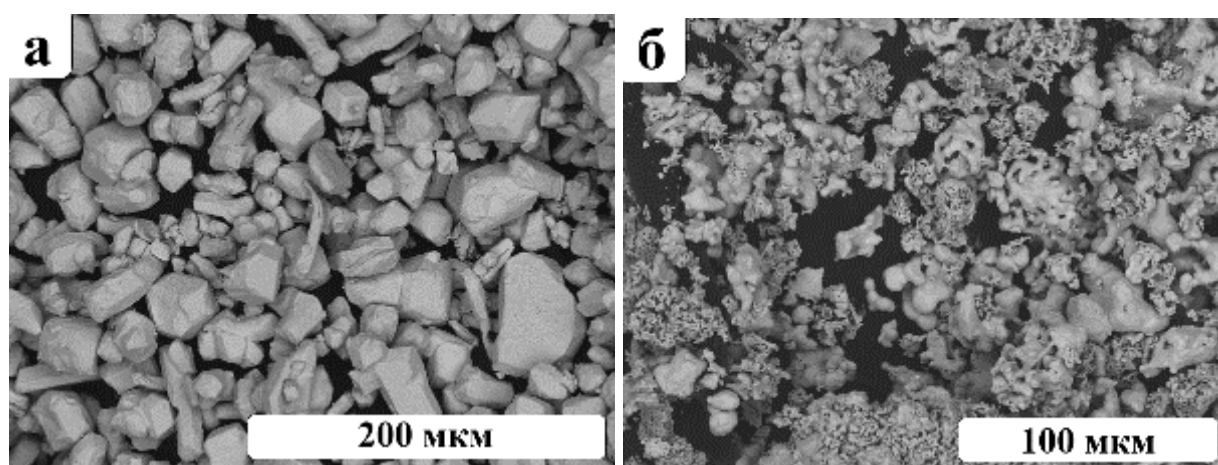


Рисунок 44. СЭМ снимки исходных порошков: а – W₂B, б – Ir.

После механической обработки порошков в планетарной мельнице Retsch PM100 с мелющими телами и внутреннего стакана из карбида вольфрама, порошок W₂B состоит из субмикронных частиц и частиц, размером до 3 мкм (рис. 45 а). Частицы иридия после механической обработки имеют пластинчатую форму. Пластинки могут достигать 30 мкм, толщина пластинок составляет менее 1 мкм (рис. 45 б). Это связано, по-видимому, с тем, что при механических нагрузках в мельнице иридий подвергается процессу пластической деформации.

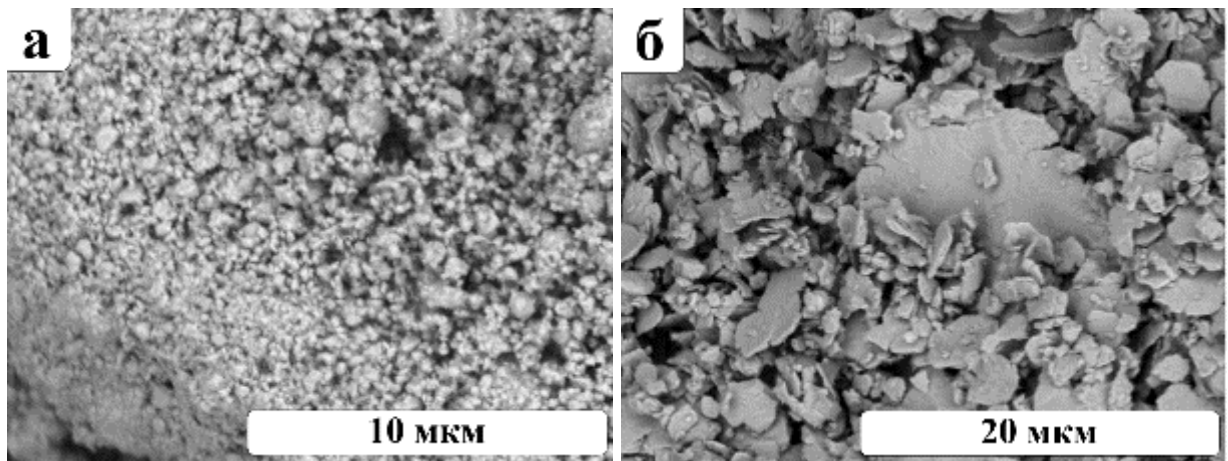


Рисунок 45. СЭМ снимки механически обработанных порошков: а - W_2B , б - Ir.

Распределение частиц по размеру после механической обработки

По данным ГА (рис. 46), значение D_{50} и D_{90} для иридия, обработанного в мельнице, составило 7,4 и 15 мкм, соответственно, что значительно меньше значений для исходного порошка ($D_{50} = 22$ мкм, $D_{90} = 40$ мкм). Стоит также отметить, что на графике гранулометрического состава для механически обработанного иридия есть небольшой «хвост» с характерными размерами 0,5 – 1,5 мкм, который может также указывать на пластинчатую форму частиц.



Рисунок 46. Гранулометрическое распределение частиц в порошках иридия.

Размер частиц боридов дивольфрама, согласно ГА, составило $D_{30} = 1,1$ мкм, $D_{50} = 1,5$ мкм, $D_{99} = 5,2$ мкм. Таким образом, в смесях Ir-W₂V присутствуют частицы размером порядка 1 мкм и пластинчатые частицы толщиной менее 1 мкм, что должно привести к большому количеству контактов между иридием и W₂V.

Фазовый состав механически обработанных смесей

По данным РФА, фазовый состав порошка иридия после МО не изменился (рис. 47). Согласно результатам РФА, пики, принадлежащие иридию, значительно уширились (рис. 47 (2)), размер областей когерентного рассеяния (ОКР) уменьшился до ~40 нм (~100 нм для исходного порошка), а микронапряжения кристаллической решетки возросли до $\varepsilon = 0,784 \pm 0,006$. Плотность дислокаций для механически обработанного иридия, оцененная по формуле [137]:

$$\rho = 2 \frac{\sqrt[3]{\varepsilon}}{Db}, \quad (9)$$

связывающей плотность дислокаций (ρ) с размером кристаллитов (D), вектором Бюргерса (b) и микроискажениями кристаллической решетки (ε), составила величину $2,33 \cdot 10^{13}$ см⁻². Это значение гораздо выше значения, определенного для исходного иридия.

Таким образом, в процессе измельчения и деформации в частицах иридия накапливаются дефекты, приводящие к микроискажениям кристаллической решетки, увеличивается плотность дислокаций и число оборванных связей на поверхности, уменьшается значение ОКР, увеличивается площадь поверхности.

Значительные механические напряжения, присутствующие в кристаллической решетке иридия, могли бы влиять на процесс взаимодействия при термообработке, но, как показали наши исследования, эти механические напряжения снимаются уже при 800°C (рис. 47 (3)).

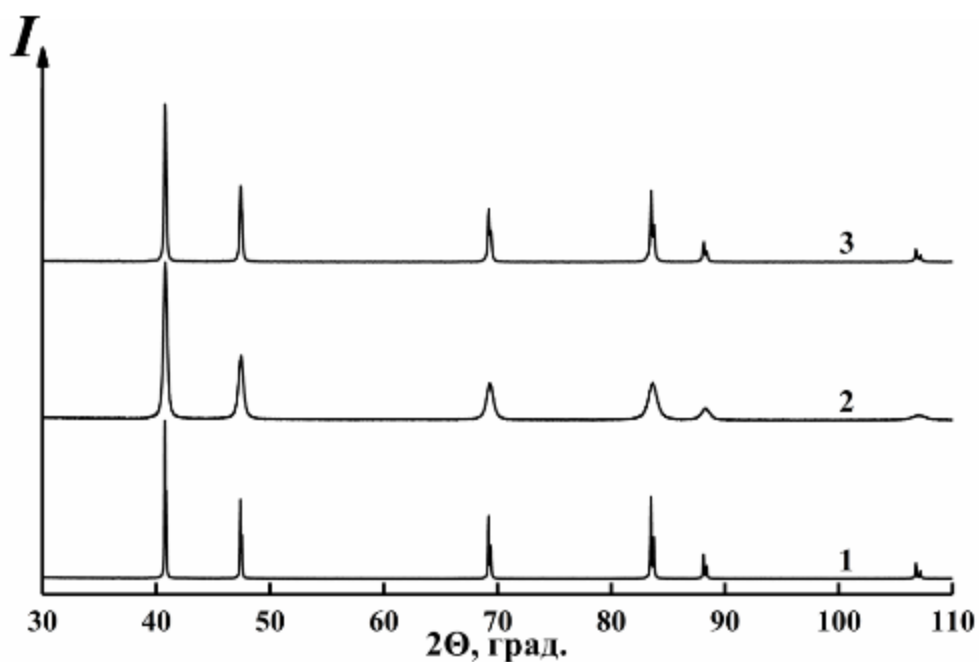


Рисунок 47. Порошковые рентгенограммы иридия: 1 – исходный, 2 – механически обработанный, 3 – прогретый при 800°C.

Согласно данным количественного РФА, исходный W_2V состоит из W_2V – 93%, W_2C – 2%, WB – 5% (рис. 48). С помощью РФА механически обработанного порошка было установлено, что в рентгенограмме присутствует значительная (до 25% масс.) доля непрореагировавшего металлического вольфрама (рис. 48 (2)), который, по-видимому, располагается внутри частиц W_2V . Для получения W_2V состава, близкого к однофазному, был предпринят ряд шагов, включающий керамический синтез W_2V при $T=1900^\circ C$ в течение 1 часа в инертной среде (аргон) путем добавления необходимого количества аморфного бора к измельченному W_2V . Как показал количественный РФА, содержание примесей W_2C и WB в нем не превышает 10% (масс.) (рис. 50 (3)).

Таким образом, в качестве реагентов выступали механически обработанный порошок иридия ($D_{50} = 7,4$ мкм) и субмикронный W_2V ($D_{50} = 1,5$ мкм), содержащий небольшое количество примесей. Сравнительный анализ, проведенный ранее в рамках работы [138], показал, что механическая обработка порошка иридия заметно ускоряет реакции твердофазного взаимодействия иридия с карбидами

тугоплавких металлов, в том числе с WC, прежде всего за счет увеличения удельной поверхности.

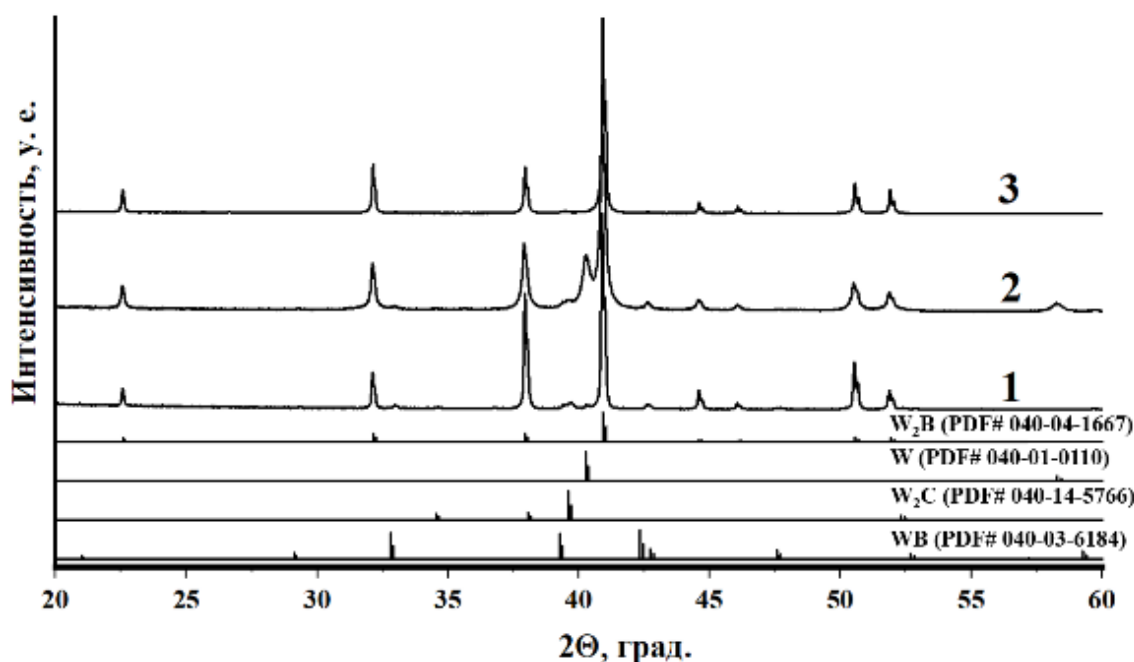


Рисунок 48. РФА порошка W_2B : 1- исходного; 2 – измельченного; 3 - синтезированного из измельченного W_2B путем добавления аморфного бора.

4.2. Поведение системы $W_2B - Ir$ при термообработке

4.2.1. Взаимодействие между иридием и боридом дивольфрама в порошковых смесях

Прошедшие МО порошки W_2B и Ir были смешаны вручную и компактированы путем одноосного прессования смеси W_2B-Ir . Были исследованы два типа смесей с соотношением по металлам Ir:W = 3:1 и 1:1 [139]. Компакты помещали в вакуумную печь, нагревали и выдерживали при заданной температуре 1 ч.

Термообработка смесей в интервале 1000 – 1200°C (твердофазное взаимодействие)

Согласно данным фазовых диаграмм в бинарных системах Ir-B, W-B и Ir-W, самая низкотемпературная эвтектика в системе Ir-B формируется при температуре 1248°C [60]. Таким образом, в смесях W_2B-Ir при $T=1200^\circ C$ и ниже протекают

твердофазные реакции. По данным СЭМ, морфология частиц в смесях иридия с боридом дивольфрама (1:1 и 3:1), нагретых при $T = 1000$ и 1100°C , не претерпевает каких-либо заметных изменений (рис. 49).

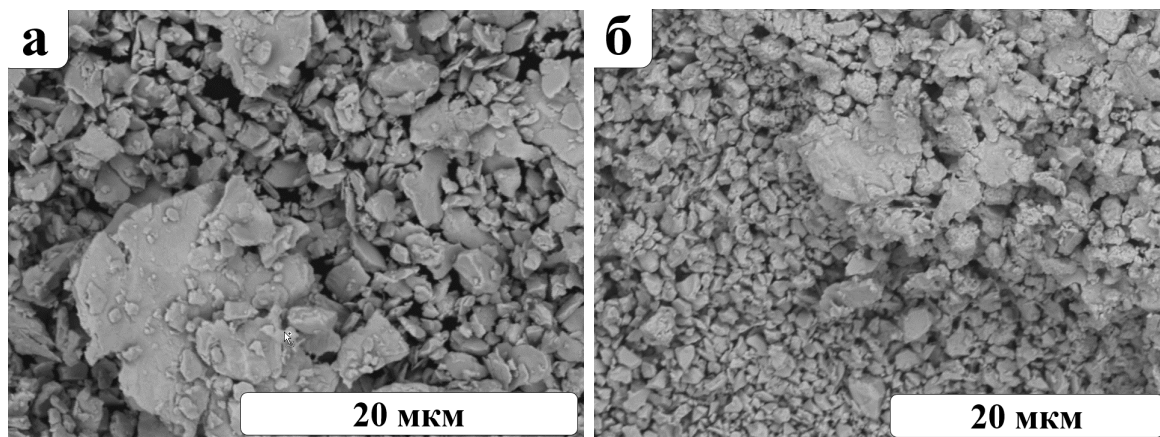


Рисунок 49. Морфология смесей Ir:W₂B 1:1 (а) и 3:1 (б), термообработанных при 1100°C .

Однако при температуре 1200°C морфология частиц в смесях меняется: наблюдаются частицы неправильной формы, спекшиеся между собой (рис. 50). Для образцов характерны мостики спекания между частицами, что может говорить о твердофазном взаимодействии [82].

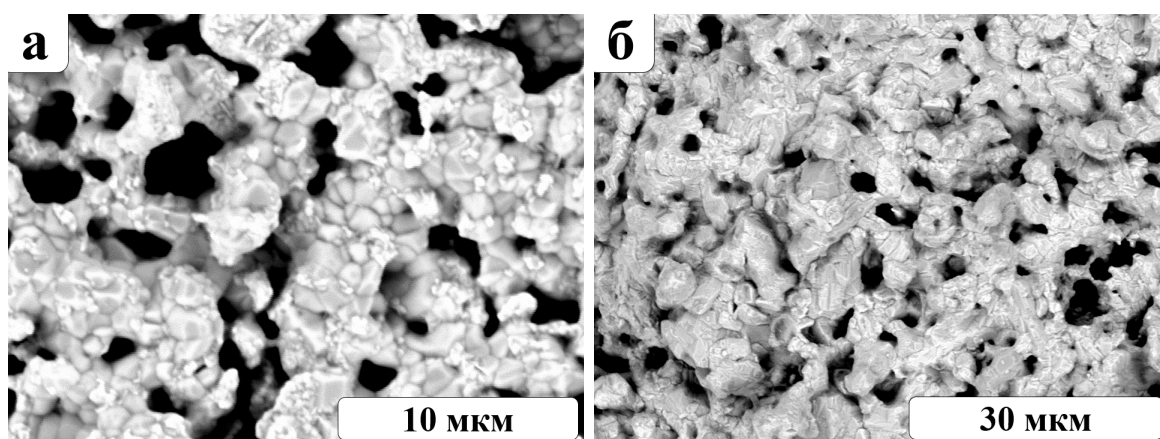


Рисунок 50. Морфология смесей Ir:W₂B 1:1 (а) и 3:1 (б), прогретых при 1200°C .

Согласно данным РФА смесей иридия с боридом дивольфрама 1:1 и 3:1, прогретых при температуре 1000°C , в рентгенограммах отсутствуют рефлексы других фаз, наблюдаются только исходные фазы (рис. 51). Первым признаком

реакции между W_2B и Ir служит появление в рентгенограммах продуктов, полученных при $1100^\circ C$, пиков, принадлежащих бориду иридия, $IrB_{1,1}$, а также интерметаллиду W_xIr_{1-x} . Состав интерметаллической фазы был рассчитан как $W_{0,23}Ir_{0,77}$ в соответствии с правилом Вегарда. Для расчета использованы данные Тылкиной и др. [31; 81], а также Рауб и др. [31; 81]. Образование наблюдаемых продуктов, вероятно, происходило по реакции (10):



Установлено, что фазовый состав продуктов, полученных при $1200^\circ C$ в смесях 1:1, также представлен WB и W_xIr_{1-x} .

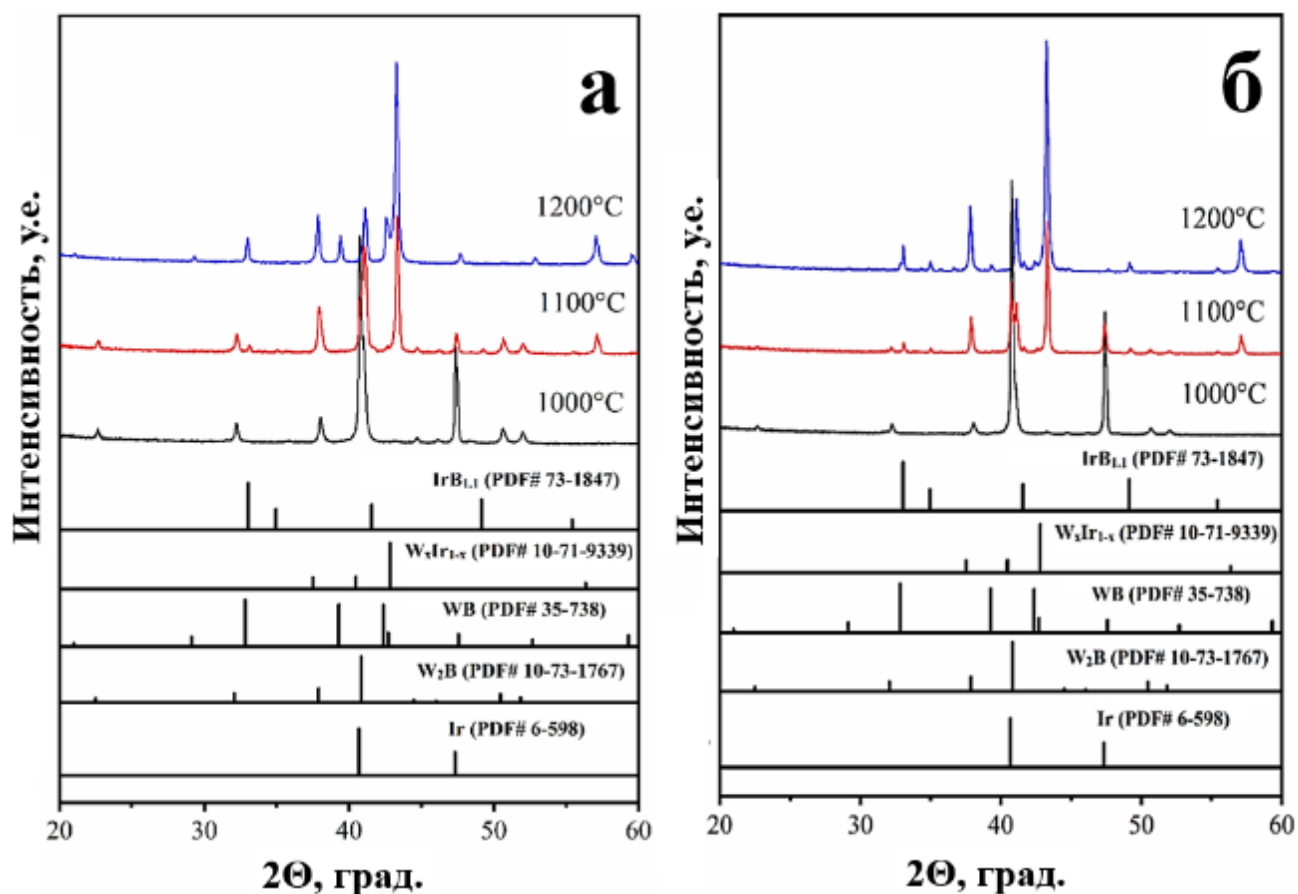
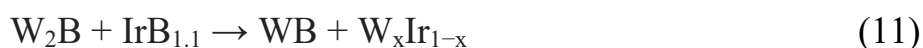


Рисунок 51. Рентгенограммы смесей $Ir-W_2B$, нагретых при $1000 - 1200^\circ C$: а – 1:1, б – 3:1.

Количественный рентгенофазовый анализ показал, что содержание WB фазы составляет 27% (масс.) (при $T=1200^\circ C$), что значительно выше, чем в исходном реагенте. Дополнительное количество фазы WB могло образоваться в результате

реакции между иридием и фазой W_2B . Пики фазы WB заметно смещены в сторону бóльших углов. Это сопровождается увеличением объема элементарной ячейки WB от $162,4 \text{ \AA}^3$ до $163,4 \text{ \AA}^3$. Принимая во внимание зависимость объема элементарной ячейки от состава для WB_{1-x} [140], было установлено, что состав фазы WB_{1-x} меняется от $WB_{0,96}$ до $WB_{0,98}$. Фаза W_xIr_{1-x} (~73 масс. %) образовалась в результате реакции (10) между иридием и боридом вольфрама при 1200°C . Отметим, что твердый раствор W_xIr_{1-x} имеет очень широкую область гомогенности, а именно, $x = 0,25-0,5$.

Поведение смеси 3:1 отличается от поведения смеси 1:1. После термообработки при 1200°C в рентгенограмме продукта наблюдаются пики, принадлежащие не только $W_{0,25}Ir_{0,75}$ и WB , но и $IrB_{1,1}$ (рис. 51 б). Образование вышеуказанных продуктов можно отнести к реакции (11):



Термообработка смесей 1:1 в интервале температур 1300 – 1600°C

По данным РФА, в продуктах, полученных в интервале температур 1300–1600°C, присутствуют только фазы WB и W_xIr_{1-x} (рис. 52а). На рентгенограмме продукта, образовавшегося при 1300°C , обнаружены широкие асимметричные пики со сложным контуром. Эти пики достаточно хорошо описываются тремя компонентами, соответствующими составам $W_{0,25}Ir_{0,75}$, $W_{0,5}Ir_{0,5}$ и $W_{0,33}Ir_{0,67}$. Последний преобладает по данным количественного РФА (рис. 52 б). Согласно данным, приведенным в [139], упорядоченные фазы $W_{0,25}Ir_{0,75}$ (WIr_3) и $W_{0,5}Ir_{0,5}$ (WIr) имеют типы кристаллической структуры $MgCd_3$ и $AuCd$, соответственно. Пики РФА интерметаллидов $W_{0,25}Ir_{0,75}$ и $W_{0,5}Ir_{0,5}$ исчезают при повышении температуры (1400°C и выше). Этот результат не удивителен, так как фаза $W_{0,33}Ir_{0,67}$ является термодинамически наиболее стабильной [80]. С повышением температуры состав WB_x приближается к $WB_{0,96}$; кроме того, область когерентного рассеяния постепенно увеличивается, что может свидетельствовать в пользу роста зерен WB . Результаты

количественного РФА представлены на рисунке 52 б. Видно, что отношение W_xIr_{1-x} : WB почти постоянно в интервале температур 1300–1600°C.

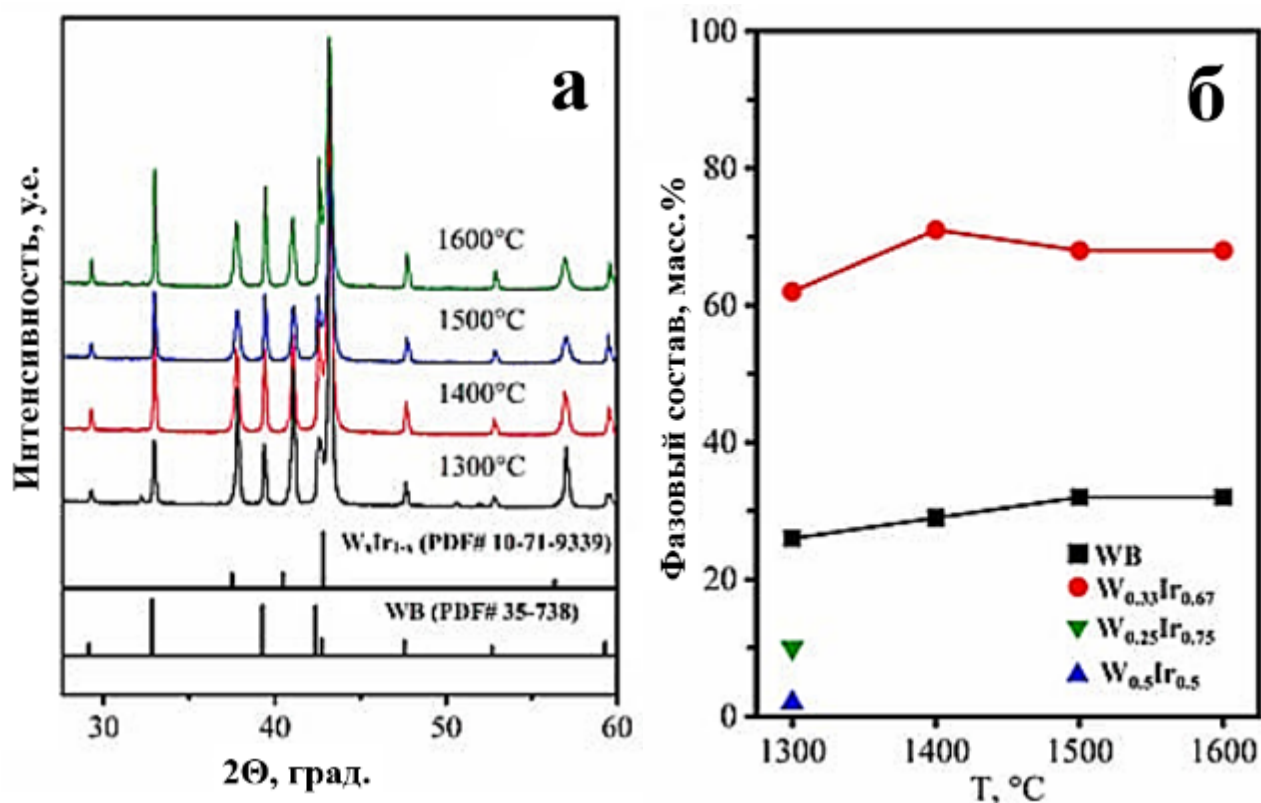


Рисунок 52. Рентгенограммы (а) и фазовый состав продуктов (б), полученных при разных температурах.

Для более детального исследования продуктов был проведен СЭМ/ЭДС анализ, в том числе при низком ускоряющем напряжении (6 кВ). К сожалению, было невозможно подготовить срез образца, прошедшего термообработку при 1300°C, для изучения его микроструктуры, поскольку образец характеризовался высокой пористостью, приводящей к выкрашиванию частиц во время подготовки образца. На рис. 53 приведены типичные СЭМ-изображения поперечного сечения продуктов, полученных при температурах выше 1300°C. Анализ СЭМ/ЭДС показал, что контрастность зерен различается, что может указывать на присутствие частиц с различным элементным составом.

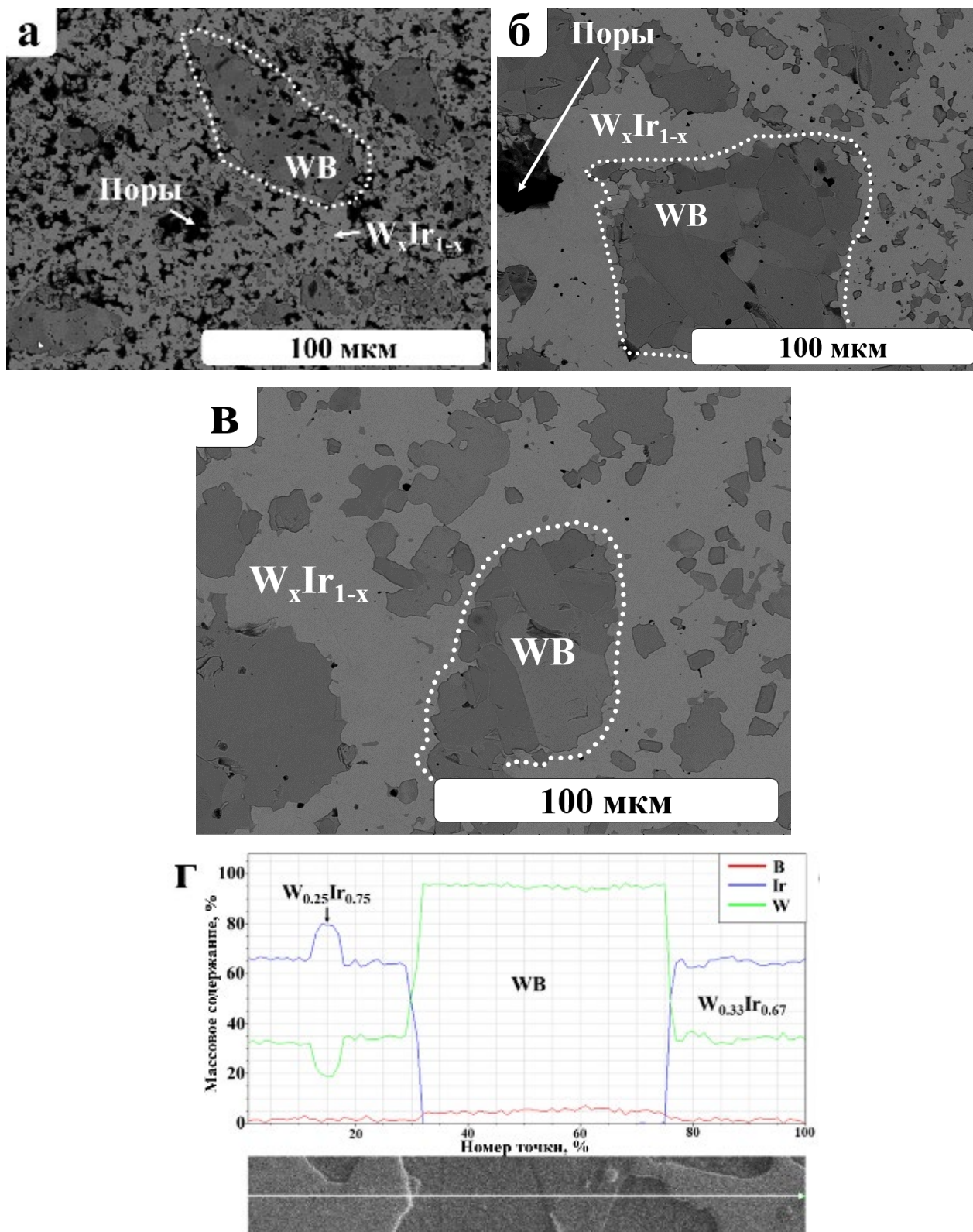


Рисунок 53. СЭМ снимки поперечных сечений смесей 1:1, нагретых при разных температурах: а — 1400°C; (б) 1500°C; (в) 1600°C (г) – данные ЭДС анализа (ускоряющее напряжение 6 кэВ) поперечного сечения продукта, полученного при 1600°C.

По данным ЭДС анализа, темно-серые зерна принадлежат WB фазе. Линейный размер агрегатов WB, определенный с помощью программы ImageJ [141], составляет 2–7 мкм ($T = 1400^\circ\text{C}$), 5–17 мкм ($T = 1500^\circ\text{C}$) и 6–20 мкм ($T = 1600^\circ\text{C}$). С повышением температуры размер агрегатов WB увеличивался (70 мкм, 100 мкм и 110 мкм для 1400°C , 1500°C и 1600°C , соответственно). Заметный контраст между частицами WB можно объяснить некоторым отклонением в составе и/или образованием твердого раствора WB_x . Агрегаты WB окружены светло-серой фазой интерметаллида $\text{W}_x\text{Ir}_{1-x}$, которая состоит из $\text{W}_{0,33}\text{Ir}_{0,67}$ (преимущественно) и $\text{W}_{0,25}\text{Ir}_{0,75}$ (рис. 53 г). Пористость уменьшается с повышением температуры. В целом, микроструктура продуктов, спеченных при 1500 и 1600°C , практически не меняется. Фазовые составы продуктов, полученных для при 1500 и 1600°C , также совпадают.

Термообработка смесей 3:1 в интервале температур 1300 – 1600°C

Результаты качественного рентгенофазового анализа смесей 3:1, прогретых при различных температурах, показали, что продуктами взаимодействия являются фазы $\text{W}_x\text{Ir}_{1-x}$ ($x \approx 0,25$), $\text{IrB}_{1,1}$, WB и $\text{W}_2\text{Ir}_3\text{B}_{6-x}$ (рис. 54 а). Наличие в продукте фазы $\text{IrB}_{1,1}$ свидетельствует о протекании реакций с участием жидкостей в интервале температур $1300\text{--}1600^\circ\text{C}$. Другой интересной особенностью является появление рефлексов, принадлежащих тройной боридной фазе $\text{W}_2\text{Ir}_3\text{B}_{6-x}$. Согласно фазовой диаграмме системы W–Ir–B, обнаруженный $\text{W}_2\text{Ir}_3\text{B}_{6-x}$ представляет собой тройной борид. Наконец, наиболее важным наблюдением является наличие серии рефлексов, которые нельзя отнести к какой-либо известной бинарной или тройной фазе системы W–Ir–B (рис. 54 б). Эти пики перечислены ниже в таблице 7.

Таблица 7. Список неиндентифицируемых рефлексов.

2Θ	23,11	30,64	33,6	37,56	40,52	42,1	52,2	54,5
D, Å	3,84	2,91	2,66	2,392	2,22	2,145	1,751	1,677

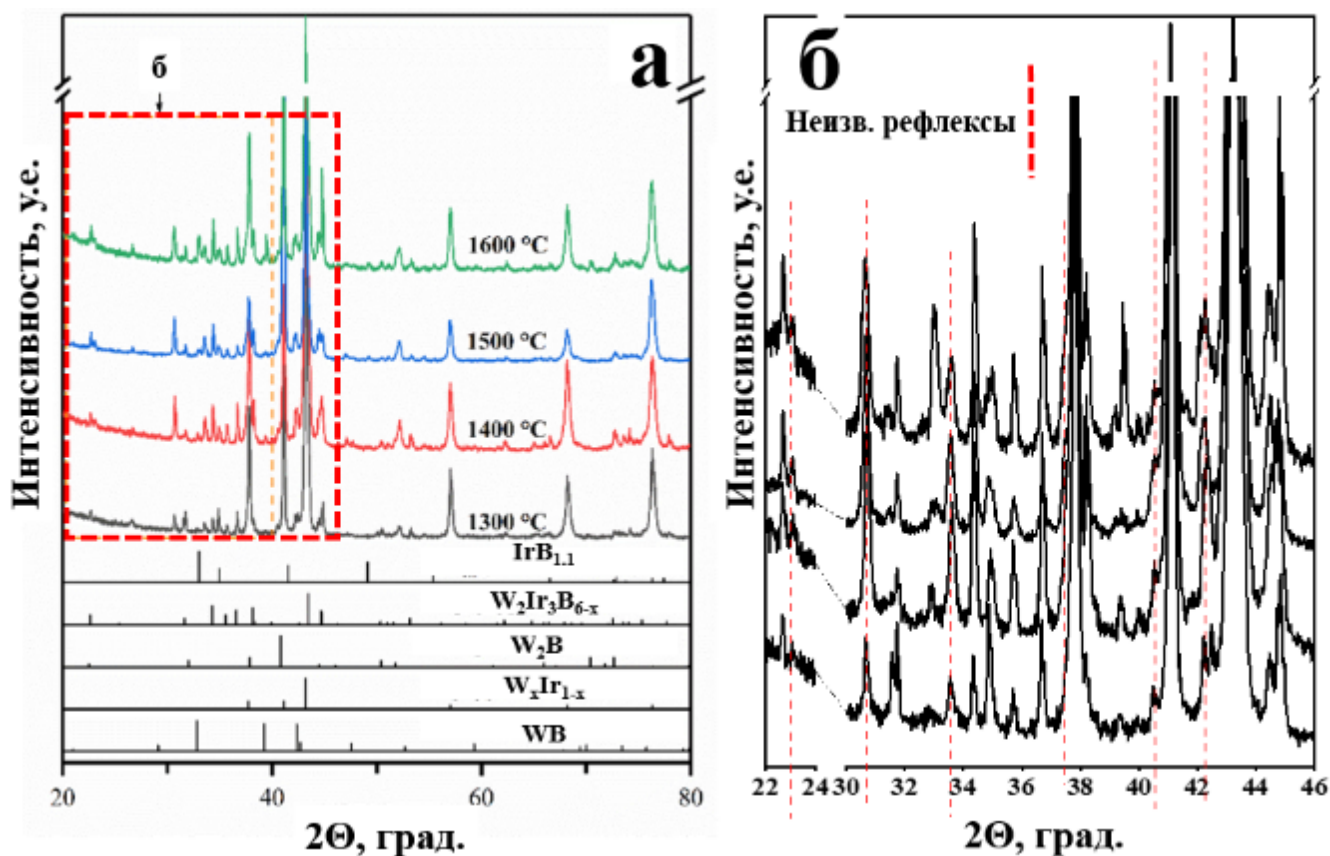


Рисунок 54. Рентгенограммы смесей Ir:W₂B = 3:1, нагретых в интервале температур 1300–1600 °С (а). Вставка (б): рефлексы неизвестной фазы (фаз).

Результаты СЭМ/ЭДС (режим обратно рассеянных электронов, ускоряющее напряжение 20 кВ) анализа двух типичных поперечных сечений продуктов, полученных в смесях 3:1, показаны на рис. 55 (а, б). Можно наблюдать несколько типов областей, различающихся по контрасту, которые указывают на разный элементный состав. Темно-серые области относятся к IrB_{1.1}. Для спектров ЭДС, полученных от светло-серых и средне-серых областей, были рассчитаны атомные отношения W/Ir. Удивительным оказалось то, что как для светло-серых, так и для средне-серых больших областей, четко различающихся по контрасту, отношение W:Ir было почти одинаковым и близким к 0,27–0,28:0,73–0,72. Это может означать, что различающийся контраст этих областях обусловлен присутствием третьего элемента, например, бора. Действительно, в спектре ЭДС, снятом из средне-серой области при ускоряющем напряжении 20 кВ наблюдается едва заметное плечо с максимумом в области ~180–200 эВ (рис. 55 в). Можно отметить, что максимум

совпадает с К-переходом В (183 эВ) [130; 131] и перекрывается с N-переходами W (208, 212,2, 222,1, 229,5 эВ) и Ir (234,8, 247 эВ) [132]. В таких случаях для определения элементного состава обычно используют M-переходы W (1774 эВ) и Ir (1977 эВ). Как видно из рисунка 55 (г), в спектре ЭДС светло-серой области отсутствует данное «плечо» в области 180-200 эВ. Это может свидетельствовать о том, что эта область не содержит бор.

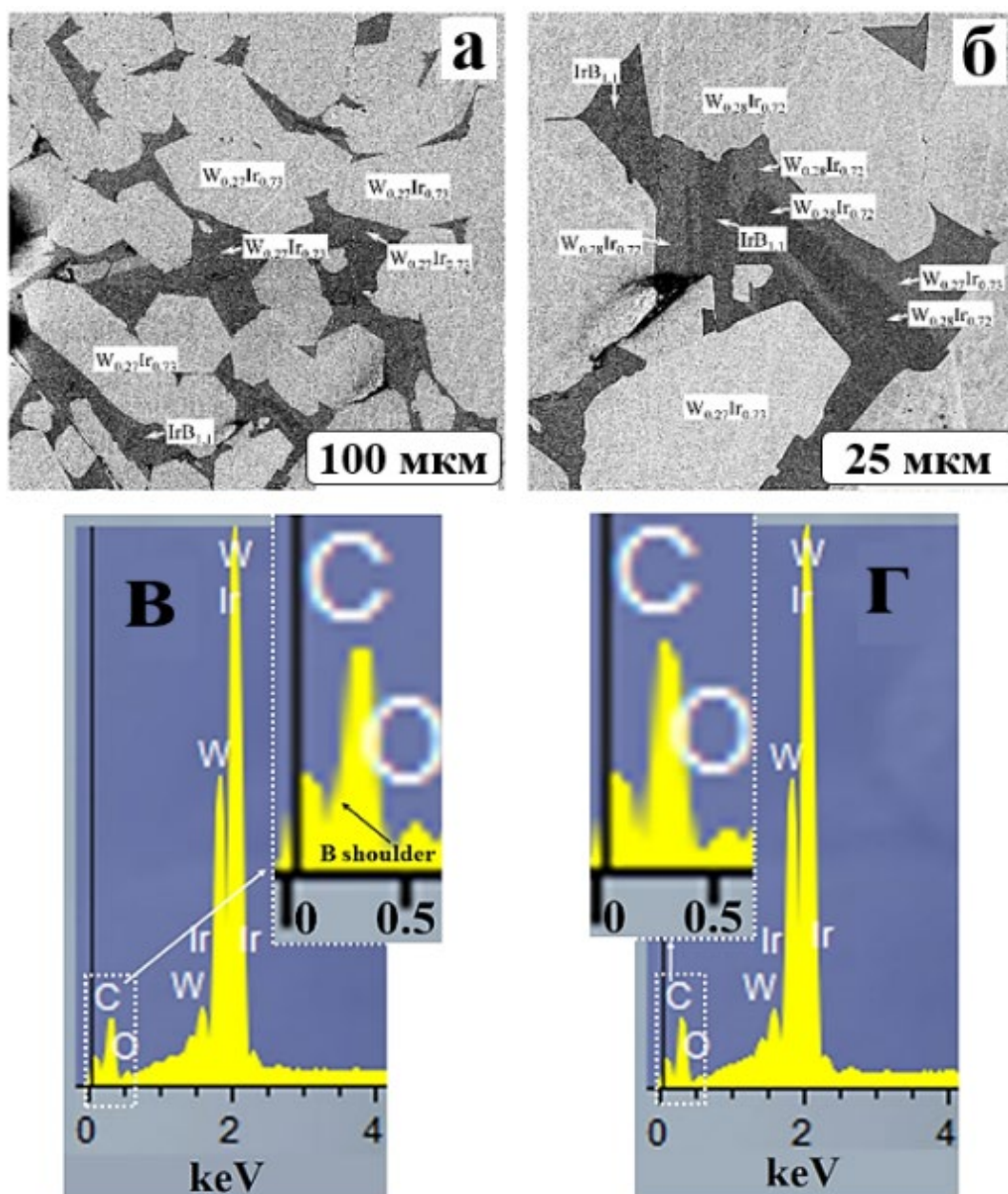


Рисунок 55. Типичные СЭМ/ЭДС изображения двух поперечных сечений продуктов, полученных в смесях 3:1 (а, б). Спектры ЭДС: (в) – средне-серая область, принадлежащая борсодержащей фазе; (г) – светло-серая область, принадлежащая фазе, не содержащей бор.

Анализ ЭДС, проведенный при ускоряющем напряжении 6 кВ, позволил более полно определить элементный состав, включая бор (рис. 56). Элементное картирование случайных зерен показывает, что они состоят из разных по составу фаз. Наряду с интерметаллической фазой $W_{0,25}Ir_{0,75}$, обнаружена еще одна интерметаллическая фаза W_xIr_{1-x} ($x \approx 0,33$). Однако ее присутствие обнаруживается крайне редко. Кроме того, были обнаружены также фазы WB и $IrB_{1,1}$. Наиболее интересным фактом является наличие двух типов средне-серых областей, одновременно содержащих вольфрам, иридий и бор в разных соотношениях. Одна из таких тройных фаз имеет состав $W_2Ir_3B_{6-x}$, где $x = 0,35-0,87$; другая имеет статистический состав $W_{2,2\pm 0}Ir_5B_{2,3\pm 0,2}$ (рис. 57 д). Спектры ЭДС тройного борида $W_2Ir_5B_2$ и интерметаллида WIr_3 показаны на рисунке 57 (а, б).

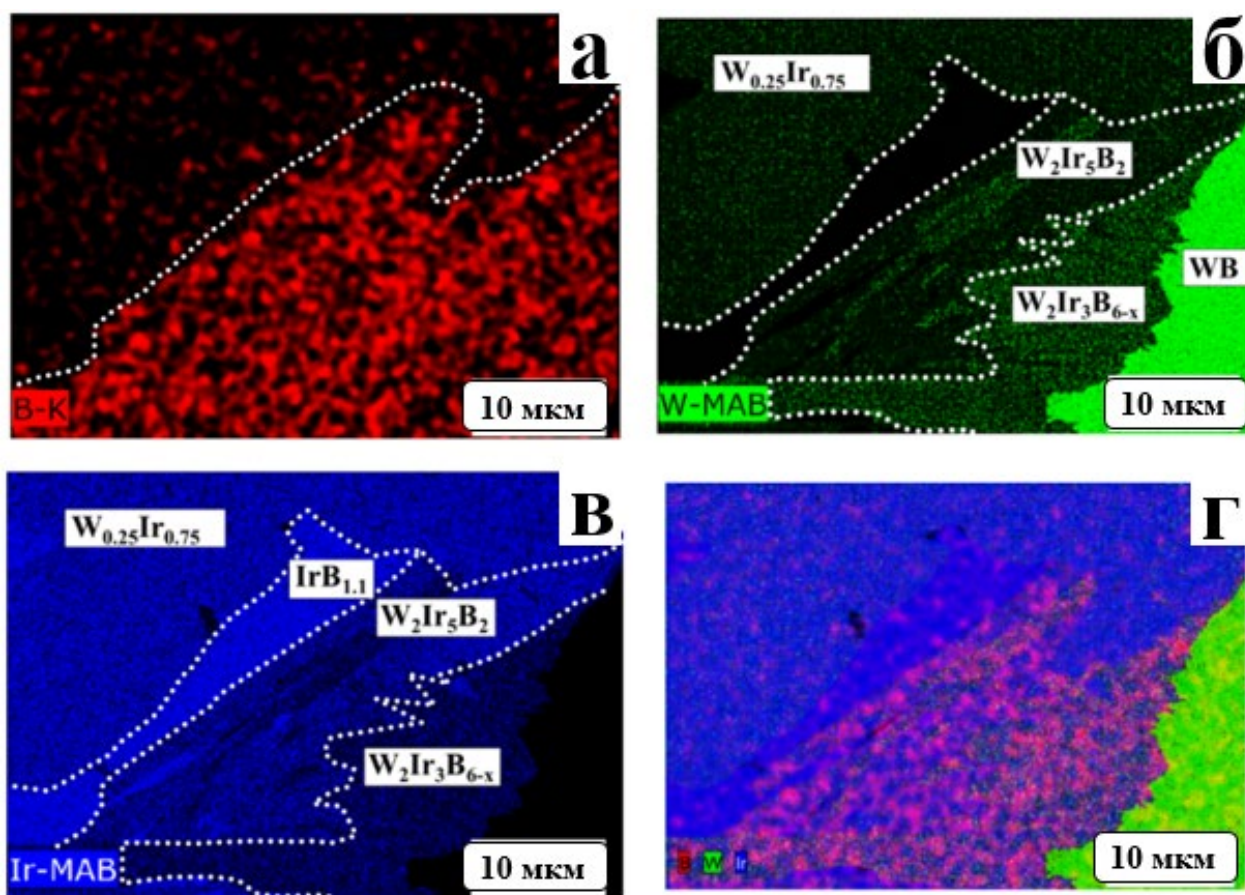


Рисунок 56. Элементное картирование (а - в): В, Ir и W окрашены в красный, синий и зеленый цвета соответственно; мульти-элементное картирование (г).

Стоит отметить, что о существовании тройного соединения $W_2Ir_5B_2$ ранее не сообщалось. Все экспериментальные данные ЭДС-анализа новой тройной фазы в настоящем исследовании были обработаны как зависимость отношения $B/(W + Ir)$ от отношения $Ir/(W + Ir)$ (рис. 58). Следует иметь в виду, что каждая обнаруженная тройная фаза незначительно различается по содержанию тяжелых металлов, но может существенно различаться по содержанию бора. Таким образом, с учетом данных ЭДС и РФА, фазу $W_2Ir_5B_2$ можно рассматривать как новый тройной борид в системе W-Ir-B.

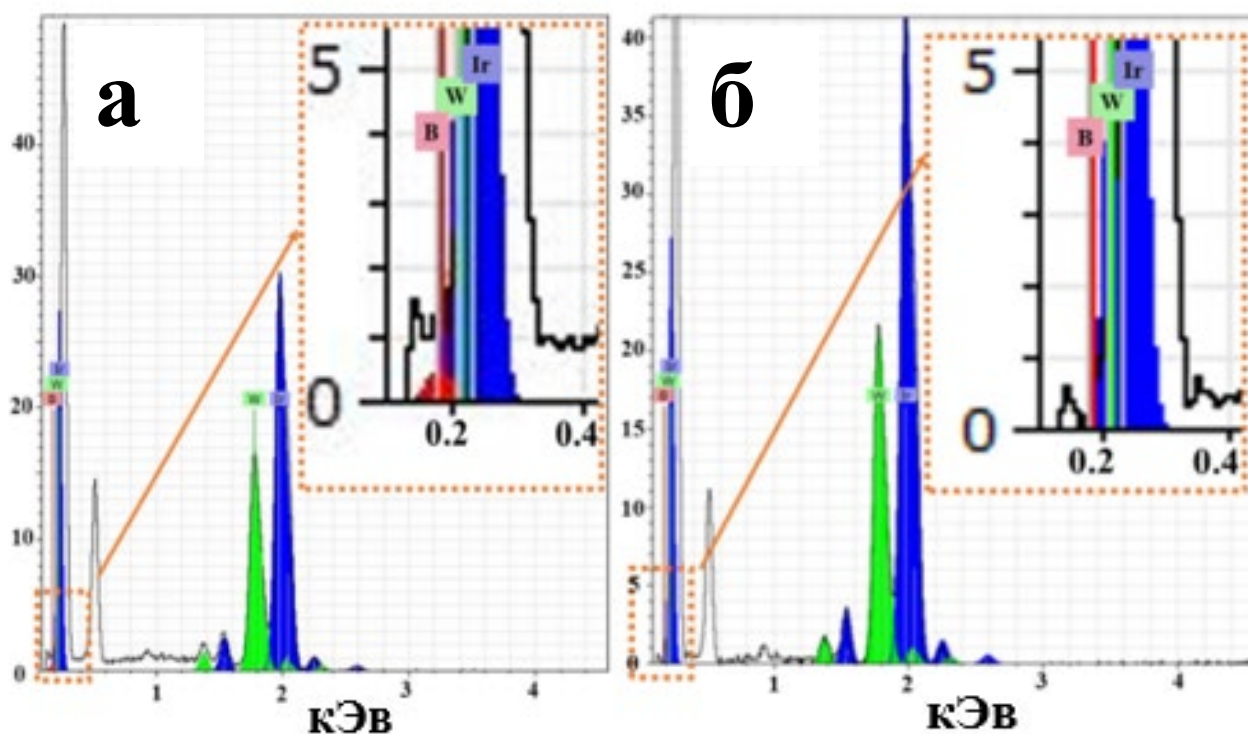


Рисунок 57. Спектры ЭДС при ускоряющем напряжении 6 кВ: а - спектр борида $W_2Ir_5B_2$, б - спектр интерметаллида WIr_3 .

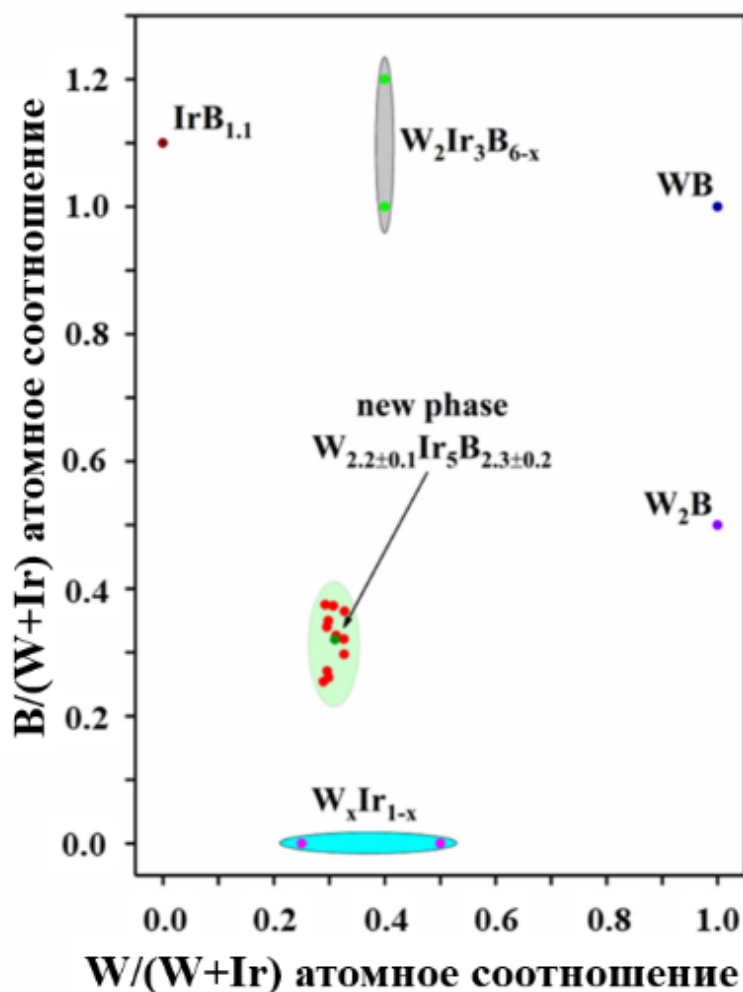


Рисунок 58. Отношение $B/(W + Ir)$ как функция отношения $Ir/(W + Ir)$. Также показаны результаты для известных фаз бинарных систем W-Ir, B-Ir, W-B и тройных систем W-Ir-B. Красные точки — данные ЭДС для $W_2Ir_5B_2$; справочные данные для известных соединений следующие: бордовые точки - $IrB_{1.1}$; синие точки — WB ; фиолетовые точки — W_2B ; пурпурные точки - W_xIr_{1-x} ; и зеленые точки — $W_2Ir_3B_{6-x}$.

Таким образом, получены данные о фазовом и элементном составе продуктов, образующихся при термообработке смесей 3:1. Хорошая воспроизводимость данных рентгенофазового и СЭМ/ЭДС анализов однозначно подтверждает, что при температурах выше $1300^\circ C$ образуется новый тройной борид с предполагаемым составом $W_2Ir_5B_2$. Для системы W-Ir-B ранее не сообщалось о фазе подобного состава. На наш взгляд, ключевым фактором, способствующим образованию тройных боридных фаз в результате реакции между

иридием и боридом вольфрама, является появление жидкого борида иридия при температурах выше 1300°C. Жидкая фаза способствует улучшению массопереноса и обеспечивает образование тройных боридов $W_2Ir_3B_6$ и $W_2Ir_5B_2$.

4.2.2. Взаимодействие между иридием и боридом дивольфрама в контактных парах

В контактных парах была использована пластинка иридия, в качестве W_2B - горячепрессованная ($T=1900^\circ C$, 1 ч, дополнительная нагрузка 25 МПа) реакционная смесь коммерческого W_2B и аморфного бора. При нагреве контактной пары при $T=1200^\circ C$ в течение 1 часа при дополнительной нагрузке 20 МПа связь между компонентами оказалась очень слабой, и при подготовке поперечного среза происходило отслаивание пластинки иридия от поверхности таблетки горячепрессованного W_2B . Увеличение времени выдержки пары до 8 часов привело к формированию продукта реакции (со стороны пластинки иридия). Толщина продукта была неравномерной и составляла 1-4 мкм (рис. 59).

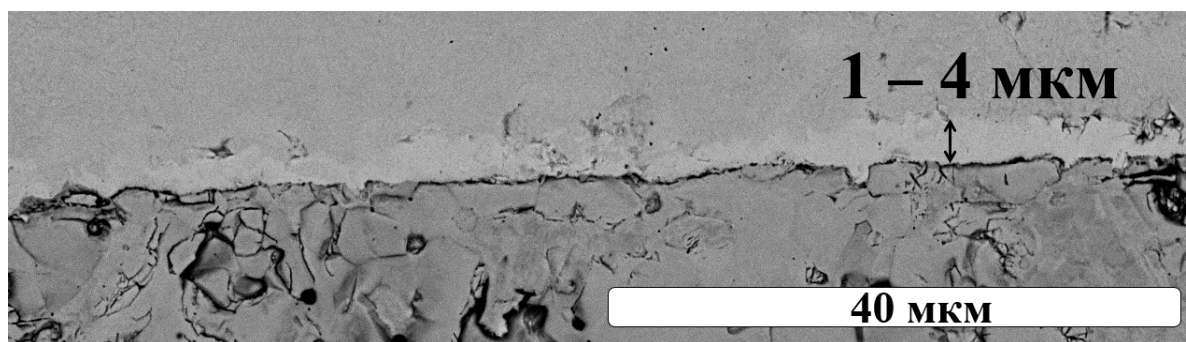


Рисунок 59. СЭМ изображение реакционной области пары Ir- W_2B ($T = 1200^\circ C$, $t = 8$ ч., $P = 20$ МПа).

Согласно элементному микроанализу, продуктом является интерметаллид W_xIr_{1-x} переменного состава ($x=0,23 - 0,5$), обогащенный по иридию со стороны иридия и вольфрамом со стороны прилегания к бориду дивольфрама. В реакционной зоне боридов иридия не обнаружено. В реакционной области, со стороны W_2B должен был формироваться борид вольфрама (WB) по реакции (12),

которая является суммарной для реакций (10) и (11). Однако в виду недостаточной чувствительности элементного микроанализа по бору, отличить WB от W_2B не представляется возможным.



Повышение температуры термообработки диффузионных пар до 1400°C не привели к каким-либо значительным изменениям. Признаки формирования жидкой фазы отсутствуют, продуктами реакции являются интерметаллид W_xIr_{1-x} со стороны пластинки иридия и, вероятно, WB со стороны таблетки горячепрессованного W_2B . Толщина интерметаллида составляет 3 - 5 мкм при выдержке 1 час и 7 - 15 мкм при выдержке 8 часов (рис. 60). Несмотря на то, что в порошковых смесях при данной температуре наблюдались бориды иридия и тройные соединения $W_2Ir_3B_{6-x}$ и $W_2Ir_5B_2$, в контактных парах в реакционной области эти фазы не были обнаружены.

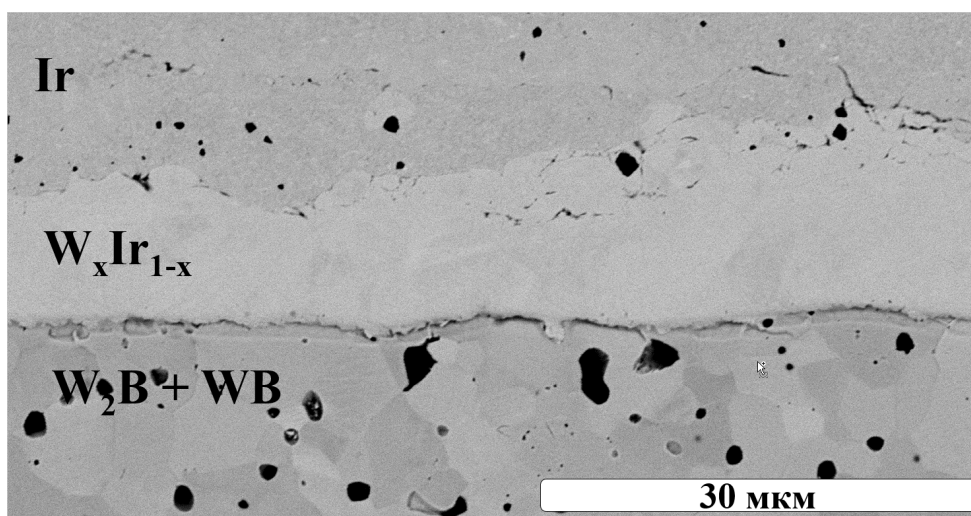


Рисунок 60. СЭМ снимок реакционной зоны контактной пары Ir- W_2B ($T = 1400^\circ\text{C}$, выдержка 8 ч, $P = 20$ МПа).

Дальнейшее повышение температуры термообработки диффузионных пар до 1600°C приводит к увеличению толщины слоя интерметаллида до 15-20 мкм при выдержке 1 час. В реакционной зоне признаки формирования жидкой фазы отсутствуют, бориды иридия и тройные бориды не обнаружены. Типичный СЭМ

снимок сечения контактной пары Ir-W₂B, выдержанной 1 ч при T=1600°C, представлен на рисунке 61. Отнесение фаз сделано на основе ЭДС анализа.

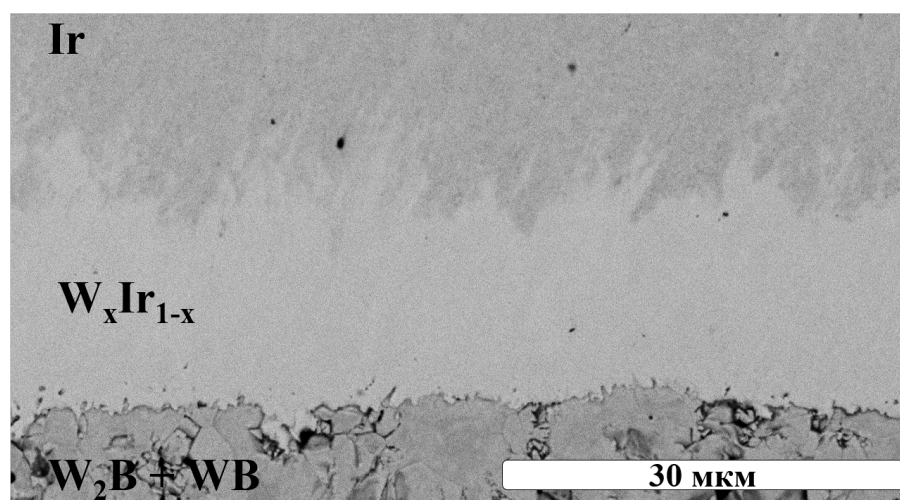


Рисунок 61. СЭМ снимок реакционной зоны контактной пары Ir-W₂B (T = 1600°C, выдержка 1 ч, P = 20 МПа).

Увеличение температуры обработки контактных пар до 1800°C (выдержка 1 час, P=20 МПа) приводит не к возрастанию толщины слоя продукта, как можно было бы ожидать, а к ее уменьшению. Так, толщина слоя составляет 9-11 мкм (рис. 62) против 15-20 мкм при T=1600°C.

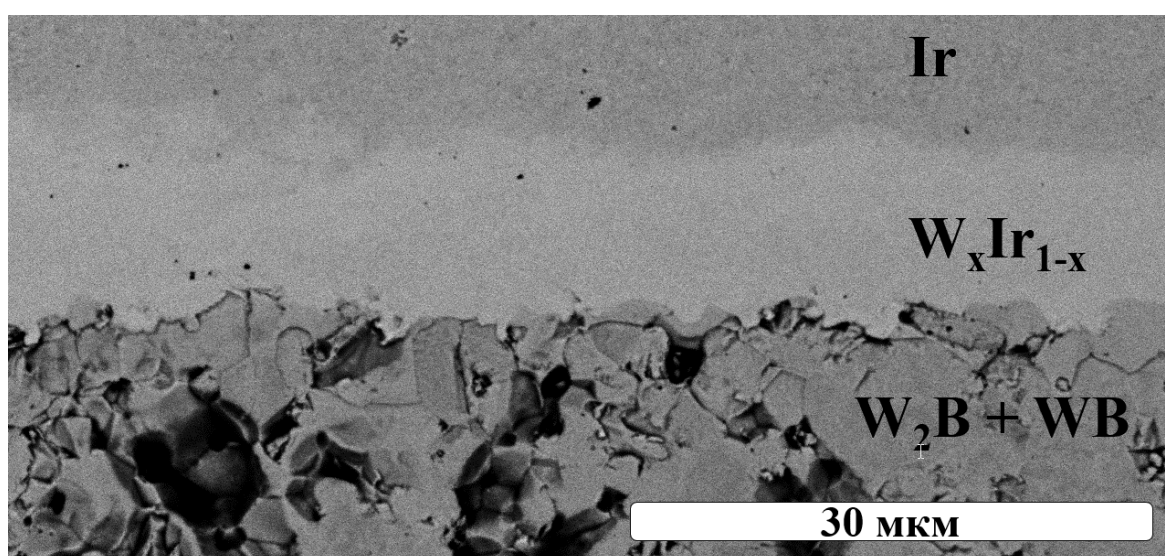


Рисунок 62. СЭМ снимок реакционной зоны контактной пары Ir/W₂B (T = 1800°C, выдержка 1 ч, P = 20 МПа).

Микроструктура реакционной зоны, расположенной на краю иридиевой пластины, имеет свои особенности. Здесь наблюдается область, в которой одновременно находятся бориды вольфрама и интерметаллид W_xIr_{1-x} . Благодаря формированию сплошного слоя можно наблюдать отдельно фазу WB (по контрасту), которую ранее наблюдать было затруднительно (рис. 63).

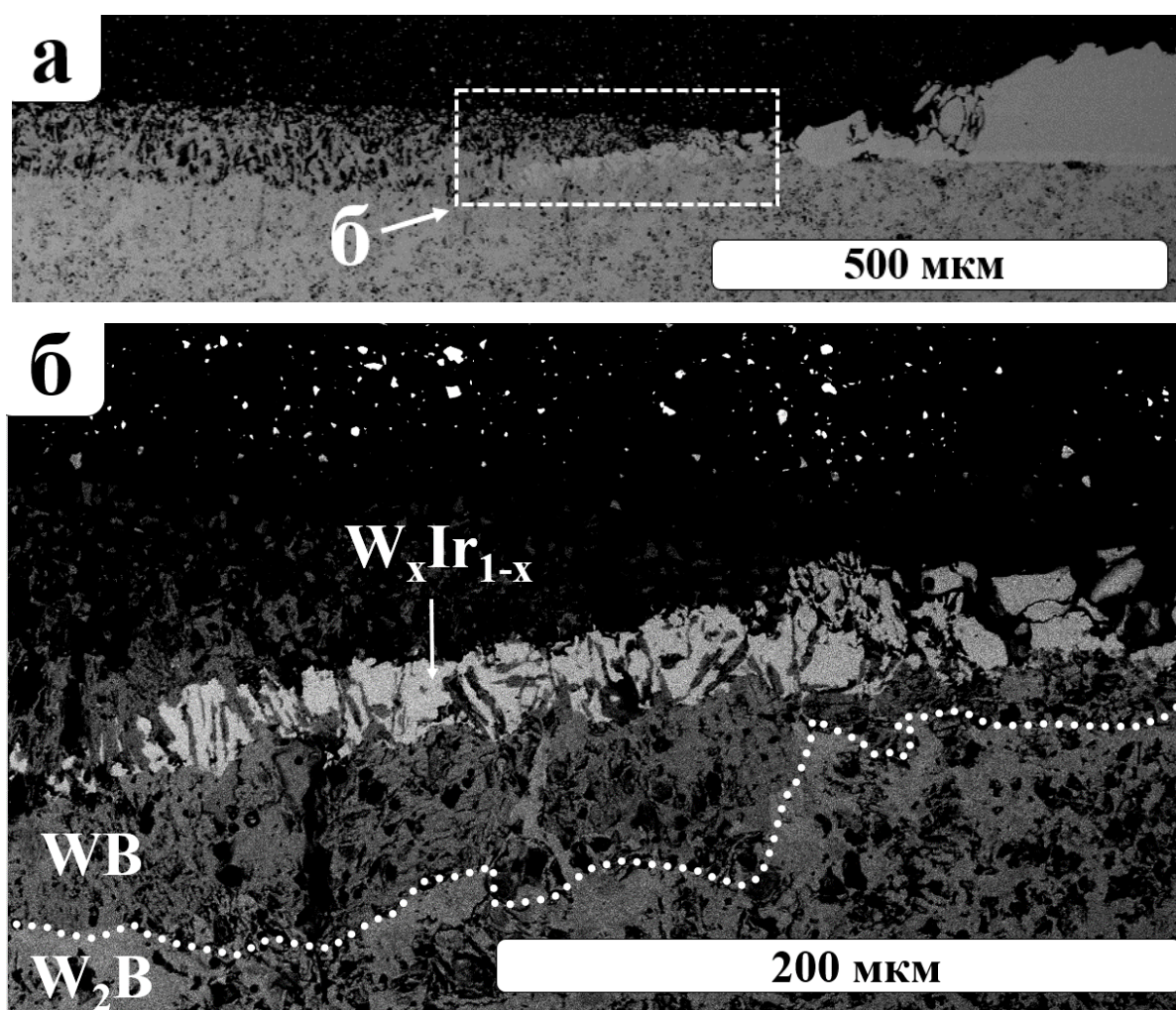
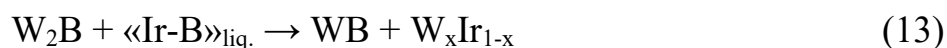


Рисунок 63. СЭМ снимок контактной пары Ir- W_2B (а); краевая область взаимодействия ($T = 1800^\circ C$, выдержка 1 ч, $P = 20$ МПа) (б).

Формирование наблюдаемой микроструктуры может быть обусловлено образованием с большой скоростью промежуточной жидкой фазы. Под нагрузкой промежуточная жидкость «Ir-B» [60] смещалась в краевую область контактной пары и взаимодействовала с W_2B по реакции (13):



Для того, чтобы выявить роль нагрузки в процессах, происходящих в контактных парах, был проведен эксперимент, в котором контактная пара Ir/W₂V выдерживалась 1 час при температуре 1800°C без дополнительной нагрузки. Результаты СЭМ анализа поперечного сечения контактной пары представлены на рис. 64 и 65. Можно наблюдать области «затекания» Ir-V жидкости внутрь таблетки W₂V и присутствие интерметаллида W_xIr_{1-x} между частицами W₂V (рис. 64, вставка). Такая картина может быть следствием взаимодействия жидкости «Ir-V» с W₂V с образованием интерметаллида и бориды вольфрама (реакция 12). На поверхности таблетки присутствуют продукты взаимодействия, которые произвольным образом перемешаны (рис. 65). Так, были обнаружены области, которые согласно элементному анализу, являются бориды иридия (рис. 65 в, г, д). К сожалению, в этом эксперименте не были обнаружены области, которые можно было бы отнести к тройным боридам.

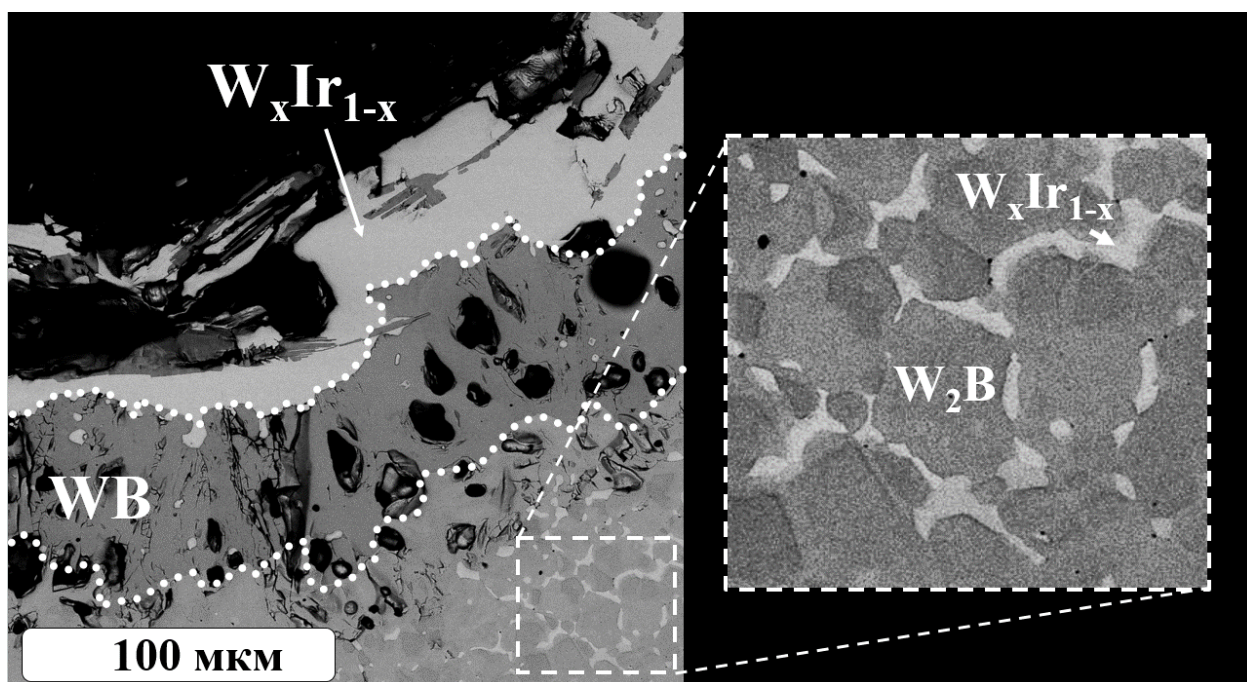


Рисунок 64. СЭМ снимок контактной пары Ir-W₂V; краевая область взаимодействия ($T = 1800^\circ\text{C}$, $t = 1$ ч).

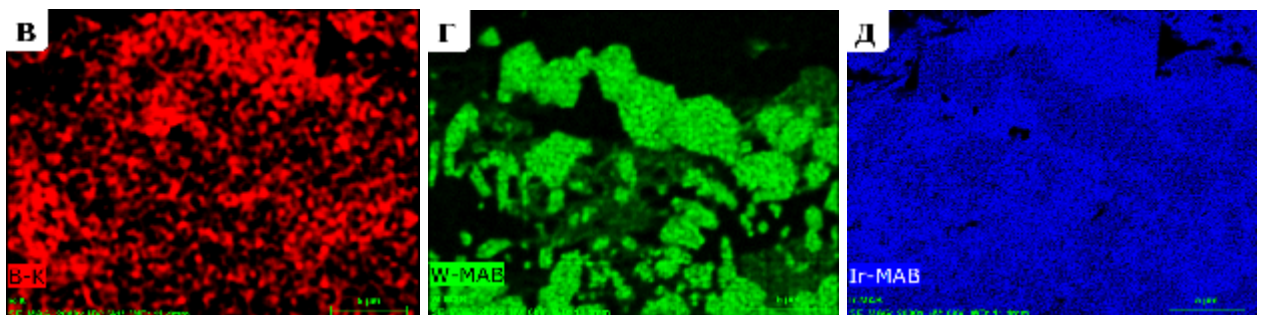
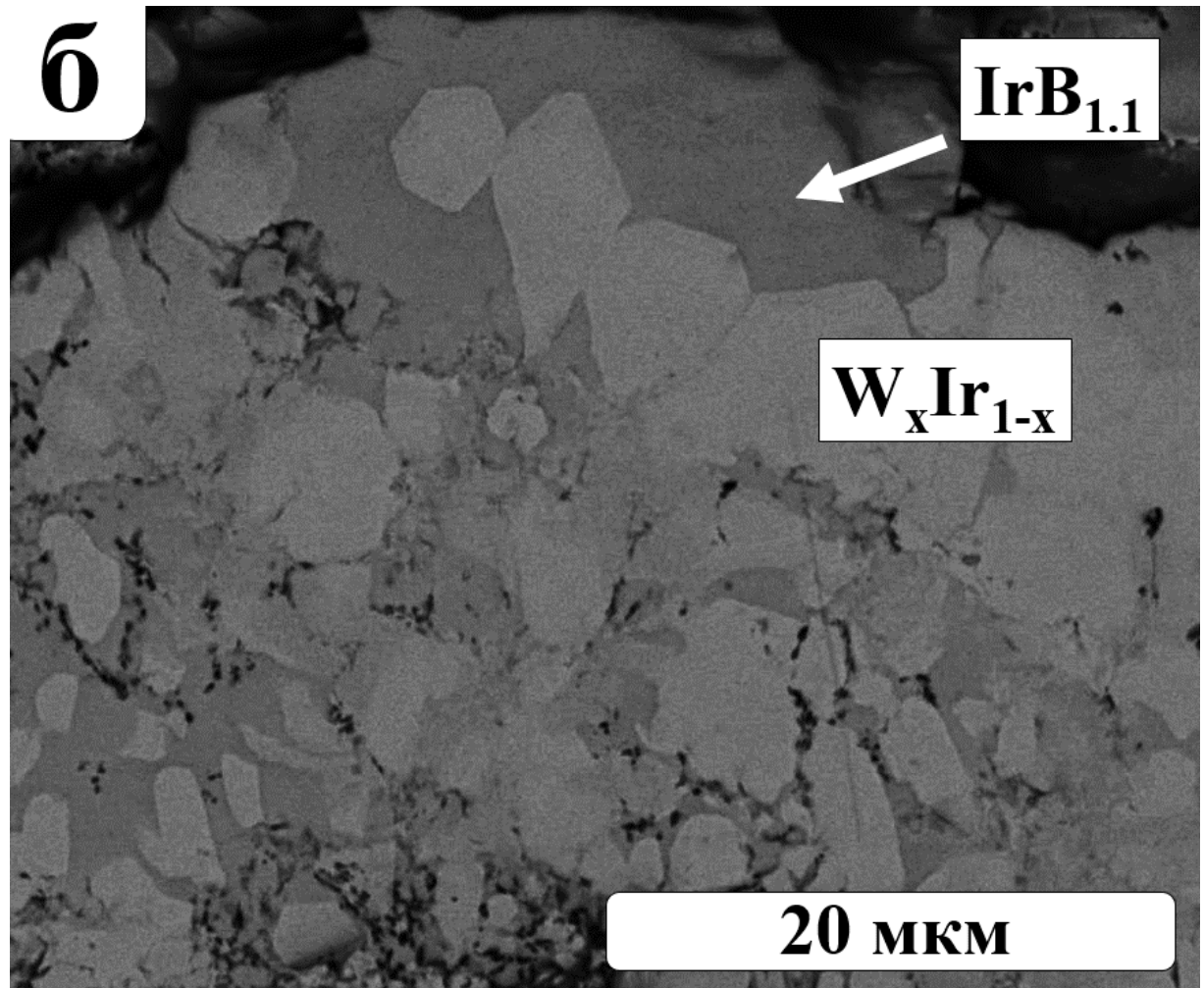
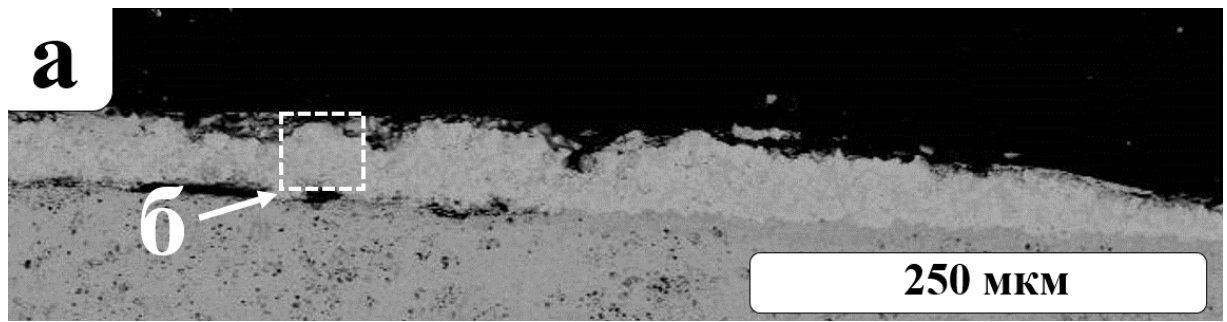


Рисунок 65. СЭМ снимок области продуктов взаимодействия на границе Ir-W₂B (1800°C, 1 ч, P_{доп} - отсутствует) (а, б); картирование области по элементам В, W и Ir (в, г, д, соответственно).

Различия поведения системы Ir-W₂B в порошках и в контактных парах может быть объяснено пространственными ограничениями и отсутствием возможного прямого взаимодействия ряда продуктов. Как ранее было установлено, в порошковых смесях уже при 1100°C формируется заметное количество продукта - интерметаллида W_xIr_{1-x}. В случае контактных пар, формирование плотного слоя W_xIr_{1-x} ограничивает дальнейшее взаимодействие компонентов, и продукты образуются за счет твердофазного взаимодействия.

Отсутствие тройных боридов в продуктах взаимодействия в контактной паре Ir-W₂B может объясняться тем, что в системе существует «бесконечно» большой источник W₂B. Согласно фазовым диаграммам, при достижении термодинамического равновесия в системе будут существовать три фазы – WB, W₂B, W_xIr_{1-x}. Выше изложенную гипотезу нарушает наличие в продуктах борида иридия IrB_{1.1}, который, однако, наблюдается только на поверхности интерметаллида W_xIr_{1-x}. Этот экспериментальный результат можно объяснить следующим образом. В процессе взаимодействия формирующийся W_xIr_{1-x} в виду более высокой плотности мог «вытолкнуть на поверхность» непрореагировавший IrB_{1.1}, что и дало нам возможность обнаружить его.

4.3. Выводы по главе 4

- Изучено взаимодействие порошков W_2B и Ir в интервале температур 1000 – 1600°C. Установлено, что при 1000 - 1200°C в системе W_2B -Ir протекает твердофазное взаимодействие, а при 1300°C и выше – взаимодействие с участием расплавленного борида иридия - $IrB_{1.1}$. Присутствие жидкой фазы в системе W_2B -Ir облегчает формирование тугоплавких фаз WB , W_xIr_{1-x} , а также тройных боридов $W_2Ir_3B_{6-x}$ и $W_2Ir_5B_2$. Установлено, что при соотношении реагентов Ir: W_2B = 3:1 образуется новая фаза состава $W_2Ir_5B_2$, которая ранее не упоминалась в литературе.
- Взаимодействие W_2B с иридием в контактных парах «таблетка W_2B /пластинка Ir» под нагрузкой при температурах 1200 – 1800°C приводит к образованию только интерметаллида W_xIr_{1-x} и WB , что можно объяснить большим избытком W_2B .

Глава 5. ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ДИБОРИДА ГАФНИЯ И БОРИДА ВОЛЬФРАМА, ПОЛУЧЕННЫЕ С УЧАСТИЕМ ПРОМЕЖУТОЧНОЙ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

5.1. Формирование и характеристика покрытий $\text{HfB}_2\text{-SiC-Cr}$ на графитовой подложке

Методика нанесения покрытий детально описана в разделе 2.3.1. Напомним, что покрытия на поверхности материалов формировались путем распыления порошковых суспензий с последующей сушкой при комнатной температуре и термообработкой при 1600°C в условиях высокого вакуума (10^{-3} Па). Ниже будут представлены результаты по формированию покрытий $\text{HfB}_2\text{-SiC-Cr}$ на углеродных материалах [142].

Характеристика порошковых смесей

Смеси порошков состава подвергались механической обработке и перемешиванию в планетарной мельнице АГО-2. Было подготовлено два типа смесей. Первая смесь (SC) состояла из 33% мол. SiC и 66% мол. Cr. Вторая смесь (HSC) имела состав, аналогичный составу HS200Cr (HfB_2 – 46,6% мол., SiC – 17,8% мол., Cr – 35,6% мол.).

На рис. 66 (а) представлен СЭМ снимок смеси порошков SiC-Cr после гомогенизации в АГО-2. Из рисунка видно, что в смеси присутствует достаточно большое количество агломератов вытянутой формы, во внутренней части которых по данным ЭДС присутствует хром, а во внешней – кремний. Возникновение таких образований можно объяснить эффектом «вдавливания» более твердой фазы (SiC) [129] в пластичную фазу (Cr) [130] при механических соударениях в мельнице. Из данных гранулометрического анализа следует, что на кривой присутствуют два пика с максимумами при 1 мкм и 18 мкм (рис. 66 б). Первый максимум характеризует размеры исходных частиц SiC, второй максимум можно отнести к агломератам, образующимся при помолу.

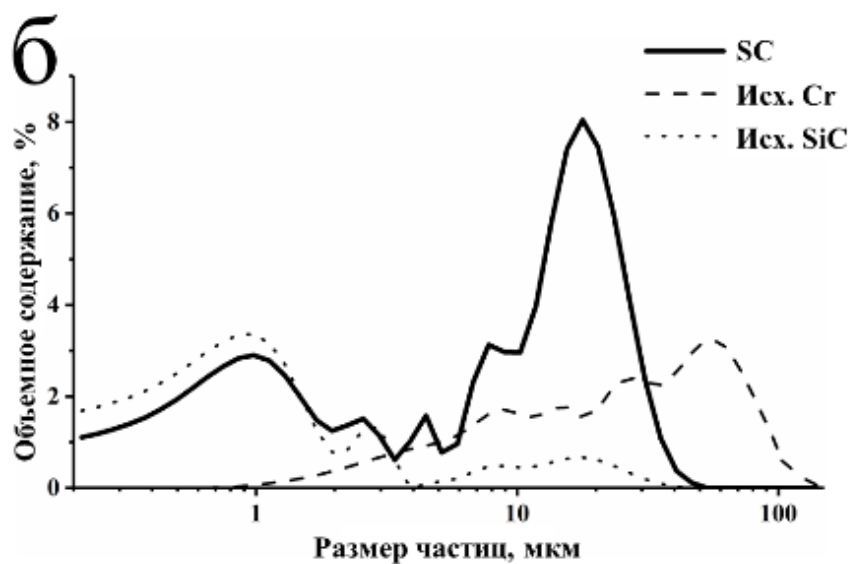
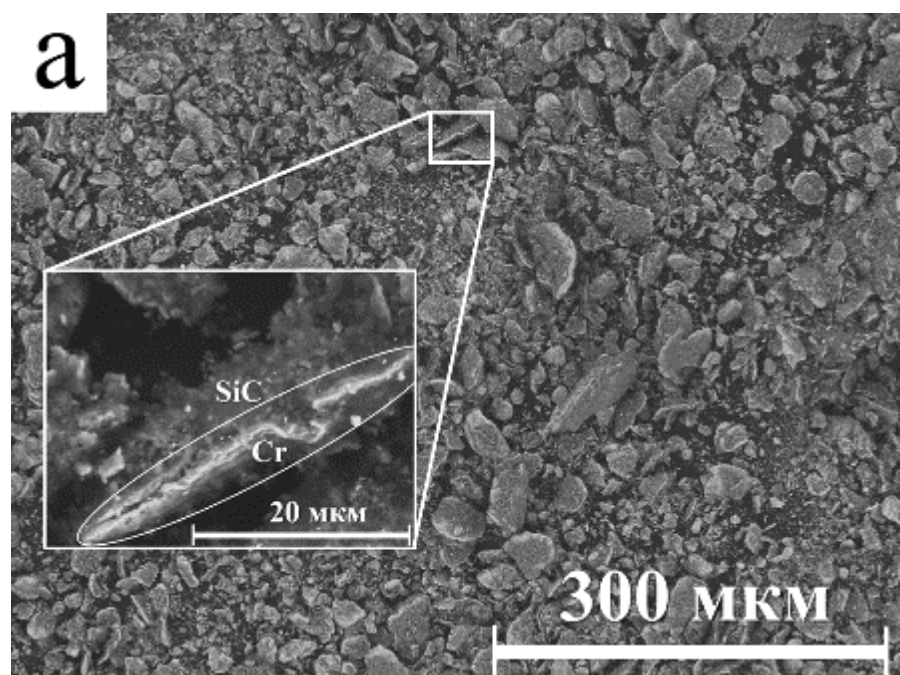


Рисунок 66. Морфология смеси порошков SiC-Cr (а) и гранулометрический состав смеси после гомогенизации (б).

Морфология частиц смеси HSC после помола отличается от морфологии смеси SC (рис. 67 а). В смеси присутствуют как отдельные частицы HfB_2 и SiC размером до 10 мкм, так и агломераты частиц неправильной формы, в которых методом ЭДС обнаружены гафний, кремний и хром. Смесь демонстрирует полидисперсный профиль распределения частиц по размерам (рис. 67 б).

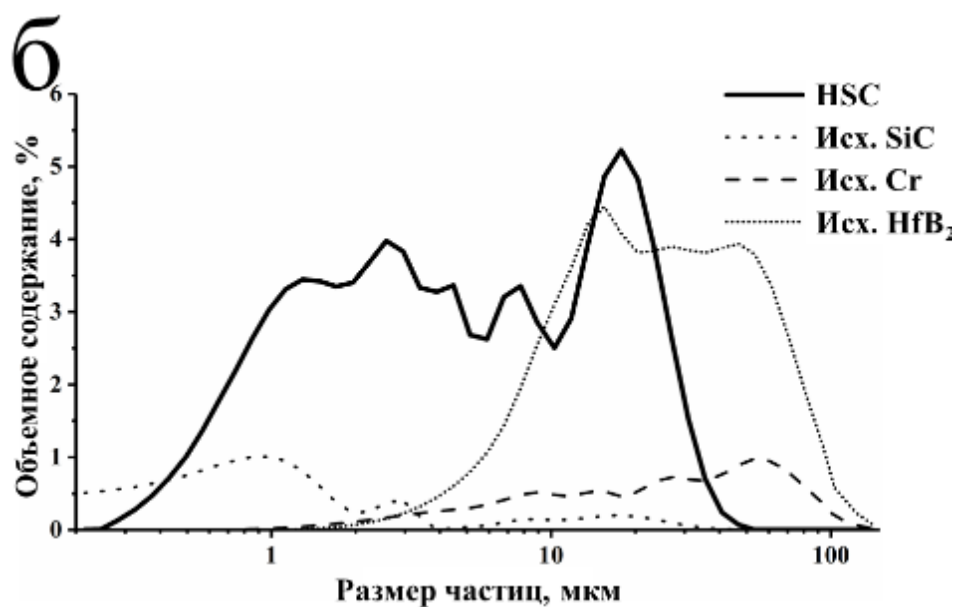
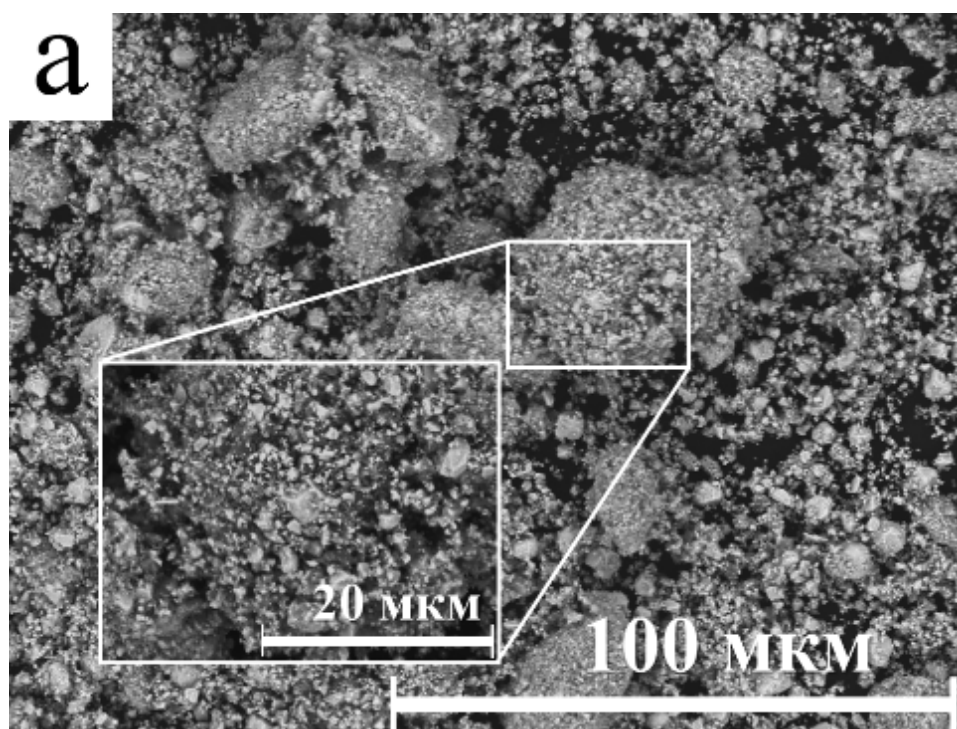


Рисунок 67. Морфология смеси порошков HfB₂-SiC-Cr (а) и гранулометрический состав смеси после гомогенизации (б).

Характеризация покрытий HfB₂-SiC-Cr на углеродных материалах

На рисунке 68 а, б представлены исходная графитовая подложка и графитовая подложка с SC слоем. Морфология гомогенизированной смеси SC после распыления на графитовую подложку не меняется. Значительные изменения в морфологии происходят после прогрева образцов при 1600°C.

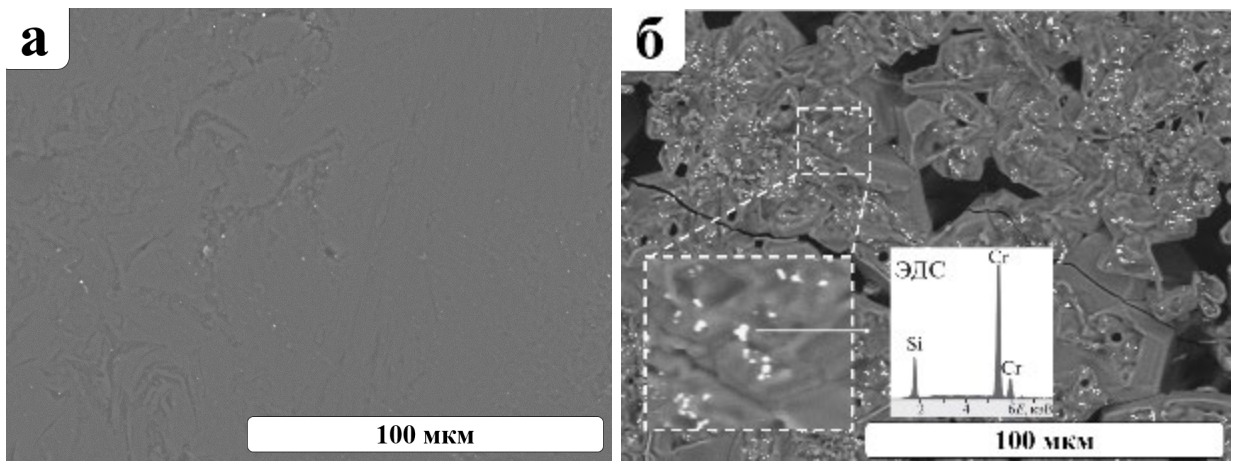


Рисунок 68. Морфология поверхности образцов: а – исходная графитовая подложка, б – C/SC (1600°C).

Из микрофотографий (рис. 68 б) видно, что поверхности C/SC образцов состоят из частиц двух типов – крупные ограниченные вытянутые, и мелкие светлые частицы, расположенные преимущественно на гранях и в стыках между темными частицами. По данным ЭДС, эти частицы содержат кремний и, вероятно, являются фазой карбида кремния, перекристаллизованной из жидкости «Cr-Si-C» в процессе формирования покрытия [104]. Светлые мелкие частицы по данным ЭДС содержат хром. Относительно малое содержание хромосодержащей фазы на поверхности образцов может быть следствием ее перемещения вглубь подложки при термообработке.

Действительно, как видно на СЭМ снимке поперечного сечения образца C/SC, покрытие состоит из светлой хромосодержащей фазы и темных включений карбида кремния. Покрытие достаточно равномерное по всей поверхности и заполняет поры в приповерхностном слое графитовой подложки (II), при этом хромосодержащая часть покрытия экранирована сверху слоем карбида кремния (I) (рис. 69 а, б). Формирование такой микроструктуры, по-видимому, является следствием «всплывания» более легкой SiC фазы ($\rho_{\text{SiC}} = 3.13 \text{ г/см}^3$ vs. $\rho_{\text{Cr}_5\text{Si}_3, \text{ж}} \approx 4.63 \text{ г/см}^3$ при 1600°C, оценены по данным [104; 143].

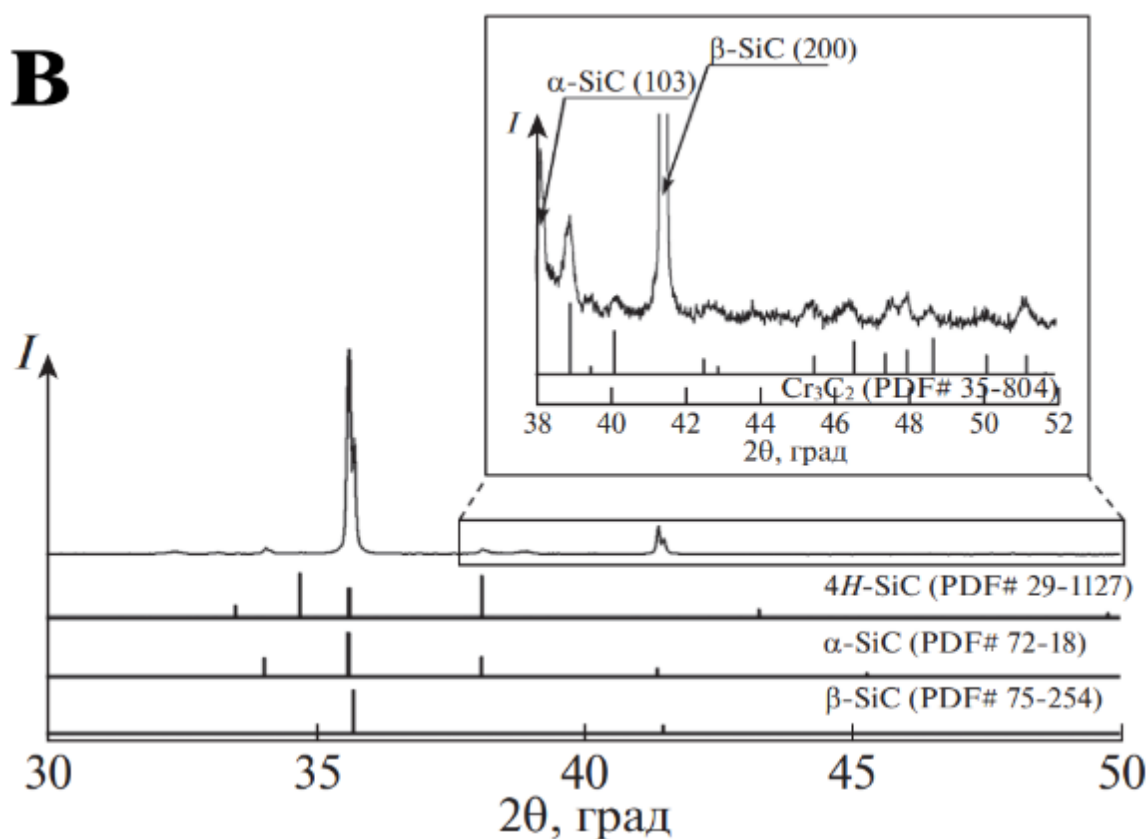
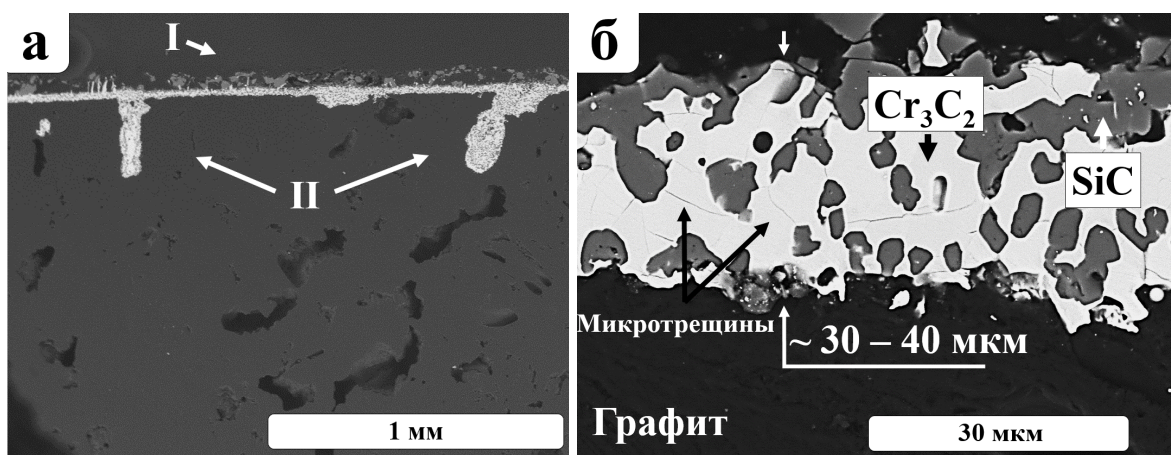


Рисунок 69. Микроструктура поперечного среза образцов с покрытием SiC на графите после термообработки при 1600°C: а – общий вид; б – детали микроструктуры; в - рентгенограмма образца с покрытием.

Микротрещины подложки и прилегающие к ее поверхности поры заполнены материалом покрытия, что можно объяснить затеканием жидкости, образующейся в процессе формирования покрытия. Отслаивания покрытия не наблюдается. Толщина слоя достигает 40 мкм. В рентгенограммах покрытия на графитовом образце присутствуют интенсивные пики кубического и гексагонального SiC, а также малоинтенсивные пики Cr_3C_2 (рис. 69 в), что хорошо согласуется с

наблюдаемой микроструктурой покрытия. Следует заметить, что на графитовой подложке жидкость формирует сплошной слой вследствие взаимодействия Cr-Si-C жидкости с графитом с образованием твёрдых SiC и Cr₃C₂ фаз.

По данным СЭМ/ЭДС графитового образца с двухслойным покрытием, состоящим из внутреннего (SC) и внешнего (HSC) слоя с одинаковым объемным соотношением (рис. 70 а), на поверхности образца наблюдается сложная микроструктура, состоящая из частиц двух типов – светлых, размером 0,5 – 4 мкм, содержащих преимущественно гафний, и серых хромсодержащих частиц размером 10 – 40 мкм. Согласно данным ЭДС и ранее полученным данным, мелкие частицы – карбид гафния, HfC, образовавшийся в ходе термообработки покрытия по реакции (8).



Из анализа данных СЭМ следует, что двухслойные SC/HSC покрытия растрескиваются и отслаиваются от графитовой подложки, что, по-видимому, обусловлено разницей в коэффициентах термического расширения (КТР) подложек и компонентов покрытий (рис. 70 б). Так, например, КТР Cr₅Si₃ или CrB фазы отличаются от КТР SiC более чем в 2.5 раза [144]. Это накладывает некоторые ограничения на использование предложенных составов композиции HfB₂ – SiC – Cr в качестве защитных покрытий для графитовых подложек.

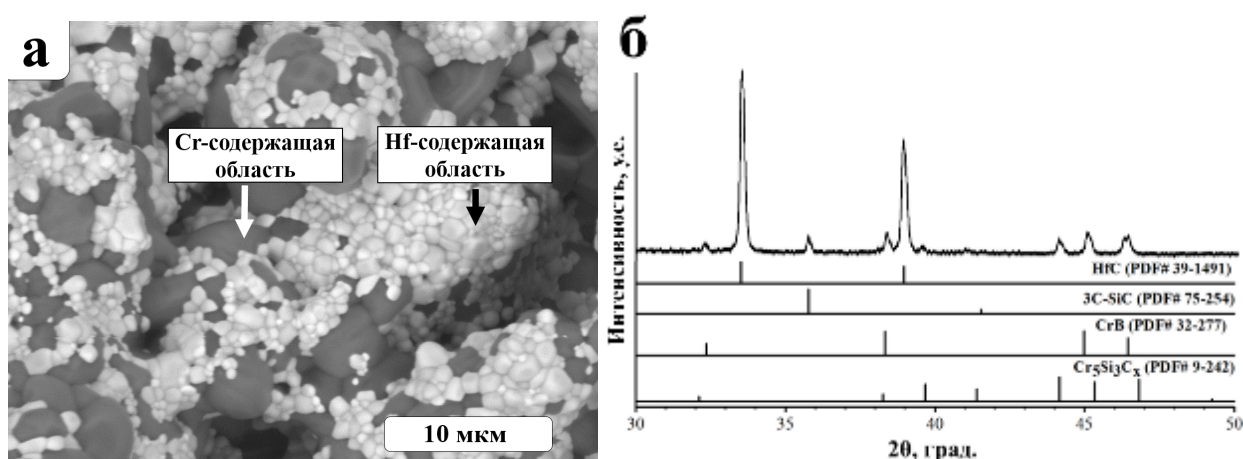


Рисунок 70. СЭМ снимки двухслойного покрытия на графите: а – морфология поверхности двухслойного покрытия; б – рентгенограммы образцов с двухслойным покрытием на графите.

Полученные результаты демонстрируют применимость порошковых композиций Cr-SiC для формирования промежуточного слоя комплексных защитных покрытий на графите. Для формирования надежной системы комплексной системы защиты углеродных материалов необходимо модифицировать состав внешнего слоя таким образом, чтобы избежать отслаивания от подложки.

5.2. Формирование и характеристика комплексного (W, Ir, Si, B)-содержащего покрытия на силицированных C/C композиционных материалах

Методика формирования комплексного покрытия (W, Ir, Si, B) покрытия на C/C композиционных материалах подробно описана в разделе 2.3.2. В этом же разделе описано предназначение внутреннего «запирающего» слоя и внешнего иридийсодержащего слоя.

Характеристика (W, Si) покрытия («запирающего слоя») на C/C композите

Согласно фазовому анализу (рис. 71 а) покрытие состоит из силицидов вольфрама WSi_2 , W_5Si_3 , которые могут образовываться при взаимодействии металлического вольфрама и кремния [125]. На рисунке 71 б представлена микроструктура пористого покрытия (W, Si) на C/C композиционном материале. Предполагается, что такое пористое покрытие может «задержать» Ir-B-содержащую жидкость и не допустить ее протекание внутрь композиционного материала.

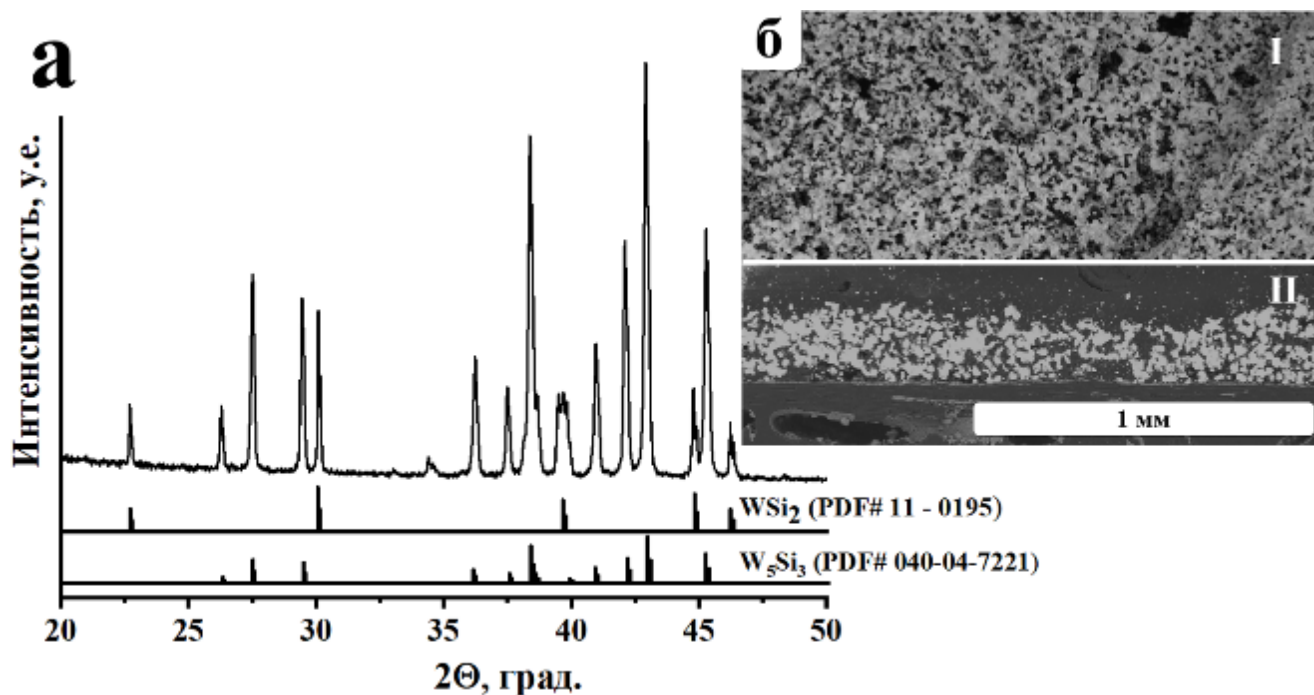


Рисунок 71. Рентгенограмма растертого в порошок покрытия (W,Si) – а; СЭМ снимки поверхности (I) и поперечного среза покрытия («запирающего» слоя) на C/C композиционном материале (II).

Характеризация покрытия (W, Si, Ir, B) на C/C композите

При формировании покрытия, предполагалось, что «Ir-B» жидкость будет пропитывать за счет капиллярных эффектов пористое (W, Si) покрытие. Согласно СЭМ анализу, пористое покрытие действительно «пропиталось». Покрытие (W, Si, Ir, B) с переменной толщиной 300 – 500 мкм также обладает пористостью. Поры в покрытии, преимущественно, локализованы в верхней части покрытия. Покрытие состоит из трех областей: внешней (I), внутренней (II) и прилегающей к подложке (III) (рис. 72б).

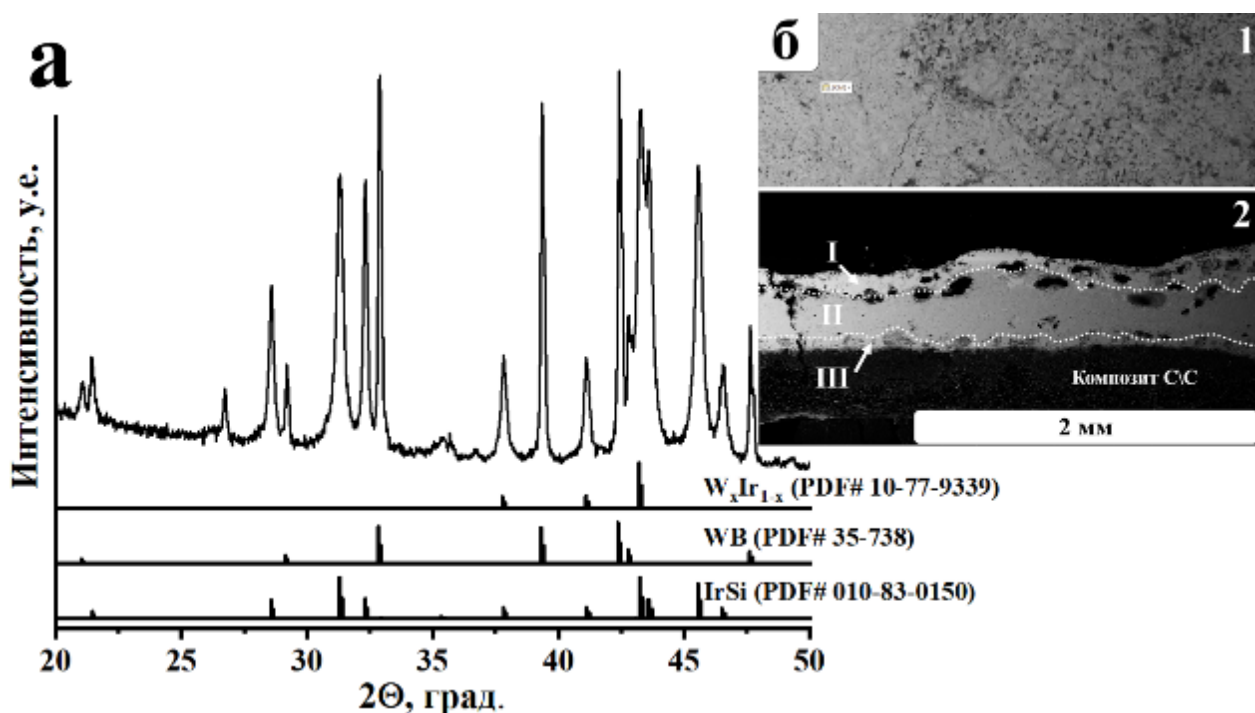


Рисунок 72. Рентгенограмма порошка покрытия (W,Ir,Si,B) – а; СЭМ снимки поверхности (1) и поперечного среза покрытия (2) – б.

Согласно РФА (рис. 72 а), покрытие состоит из W_xIr_{1-x} , WB и IrSi. Отсутствуют рефлексы исходных компонентов, также отсутствуют рефлексы боридов иридия, что может говорить о том, что Ir-B-содержащая жидкость, которая формируется при термообработке при 1400°C при взаимодействии иридия с бором, полностью прореагировала с компонентами пористого (W,Si) покрытия, с формированием W_xIr_{1-x} , WB и IrSi.

Согласно элементному анализу, внешняя область (I) состоит из светлой фазы, содержащей иридий и вольфрам, и, вероятно, является интерметаллидом. Внутренняя часть покрытия (II) состоит из двух типов частиц: содержащих вольфрам (WB) и содержащих одновременно иридий и кремний (IrSi). Область, прилегающая к поверхности C/C композиционного материала (III) состоит преимущественно из фазы, содержащей иридий и кремний (IrSi).

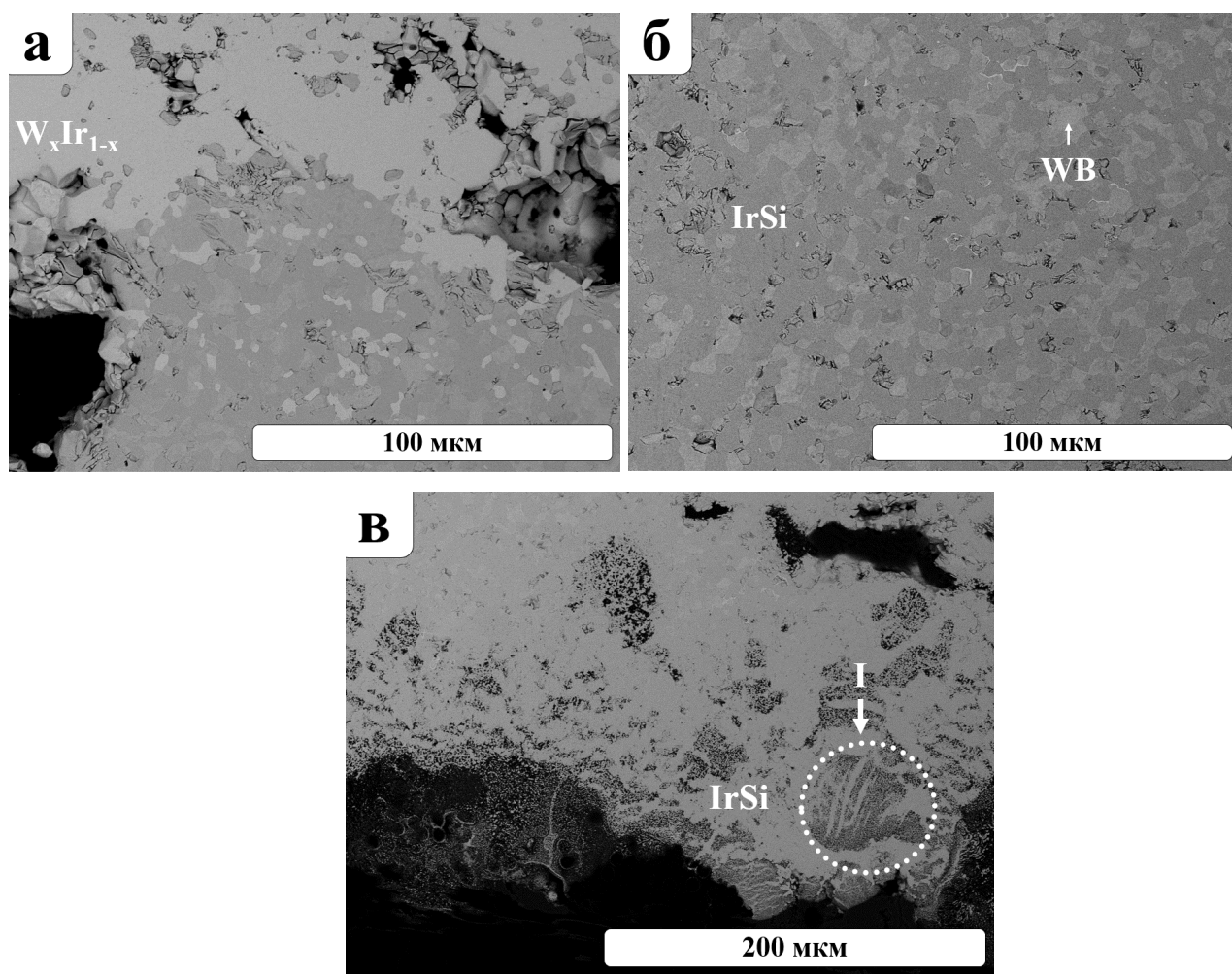


Рисунок 73. СЭМ поперечного сечения покрытия (W,Ir,Si,B): а - верхний слой, б - внутренний слой, в - прилегающий к композиту.

В области, прилегающей к композиту, можно наблюдать «периодические» структуры (рис. 73 в I), которые имеют схожее строение, что и в продуктах твердофазного взаимодействия иридия с карбидом кремния [145]. Таким образом, часть иридий-содержащей жидкости достигла поверхности композита и прореагировала с карбидом кремния, который присутствует в С/С силицированном композиционном материале. Значительного протекания компонентов в глубь материала не обнаружено. Компоненты, из которых состоит покрытие, обладают температурой плавления не ниже 1700°C. Самый легкоплавкий компонент покрытия - IrSi [145; 146]. Остальные компоненты покрытия имеют температуру плавления выше 2300°C [5; 81]. Таким образом, предложенный состав покрытия имеет перспективы для разработки тугоплавких защитных покрытий.

Неоднородность толщины покрытия может быть связана с методом формирования, а именно, с нанесением покрытия шликерным методом, а также с неравномерной текстурой самой композитной подложки. Образование пор в приповерхностном слое связано, по-видимому, с испарениями оксидов кремния и бора [69]. Отметим, что присутствие кислорода в исходных компонентах нельзя исключать. Формирование трещин, проходящих сквозь покрытие, связано с различием КТР компонентов покрытия W_xIr_{1-x} (КТР $\sim 8 \cdot 10^{-6}/K$ [122]), Wb (КТР $\sim 6 \cdot 10^{-6}/K$, [5]), $IrSi$ (КТР $\sim 6 \cdot 10^{-6}/K$ [146]) и подложки (КТР $0 - 1 \cdot 10^{-6}/K$ согласно [147]). Трещины, которые возникают при охлаждении образца, создают «свободное пространство», которое может быть обратно заполнено «разогретым» покрытием при эксплуатации.

5.3. Заключение по главе 5

- На подложки из графита методом распыления суспензий были нанесены два слоя: внутренний, состоящий из Cr–SiC, и внешний, состоящий из HfB₂–SiC–Cr. В процессе термообработки при 1600°C образуется жидкость на основе Cr₅Si₃C_x, которая затем взаимодействует с подложкой и другими компонентами покрытия. Методами РФА, СЭМ/ЭДС определены фазовый состав и морфология покрытий.

- Однослойное покрытие, полученное из Cr–SiC, обладает хорошей адгезией к графитовой подложке. Двухслойные покрытия отслаиваются от графита. Таким образом, для формирования надежной комплексной системы защиты графита можно использовать порошковые смеси Cr + SiC для внутреннего слоя покрытия, однако состав внешнего слоя, предложенный нами, необходимо оптимизировать.

- На подложке из C/C силицированного композиционного материала шликерным методом было сформировано комплексное (W, Ir, Si, B) покрытие с участием промежуточной жидкой фазы. Сначала формировали пористое покрытие из силицидов вольфрама на поверхности подложки, далее пористое покрытие подверглось пропитке Ir-B-содержащей жидкостью. Полученное покрытие с толщиной 300 – 500 мкм состоит из трех слоев. Внешний слой содержит интерметаллид W_xIr_{1-x}, внутренний слой состоит из бориды вольфрама (WB) и силицида иридия (IrSi); слой, прилегающий к поверхности композита, состоит из IrSi.

ГЛАВА 6. ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БОРИДОВ ЦИРКОНИЯ, ГАФНИЯ И ВОЛЬФРАМА, ПОЛУЧЕННЫХ С УЧАСТИЕМ ПРОМЕЖУТОЧНОЙ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

6.1. Исследование окислительной устойчивости монолитной MB_2 -SiC-Cr керамики (M = Zr, Hf)

В данном разделе рассматриваются результаты окислительных тестов монолитной MB_2 -SiC-Cr (M = Zr, Hf) керамики, полученной с помощью промежуточной жидкой фазы [134; 136]. Состав и относительная плотность керамики описана в Главе 3.

6.1.1. Микроструктура, морфология частиц и фазовый состав поверхности окисленной керамики MB_2 -SiC (M = Zr, Hf)

По данным РФА поверхности образцов, окисленных при 1000, 1250 и 1500°C (рис. 74), было установлено, что при окислении образцов, не содержащих хром, на их поверхности образуются моноклинный диоксид соответствующего металла MO_2 и силикат металла $MSiO_4$ (M = Zr, Hf). Фазовый состав окисленного слоя в данных экспериментах согласуется с результатами, полученными другими научными коллективами [1; 21; 107]. Образование кристаллического диоксида кремния, вероятно, связано с испарением оксида бора из боросиликатного стекла, которое по литературным данным, при данной температуре протекает с заметной скоростью [69]. Кроме того, на рентгенограммах наблюдаются рефлексии исходных диборидов, что может говорить о наличии на поверхности не полностью окисленных частиц либо малой толщине оксидного слоя. Толщину окисленного слоя (x), согласно справочным данным по коэффициентам поглощения рентгеновского излучения [148], можно оценить по уравнению:

$$x = \frac{\ln \frac{I}{I_0}}{2\mu}, \quad (13)$$

где I – интенсивность отраженного излучения, I_0 – интенсивность падающего излучения, μ - эффективный коэффициент поглощения. В данном случае при толщине окисленного слоя менее 30 мкм могут наблюдаться рефлекссы исходных тяжелых компонентов систем, а именно, диборидов циркония или гафния.

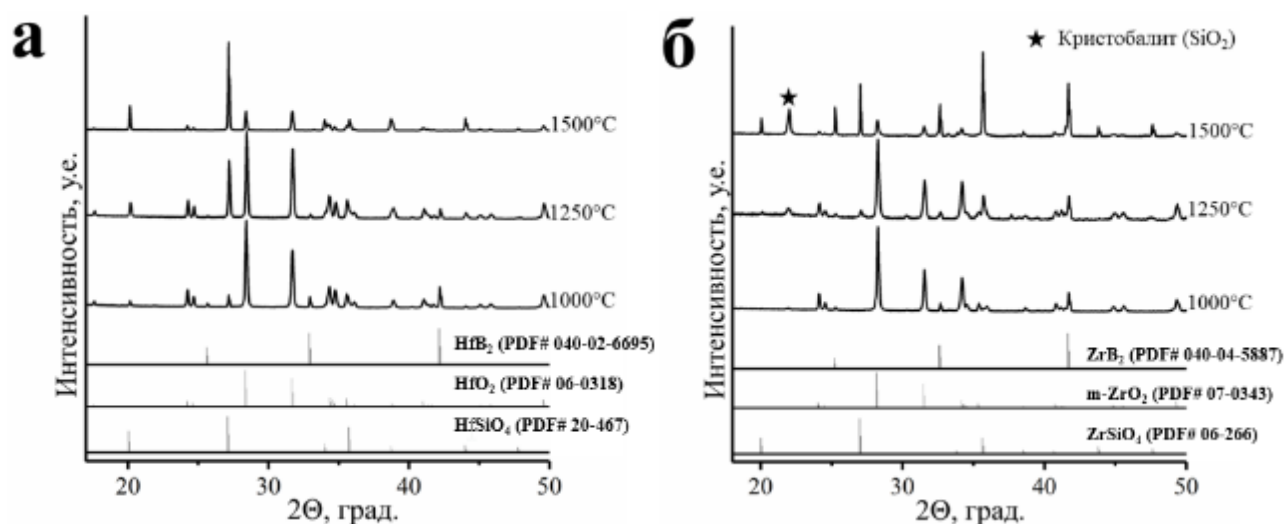


Рисунок 74. Рентгенограммы поверхности окисленных образцов HS0Cr (а) и ZS0Cr (б).

По данным СЭМ/ЭДС и РФА, на поверхности образцов, окисленных при 1000°C, можно наблюдать боросиликатное стекло заполняющее пространство между гафний- и цирконийсодержащими частицами (рис. 75). Однако, из-за высокой пористости образцов, не содержащих хром, окисление имеет сквозной объемный характер, продукты окисления наблюдаются как на поверхности (рис. 75 а, б), так и в объеме материала (рис. 75 в, г). Частицы диборидов имеют неоднородную поверхность, с большим количеством микротрещин, что связано с образованием «корки» оксида на их поверхности. Толщина оксидных оболочек составляет менее 0,5 мкм, а их растрескивание, вероятно, связано с разницей в объеме элементарных ячеек диборида и соответствующему ему диоксида (табл. 8). Можно заметить, что увеличение объема составляет 8 – 15 %, что, вероятно, является достаточным для растрескивания оксидного слоя на поверхности окисленных частиц диборидов под воздействием механических напряжений.

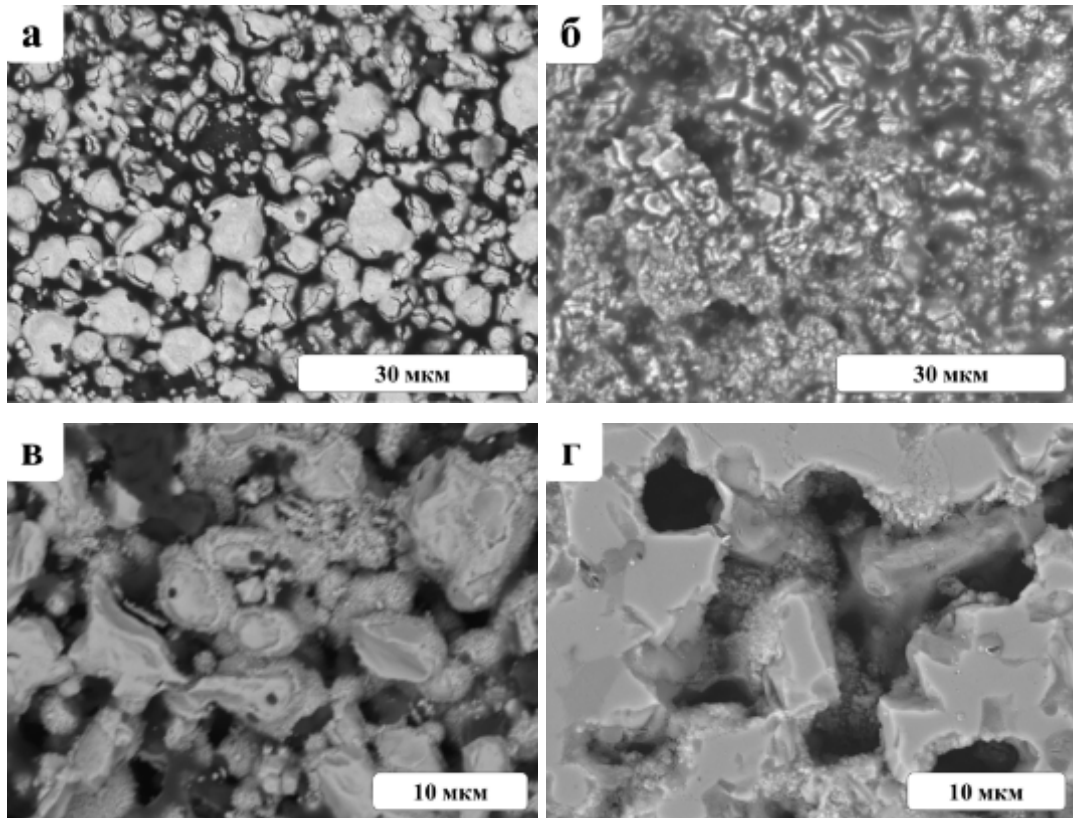


Рисунок 75. СЭМ снимки поверхности окисленных образцов HS0Cr (а), ZS0Cr (б) и срезов HS0Cr (в), ZS0Cr (г) при температуре 1000°C.

Таблица 8. Объемы элементарных ячеек, приходящиеся на одну формульную единицу.

Соединение	V, Å ³	Ссылка
HfB ₂	29,8	[149]
m-HfO ₂	34,3	[150]
ZrB ₂	30,7	[151]
m-ZrO ₂	35,0	[152]
t-ZrO ₂	33,2	[153]

Неправильная форма гафний- и цирконийсодержащих частиц на поверхности образцов, окисленных при 1500°C (рис. 76 а, б), может свидетельствовать о растворении тугоплавких оксидов в боросиликатном стекле. Ранее в работе [107] было установлено, что частичное растворение диоксида циркония в боросиликатном

стекле наблюдается при температурах выше 1000°C , а при температуре 1500°C количество растворенного диоксида циркония может достигать 8% (мол.). Вероятно, в системе на основе $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ также протекает процесс растворения диоксида гафния в боросиликатном стекле.

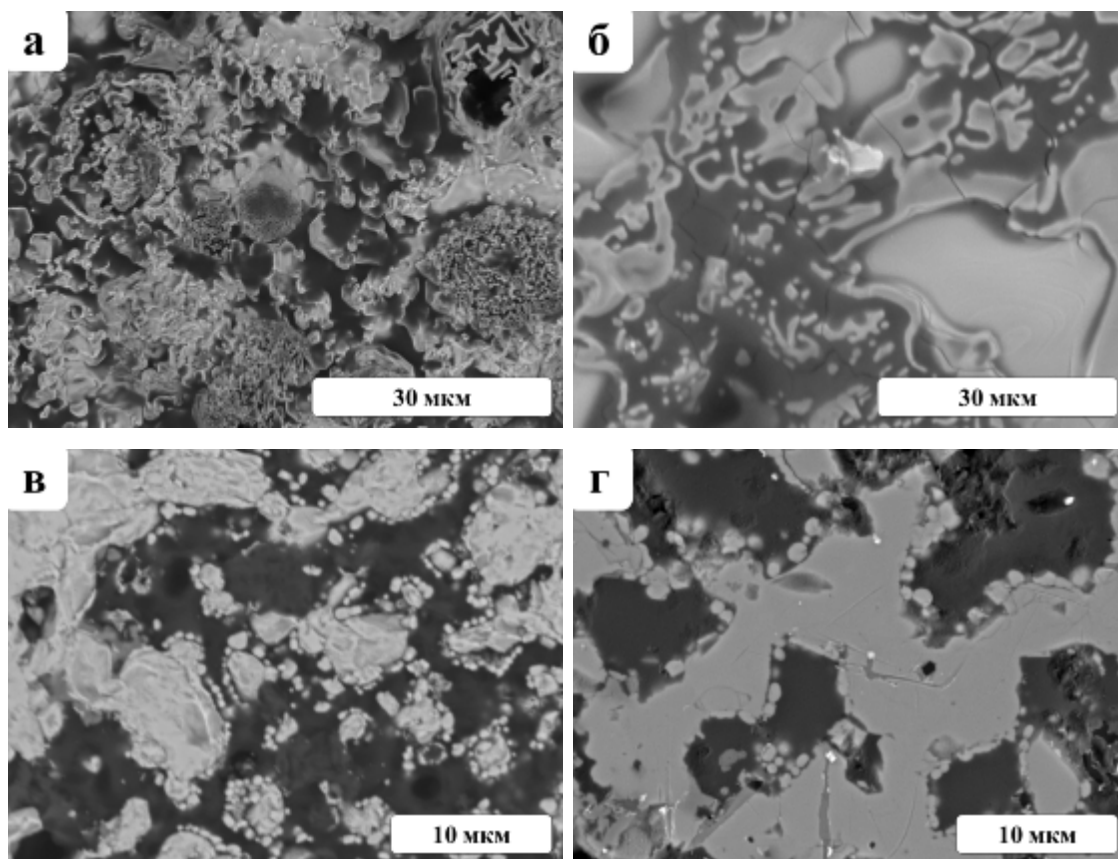


Рисунок 76. СЭМ снимки поверхности окисленных образцов HS0Cr (а), ZS0Cr (б) и их шлифов HS0Cr (в), ZS0Cr (г) при температуре 1500°C .

По результатам изучения микроструктуры шлифов образцов, окисленных при 1500°C , можно заключить, что увеличение температуры приводит к значительному ускорению окисления образцов, так как количество пор, заполненных боросиликатным стеклом в объеме образцов, значительно возрастает, а толщина оксидной оболочки вокруг частиц диборидов увеличивается до 1 мкм и отчетливо наблюдается на СЭМ снимках (рис. 76 в, г).

6.1.2. Микроструктура, морфология частиц и фазовый состав окисленной керамики $\text{MB}_2\text{-SiC-Cr}$ с малым содержанием хрома

Согласно результатам РФА (рис. 77), на поверхности образцов HS50Cr и HS100Cr присутствуют кристаллические фазы $m\text{-HfO}_2$, Cr_2O_3 и HfSiO_4 , однако интенсивность рефлексов силиката гафния значительно снижена по сравнению с образцами, не содержащими хром.

В образцах на основе диборида циркония наблюдается ряд отличий в фазовом составе: в образцах присутствует фаза $m\text{-ZrO}_2$ и незначительное количество тетрагонального диоксида циркония. Наличие примеси $t\text{-ZrO}_2$ согласуется с литературными данными, в которых указывается возможность стабилизации тетрагональной фазы оксидом хрома [108; 110]. Кроме того, по данным количественного РФА было установлено, что рефлексы моноклинной фазы диоксида циркония смещены относительно справочных значений (табл. 9), что подтверждает растворение оксида хрома в диоксиде циркония.

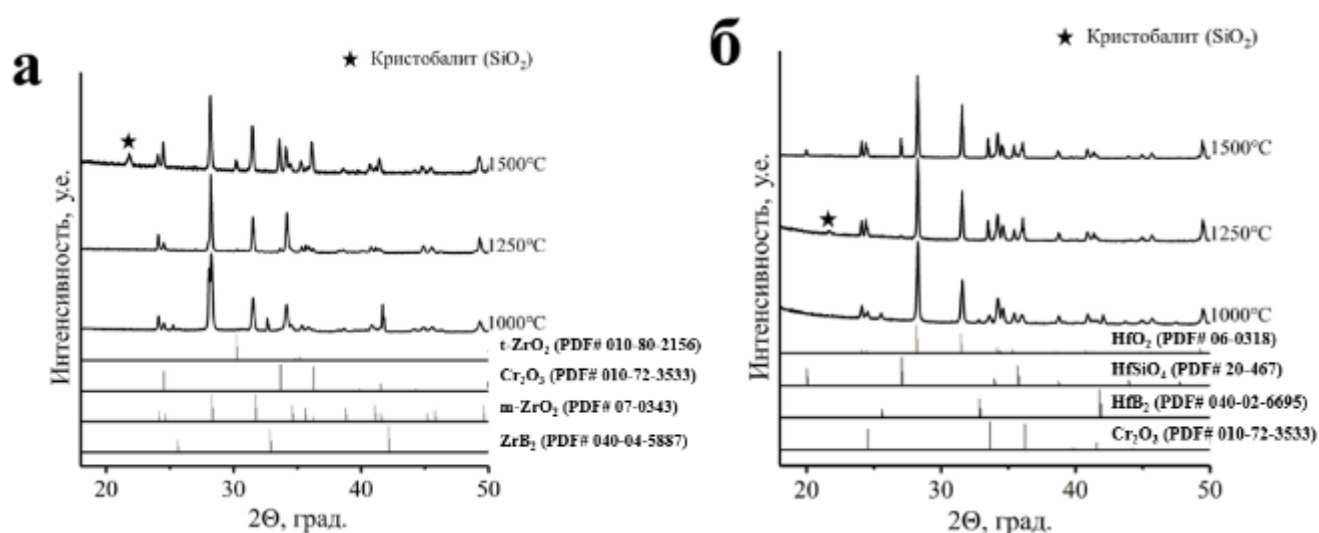


Рисунок 77. Рентгенограммы поверхности окисленных образцов ZS100Cr (а) и HS100Cr (б).

Таблица 9. Параметры решетки $m\text{-ZrO}_2$ в образцах ZS50Cr и ZS100Cr при различных температурах.

Образец	Температура, °C	Интервалы значений			
		a, Å	b, Å	c, Å	β , °
$m\text{-ZrO}_2$	чистый	5,1471	5,2125	5,313	99,12
ZS50Cr	1000	5,148- 5,312	5,197- 5,214	5,323- 5,322	99,12-98,12
ZS100Cr	1000	5,149- 5,310	5,198- 5,215	5,323- 5,321	99,14-98,15
ZS50Cr	1250	5,146- 5,306	5,205- 5,206	5,315- 5,320	99,22-99,20
ZS100Cr	1250	5,148- 5,303	5,208- 5,204	5,315- 5,320	99,23-99,22
ZS50Cr	1500	5,150	5,200	5,320	99,23
ZS100Cr	1500	5,151	5,202	5,322	99,23

Наличие хрома в системах приводит к ряду изменений в процессе окисления образцов при температуре 1000°C. Так, на поверхности образца HS100Cr можно наблюдать также крупные агрегаты, которые по данным элементного микроанализа состоят из оксида хрома (рис. 78 а). Поверхность образца ZS100Cr заполнена частицами оксида хрома, наблюдается их активный рост в форме тонких гексагональных пластинок, достигающих размеров 30 мкм (рис. 78 б).

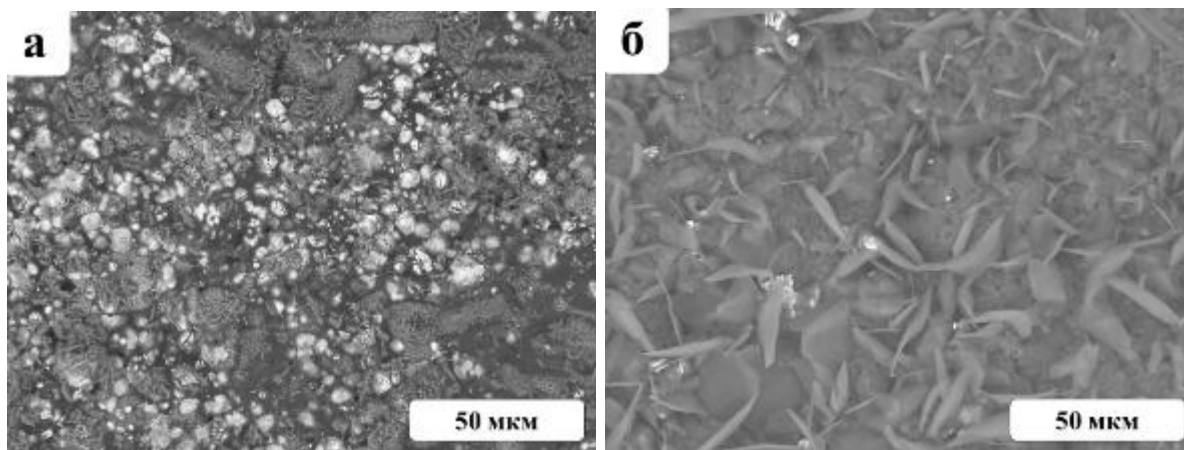


Рисунок 78. СЭМ снимки поверхности окисленных образцов HS100Cr (а), ZS100Cr (б) при температуре 1000°C.

Морфология внутренней части образцов, окисленных при 1000°C, имеет схожий характер с образцами, не содержащими хром: продукты окисления наблюдаются по всему объему образцов, преимущественно в областях с высокой пористостью (рис. 79 а, б).

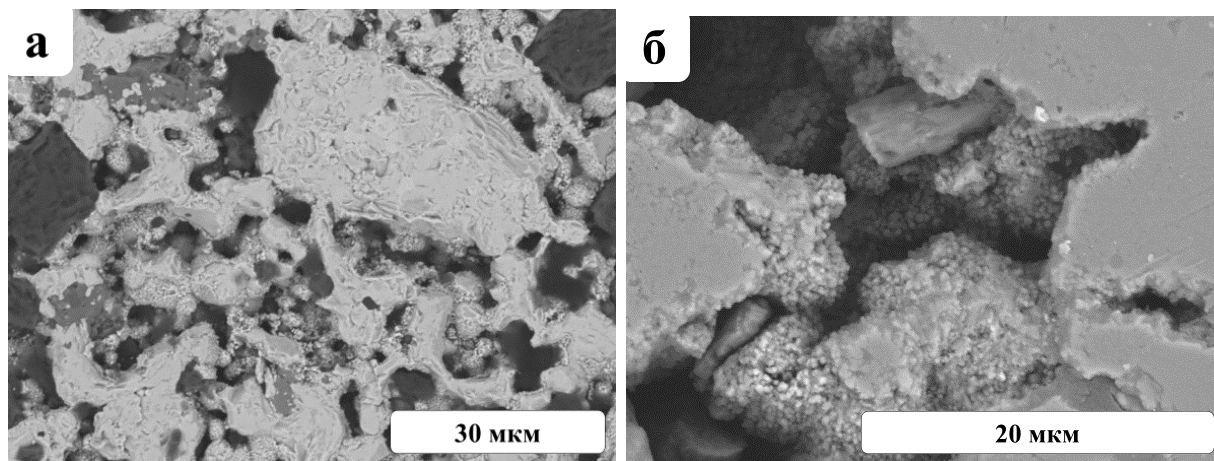


Рисунок 79. СЭМ снимки поверхности шлифов в объеме окисленных образцов HS100Cr (а), ZS100Cr (б) при температуре 1000°C.

Микроструктура поверхности образцов, окисленных при температуре 1500°C, имеет значительные отличия. Поверхность образца на основе диборида гафния полностью покрыта продуктами окисления, наблюдаются поры, вид которых свидетельствует о протекании процессов самозалечивания в оксидном

слое (рис. 80 а). В образцах на основе диборида циркония пористость оксидного слоя существенно ниже, однако в нем присутствуют крупные трещины, которые, по-видимому, образовались при окислении образца (рис. 80 б). Толщина оксидного слоя составляет 40-80 и 400-500 мкм для систем на основе HfB_2 и ZrB_2 , соответственно (рис. 80 в, г). Вероятно, столь высокая толщина оксидного слоя в системе $\text{ZrB}_2\text{-SiC-Cr}$ связана с процессом роста крупных пластинчатых кристаллов оксида хрома на поверхности этих образцов и растрескиванием оксидного слоя.

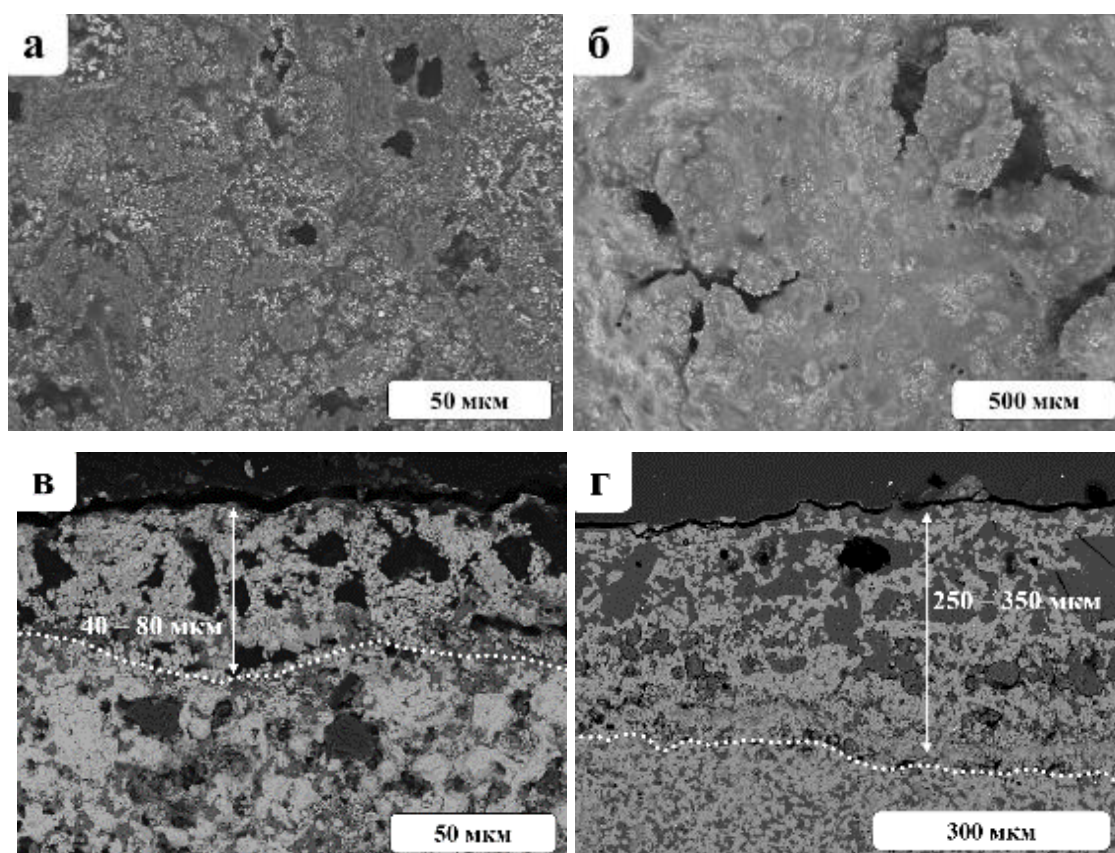


Рисунок 80. СЭМ снимки поверхности окисленных образцов HS100Cr (а), ZS100Cr (б) и их шлифов HS100Cr (в), ZS100Cr (г) при температуре 1500°C.

6.1.3. Микроструктура, морфология частиц и фазовый состав поверхности окисленной керамики $MB_2-SiC-Cr$ с большим содержанием хрома

Системы на основе диборида гафния и диборида циркония с большим содержанием хрома ($MS150Cr$ и $MS200Cr$, $M=Zr, Hf$) демонстрируют различное поведение при окислении, поэтому в данном разделе системы на основе диборида циркония и гафния будут рассмотрены отдельно.

Окисленная керамика $HfB_2-SiC-Cr$

По данным СЭМ снимков, морфологическая картина образцов на основе диборида гафния с высоким содержанием хрома после окисления при $1000^\circ C$ практически не отличается от образцов с малым содержанием хрома: оксиды плотно покрывают поверхность образца, увеличивается содержание хрома в оксидном слое (рис. 81 а). Толщина окисленного слоя по данным СЭМ невелика и составляет 1-2 мкм (рис. 81 б). В объеме образца окисленных форм не наблюдается, вероятно, данный факт связан с низкой пористостью образцов с высоким содержанием хрома.

СЭМ снимки образцов на основе диборида гафния, окисленных при $1500^\circ C$, также свидетельствуют о схожей морфологии их поверхности с образцами с меньшим содержанием хрома: наблюдается плотный оксидный слой на поверхности, присутствуют поры, имеющие признаки самозалечивания, однако количество таких пор значительно снижается, наблюдаются мелкие окристаллизованные гафнийсодержащие частицы призматической формы размерами 1-3 мкм (рис. 81 в).

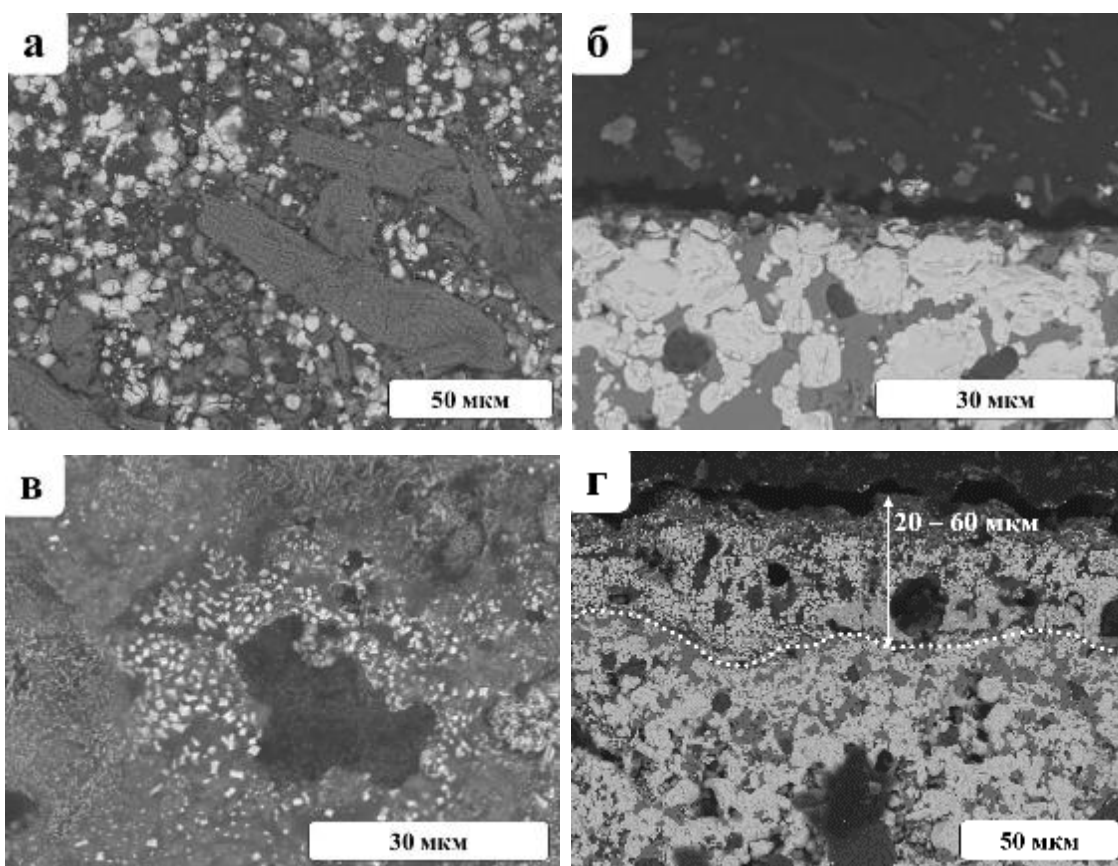


Рисунок 81. СЭМ снимки поверхности окисленных образцов HS200Cr при 1000°C (а) и при 1500°C (б) их шлифов при 1000°C (в) и 1500°C (г).

Микроструктура окисленного слоя на срезе имеет схожий с другими образцами характер. Толщина окисленного слоя составляет 20-60 мкм, что также может говорить об улучшении окислительной устойчивости образцов (рис. 81 г). При детальном рассмотрении СЭМ снимков и сопоставлении данных ЭДС анализа в оксидном слое можно выделить 3 подслоя (рис. 82 а, б):

1. Внешний, состоящий из частиц оксида хрома Cr_2O_3 , окруженных боросиликатным стеклом.
2. Промежуточный, состоящий из частиц HfO_2 и Cr_2O_3 , окруженных боросиликатным стеклом.
3. Внутренний, состоящий из частиц HfO_2 и HfSiO_4

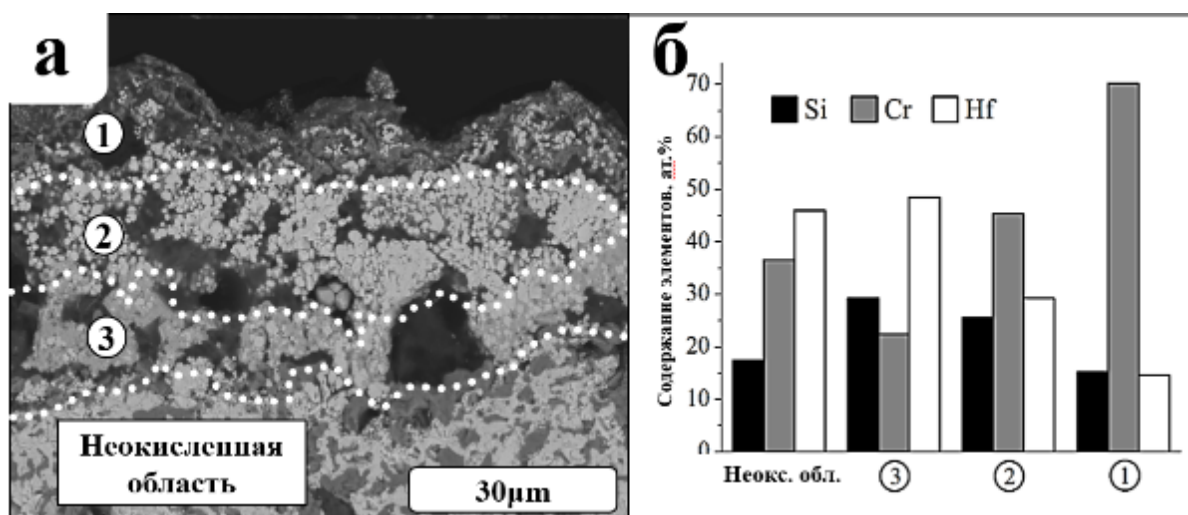


Рисунок 82. СЭМ окисленного слоя образца HS200Cr при 1500°C (а), и соответствующий зонам элементный анализ (б).

Данные РФА анализа поверхности (рис. 83) образца HS200Cr согласуются с СЭМ снимками среза, на которых видно, что силикат хрома действительно находится глубоко под поверхностью оксидного слоя и поэтому рефлексов силиката гафния не наблюдается либо их интенсивность значительно снижена, что согласуется с экранированием внешними продуктами окисления (формула 13).

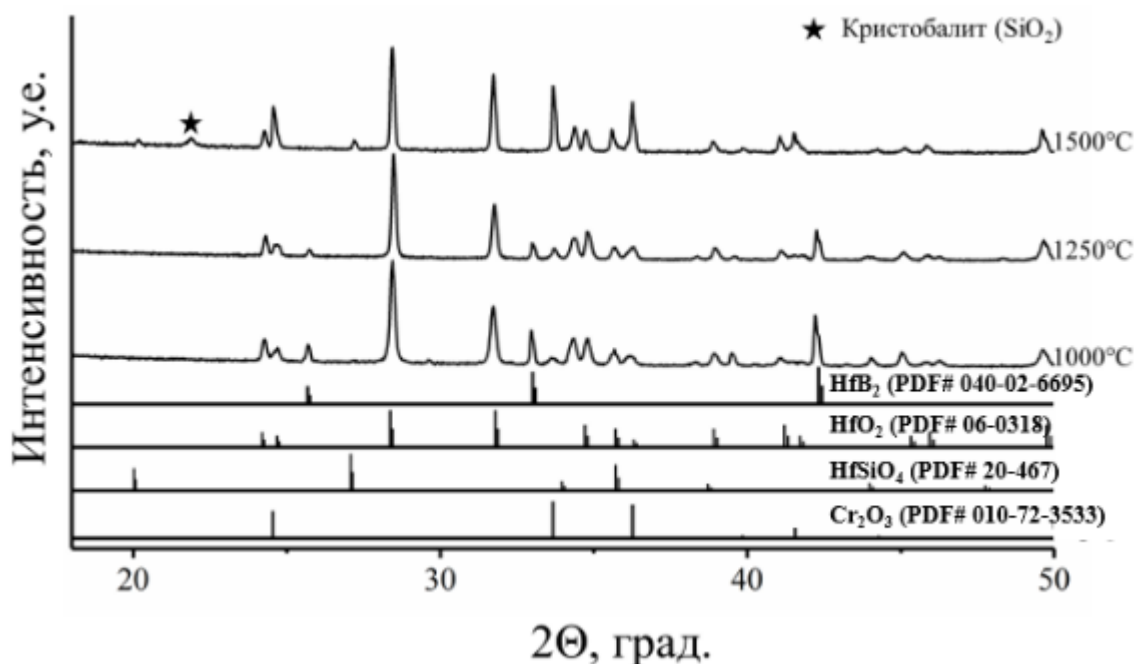


Рисунок 83. Рентгенограмма поверхности HS200Cr после окисления.

Окисленная керамика $ZrB_2-SiC-Cr$

Как было отмечено ранее, образцы системы $ZrB_2-SiC-Cr$ с большим содержанием хрома демонстрируют отличающийся от образцов $HfB_2-SiC-Cr$ характер окисления. По всей видимости, на поверхности данных образцов рост кристаллов оксида хрома в форме гексагональных пластинок [154; 155] происходит настолько интенсивно, что этот процесс приводит к образованию и развитию крупных трещин в оксидном слое (рис. 84). Это, в свою очередь, приводит к резкому снижению окислительной стойкости и разрушению образцов при окислительных тестах.

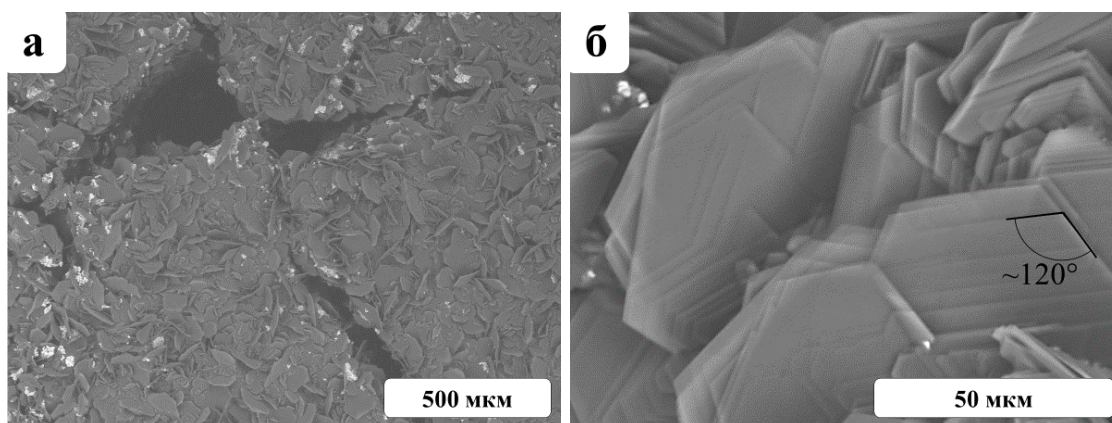


Рисунок 84. СЭМ снимки поверхности окисленного образца ZS200Cr при $1000^{\circ}C$ (а) и гексагональные пластинки Cr_2O_3 на поверхности (б).

Предположительная схема протекающих процессов представлена на рисунке 85. К сожалению, нельзя определенно сказать, с чем связан столь активный рост кристаллов. Вероятной причиной могло бы быть формирование при низких температурах метастабильных фаз $Zr-Cr-O$ [110; 156] и их дальнейшее разложение с формированием крупных частиц Cr_2O_3 . Можно предположить, что формирование крупных кристаллов приводит к механическим напряжениям и разрывам в оксидном слое на поверхности, что способствует формированию микротрещин и доступу кислорода к неокисленной части керамики.

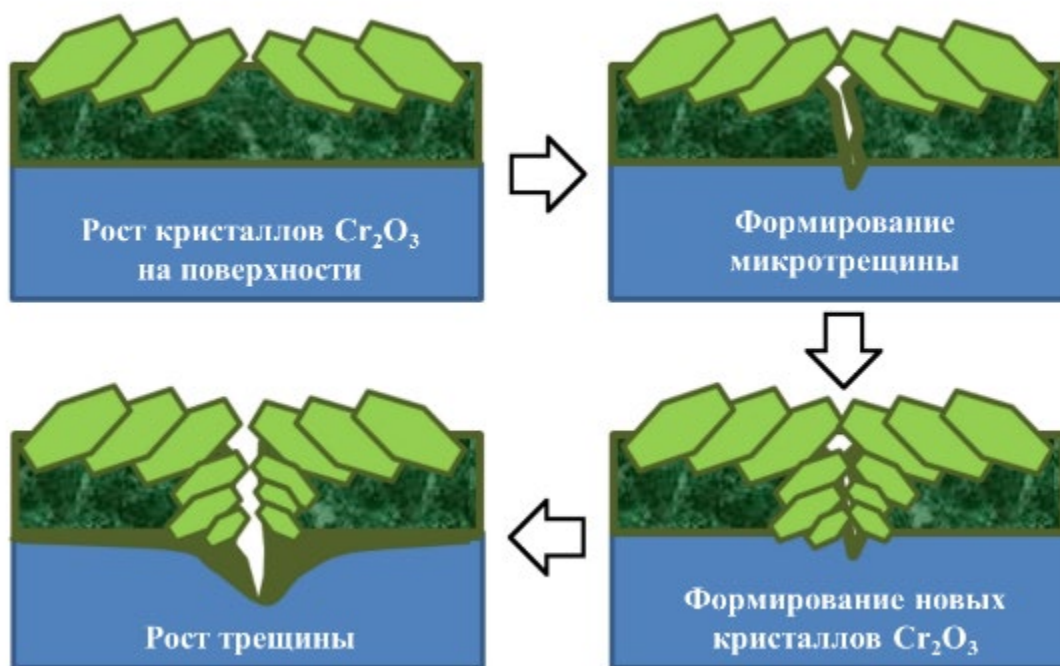


Рисунок 85. Схема разрушения образцов на основе ZrB_2 с большим содержанием хрома при окислении.

6.1.4. Количественная оценка окислительной устойчивости образцов

Анализ результатов измерения прироста массы образцов (рис. 86 а), полученных в ходе проведенных окислительных тестов, показывает, что в системе на основе $\text{HfB}_2\text{-SiC-Cr}$ с увеличением содержания хрома значительно (в 2,8-3,5 раза) снижается удельный прирост массы, а также снижается толщина окисленного слоя (рис. 86 б), что свидетельствует об улучшении окислительной стойкости керамики. На графике (рис. 86 а) можно наблюдать смену характера окисления со сквозного объемного на пассивный поверхностный при увеличении концентрации хрома, что связано с увеличением относительной плотности керамических компактов. При содержании Cr:SiC (2:1) значения толщины оксидного слоя и изменения массы окисленной $\text{HfB}_2\text{-SiC-Cr}$ керамики имеют тот же порядок величин, что и величины окисленных материалов $\text{MB}_2\text{-SiC}$, полученных традиционными методами – горячим прессованием и электроискровым спеканием [1].

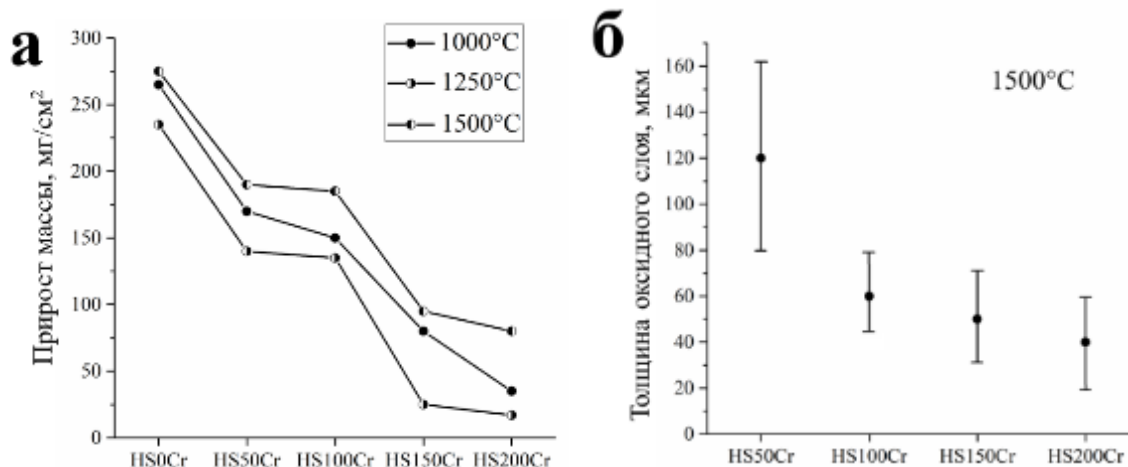


Рисунок 86. Графики прироста массы образцов системы $\text{HfB}_2\text{-SiC-Cr}$ (а) и толщины оксидного слоя после окисления при температуре 1500°C (б) в зависимости от содержания хрома в смесях.

Значительный разброс по толщине оксидного слоя (рис. 86 б) для образцов может быть связан с пористостью, так как для образца HS200Cr разброс по толщине оксидного слоя значительно ниже, чем для образца HS50Cr. Стоит также отметить, что для образцов HS50Cr и HS100Cr прирост массы в процессе окисления одинаков, в то время как толщина наблюдаемого поверхностного окисленного слоя различается, что может говорить о преобладающем объемном окислении образцов с относительной плотностью менее 75%.

Для образцов керамики $\text{ZrB}_2\text{-SiC-Cr}$ прирост массы при окислении был также измерен (рис. 87), однако, для образцов с высоким содержанием хрома расчет удельной величины не представляется возможным ввиду изменения геометрической формы образцов и их разрушения при окислении. По результатам окислительных тестов, можно заключить, что введение хрома в систему $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ не оказывает значительного влияния на ее окислительную стойкость, а при увеличении его содержания до $\text{Cr:SiC} = 3:2$ и более наблюдается образование поверхностных трещин и разрушение образцов.

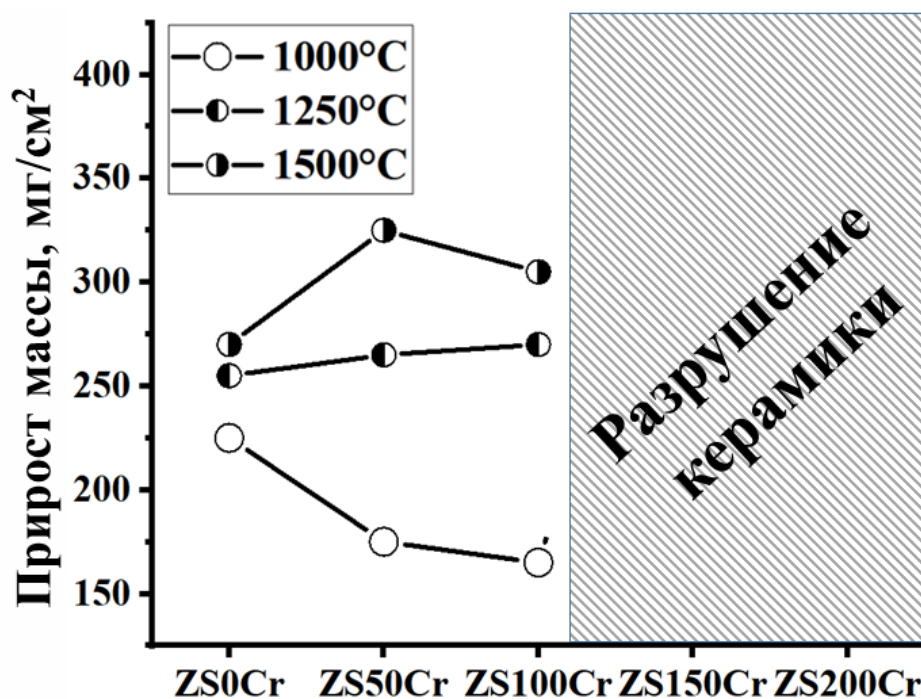


Рисунок 87. График прироста массы образцов системы ZrB₂-SiC-Cr при окислении в зависимости от содержания хрома.

6.2. Исследование абляционной устойчивости C/C композиционного материала с (W, Ir, Si, B) покрытием

В настоящем разделе представлены результаты исследования поведения (W,Ir,B)-содержащего покрытия на силицированных углеродных подложках при воздействии набегающего высокоскоростного потока воздуха (совместно с АО «ЦНИИСТ»). Абляционные испытания образца проводились на электродуговом плазмотроне, образец располагался перпендикулярно набегающему потоку. Температура поверхности контролировалась с помощью оптического пирометра, сфокусированного на горячей зоне образца. Детали эксперимента представлены в разделе 2.4.2. На рисунке 88 а представлен график зависимости температуры поверхности от времени абляционного воздействия на образец с (W,Ir,Si,B)-содержащим покрытием. Видно, что кривая нагрева поверхности образца имеет сложный характер.

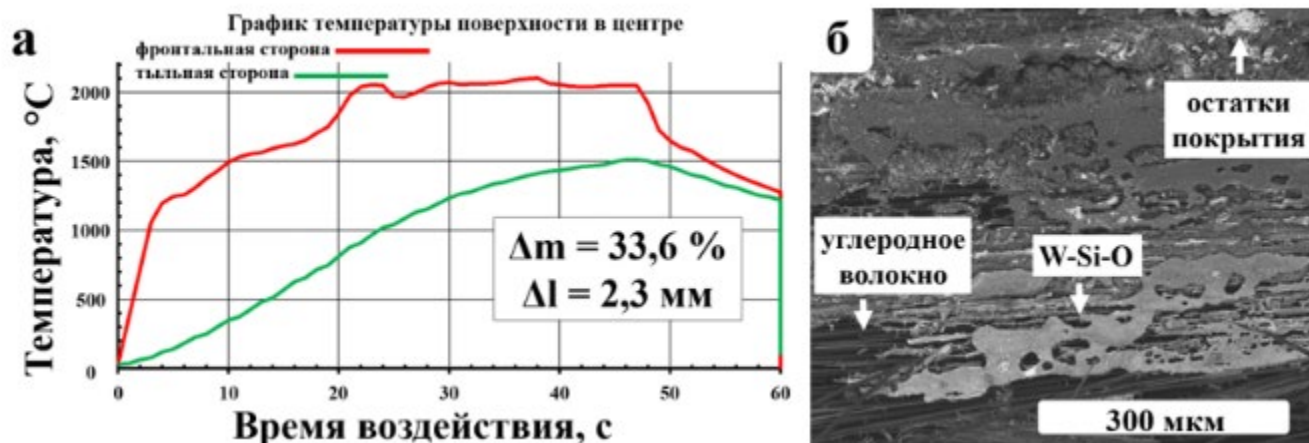


Рисунок 88. График температуры образца в центре газодинамического воздействия (а); СЭМ снимок поверхности образца с (W, Ir, Si, В)-содержащим покрытием в центре после испытания (б).

Такое поведение нагрева поверхности может быть связано с различными процессами: плавлением оксидных фаз (B_2O_3 , WO_3 , SiO_2) и IrSi [145; 146], испарением продуктов окисления материала и покрытия [69]. Глубина кратера в центре воздействия составила 2,3 мм (30% от исходной величины), прогар образца отсутствует. Потеря массы образца составляет 33,6% за 60 с воздействия. Такое значительное изменение массы может быть связано не только с окислением образца, но и с испарением оксидов вольфрама. По данным СЭМ/ЭДС различных зон, подвергнутых газодинамическому воздействию, непосредственно в центре кратера из-за абляционного уноса покрытие отсутствует, можно видеть компоненты подложки (рис. 88 б). На стенках кратера в некоторых местах присутствует стеклообразный слой, состоящий из SiO_2 и WO_3 . На еще большем удалении от центра сохранились остатки покрытия. Отметим, что образец с покрытием выдержал температуру $2100^\circ C$ в течение 60 секунд. Температура поверхности образца сравнения (силицированный С/С композит) достигала $1900^\circ C$, после чего образец подвергался активному окислению.

Согласно СЭМ и ЭДС поперечного разреза композита, на поверхности материала наблюдаются фазы W_xIr_{1-x} и IrSi (рис. 89 а). При этом в объеме композита на значительном удалении от поверхности, в пространстве между слоями

углеродного волокна, согласно СЭМ и ЭДС, присутствует фаза IrSi, которая по-видимому, при нагреве выше 1700°C расплавилась и пропитала композиционный материал (рис. 89 б).

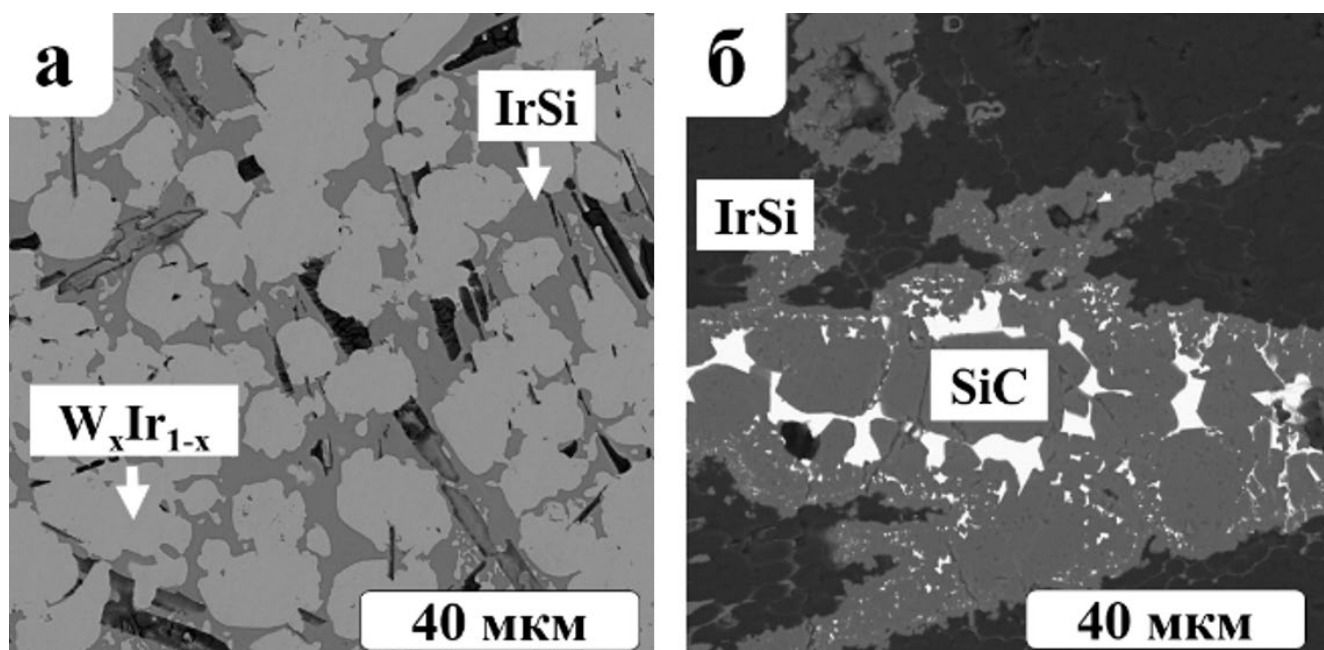


Рисунок 89. СЭМ поперечного среза образца с (W, Ir, Si, B) покрытием после воздействия высокоэнергетического газового потока: а – поверхность образца, область с покрытием, б – в объеме образца.

6.3. Заключение по главе 6

- Установлено, что плотная керамика на основе системы $\text{HfB}_2\text{-SiC-Cr}$ демонстрирует повышенную, по сравнению с $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ керамикой, окислительную устойчивость в стационарном воздухе при температурах 1000 – 1500°C. При окислении на поверхности керамики формируется плотный боросиликатный слой, содержащий тугоплавкие оксиды HfO_2 и Cr_2O_3 . С увеличением содержания хрома толщина оксидного слоя при прочих равных условиях уменьшается.
- Установлено, что введение хрома в систему $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ не способствует повышению окислительной устойчивости при температурах 1000 – 1500°C. Увеличение содержания хрома приводит к нарушению целостности защитного боросиликатного слоя за счет образования и роста крупных пластинчатых кристаллов Cr_2O_3 .
- Формирование плотных (W, Ir, Si, B)-содержащих покрытий на поверхности углеродных материалов с помощью промежуточной жидкой фазы представляется продуктивным подходом,
- Состав покрытия необходимо усложнить с учетом термохимических свойств продуктов окисления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты и выводы

1. Изучено взаимодействие в системах диборид циркония (гафния) – карбид кремния – хром при различном соотношении Cr:SiC. Установлено, что в системах MB_2 -SiC-Cr (M = Zr, Hf) при температуре 1500 ± 20 °C образуется промежуточная Cr-Si-C жидкая фаза. Она способствует формированию при относительно низкой температуре (1600°C) и молярном соотношении Cr:SiC = 2:1 без приложения давления плотно спеченной керамики, содержащей помимо MB_2 (M = Zr, Hf) и SiC фаз, также другие тугоплавкие фазы, а именно, ZrC или HfC, моноборид хрома (CrB), карбосилицид хрома ($Cr_5Si_3C_x$).
2. Изучено взаимодействие порошков W_2B и Ir в интервале температур 1000 – 1600°C . Установлено, что при 1000 - 1200°C в системе W_2B -Ir протекает твердофазное взаимодействие, а при 1300°C и выше – взаимодействие с участием расплавленного борида иридия - $IrB_{1.1}$. Присутствие жидкой фазы в системе W_2B -Ir облегчает формирование тугоплавких фаз WB, W_xIr_{1-x} , а также тройных боридов $W_2Ir_3B_{6-x}$ и $W_2Ir_5B_2$. Установлено, что при соотношении реагентов Ir: W_2B = 6:1 образуется новая фаза состава $W_2Ir_5B_2$, которая ранее не упоминалась в литературе. Взаимодействие W_2B с иридием в контактных парах W_2B -Ir под нагрузкой при температурах 1200 – 1800°C приводит к образованию только интерметаллида W_xIr_{1-x} и WB, что можно объяснить большим избытком W_2B .
3. Разработан подход к формированию тугоплавких покрытий на графитовой подложке методом последовательного распыления суспензий порошковых смесей Cr-SiC с последующим прогревом при 1600°C для получения внутреннего слоя и порошковых смесей HfB₂-SiC-Cr с последующим прогревом при 1600°C для получения внешнего слоя. Установлено, что в процессе термообработки при 1600°C образуется жидкость на основе Cr-Si-C, которая обеспечивает прочное сцепление внутреннего слоя с графитовой подложкой с

образованием карбидов SiC и Cr₃C₂. Двухслойные покрытия, состоящие из тугоплавких соединений, HfC, HfB₂, SiC, CrB и Cr₅Si₃C_x, растрескиваются и отслаиваются вследствие разницы КТР подложки и компонентов покрытия.

4. Установлено, что плотная керамика на основе системы HfB₂-SiC-Cr демонстрирует повышенную, по сравнению с HfB₂-SiC керамикой, окислительную устойчивость в стационарном воздухе при температурах 1000 – 1500°C. При окислении на поверхности керамики формируется плотный боросиликатный слой, содержащий тугоплавкие оксиды HfO₂ и Cr₂O₃. С увеличением содержания хрома толщина оксидного слоя при прочих равных условиях уменьшается. Установлено, что введение хрома в систему ZrB₂-SiC не способствует повышению окислительной устойчивости при температурах 1000 – 1500°C. Увеличение содержания хрома приводит к нарушению целостности защитного боросиликатного слоя за счет образования и роста крупных пластинчатых кристаллов Cr₂O₃.
5. Разработан подход к формированию плотного (W, Ir, Si, B)-содержащего покрытия на углеродном композиционном материале с участием промежуточной жидкой фазы. Покрытие достаточно хорошо сцеплено с подложкой и состоит из тугоплавких вольфрам-содержащих фаз (моноборида и интерметаллида W_xIr_{1-x}), а также IrSi.

Перспективы дальнейшей разработки темы

Результаты, полученные при исследовании процессов, протекающих в многокомпонентных MB₂-SiC-Cr (M=Zr, Hf) и W₂B-Ir системах, имеют фундаментальное значение. Следующим шагом должно стать более углубленное изучение W – Ir – B системы с точки зрения фазового состава, выяснения возможности образования новых фаз(ы), их физико-химических свойств, а также уточнения составов фаз, обнаруженных на данном этапе исследования. Результаты, полученные при исследовании высокотемпературного взаимодействия в системе W – B – Ir, будут использованы для разработки оптимального состава высокотемпературной антиокислительной защиты конструкционных материалов.

На основе результатов испытаний материалов с антиокислительными покрытиями будут даны практические рекомендации по составу и методике нанесения покрытий.

При исследовании процессов, протекающих в многокомпонентных MB_2 -SiC-Cr (M=Zr, Hf) системах, необходимо будет сосредоточиться на детальном изучении взаимодействия промежуточной жидкой фазы с компонентами систем ZrB_2 -SiC-Cr и HfB_2 -SiC-Cr. Важным шагом станет изучение вязкости многокомпонентных систем при высоких температурах. Полученные данные будут использованы при разработке и оптимизации технологических процессов получения плотной тугоплавкой монокристаллической керамики и плотных керамических покрытий методами, которые допускают образование жидкой фазы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fahrenholtz W.G., Ultra-High Temperature Ceramics: Materials for Extreme Environment Applications, First Edition / W.G. Fahrenholtz, E.J. Wuchina, W.E. Lee, and Y. Zhou. // Wiley–American Ceramic Society – 2014. – P. 464
2. Wu W., Tungsten and iridium multilayered structure by DGP as ablation–resistance coatings for graphite / W. Wu, Z. Chen, H. Cheng [et al.] // Applied Surface Science. – 2011. – V. 257. – Issue 16. – P. 7295–7304
3. Lin. Y., Oxidation resistance of WB and W₂B–W neutron shields / Y. Lin, C. Mcfadzean, S.A. Humphry–baker // Journal of Nuclear Materials. – 2022. – V. 565. – Art. 153762.
4. Fahrenholtz W.G., Refractory diborides of zirconium and hafnium / W.G. Fahrenholtz, G.E. Hilmas, I.G. Talmy, J.A. Zaykoski // Journal of the American Ceramic Society. – 2007. – V. 90. – Issue 5. – P. 1347–1364.
5. Самсонов Г.И., Бориды / Г.И. Самсонов, Т.И. Серебрякова. – М. – Атомиздат. – 1975. – С. 376 .
6. Wuchina W., UHTCs: Ultra-High Temperature Ceramic Materials for Extreme Environment Applications / E. Wuchina, E. Opila, M. Opeka, et al. // Electricity society. – 2007. – V. 6. – Issue 4. – P. 30–36.
7. Johnson S.M., Ultra High Temperature Ceramics: Application, Issues and Prospects. / S.M. Johnson // 2nd Ceramic Leadership Summit. [Электронный ресурс] – Baltimore, MD, United States, 2011. – URL: <http://ceramics.org/wp-content/uploads/2011/08/applications-uhtc-johnson.pdf>
8. Bansal N.P., Handbook of Ceramic Composites / N.P. Bansal. – Springer New York. – NY, 2005. – P. 554
9. Zeng Y., Ablation–resistant carbide Zr_{0.8}Ti_{0.2}C_{0.74}B_{0.26} for oxidizing environments up to 3,000°C / Y. Zeng, D. Wang, X. Xiong, [et al.] // Nature Communications. – 2017. – V. 8. – Issue 5. – P. 1–9.
10. Gasch M., Physical characterization and arcjet oxidation of hafnium–based ultra high temperature ceramics fabricated by hot pressing and field–assisted sintering / M.

Gasch, S. Johnson // Journal of the European Ceramic Society. – 2010. – V. 30. – Issue 11. – P. 2337–2344.

11. Aliasgarian R., The ablation behavior of ZrB_2 –SiC coating prepared by shrouded plasma spray on SiC–coated graphite / R. Aliasgarian, M. Naderi, S.E. Mirsalehi, S. Safi // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – V. 742. – P. 797–803.

12. Maity T.N., Spark Plasma Sintering of Materials: Advances in Processing and Applications / T.N. Maity, N.K. Gopinath, K. Biswas [et al.] // Spark Plasma Sintering of Ultrahigh Temperature Ceramics. – Cham : Springer International Publishing, 2019. – P. 369–440.

13. Levashov E.A., Self–propagating high–temperature synthesis of advanced materials and coatings / E.A. Levashov, A.S. Mukasyan, A.S. Rogachev, D.V. Shtansky // International Materials Reviews. – 2017. – Vol. 62. – Issue 4. – P. 203–239.

14. Гузанов Б.Н., Технология получения композиционных конгломератных порошков для плазменного напыления высокотемпературных защитных покрытий / Б.Н. Гузанов, Н.Б. Пугачева (Вандишева), Е.Ю. Слукин и [и др.] // Обработка металлов – 2021. – Т. 23. – № 1. – С. 6–20.

15. Lipke D.W., Ultra–high temperature oxidation of a hafnium carbide–based solid solution ceramic composite / D.W. Lipke, S.V. Ushakov, A. Navrotsky, W.P. Hoffman // Corrosion Science. – 2014. – V. 80. – P. 402–407

16. Saito N., Wettability and transient liquid phase bonding of hafnium diboride composite with Ni–Nb alloys / N. Saito, Y. Yamaoka, et al. // Journal of Materials Science. – 2012. – V. 47. – Issue 24. – P. 8454–8463.

17. Ji W., Transient liquid phase spark plasma sintering of B_4C –based ceramics using Ti–Al intermetallics as sintering aid / W. Ji, R.I. Todd, W. Wang, et al. // Journal of the European Ceramic Society. – 2016. – V. 26. – Issue 10. – P. 2419–2426.

18. ZrB_2/HfB_2 –SiC Сверхвысокотемпературные керамические материалы, модифицированные углеродными компонентами (обзорная статья) / Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // Журнал неорганической химии. – 2018. – Т. 63. – № 14. – С. 1772–1795.

19. Ткаченко Л.А., Защитные жаропрочные покрытия углеродных материалов / Л.А. Ткаченко, А.Ю. Шаулов, А.А. Берлин // Неорганические материалы. – 2012. – Т. 48. – № 3. – С. 261–271.
20. Matkovich V.I., Boron and Refractory Borides / V.I. Matkovich. – NY, 1977. – P. 656.
21. Carney C.M., Oxidation resistance of hafnium diboride ceramics with additions of silicon carbide and tungsten boride or tungsten carbide / C.M. Carney, T.A. Partharathy, M.K. Cinibulk // Journal of the American Ceramic Society. – 2011. – V. 94. – Issue 8. – P. 2600–2607..
22. Venkateswaran T., Densification and properties of transition metal borides–based cermets via spark plasma sintering / T. Venkateswaran, B. Basu, G.B. Raju, D.Y. Kim // Journal of the European Ceramic Society. – 2006. – V. 26. – Issue 13. – P. 2431–2440.
23. Continuous SiC fibers–ZrB₂ composites / L. Zoli, V. Medri, C. Melandri, D. Sciti // Journal of the European Ceramic Society. – 2015. – V. 35. – Issue 16. – P. 4371–4376.
24. Guo S.Q., Densification of ZrB₂–based composites and their mechanical and physical properties: A review / S.Q. Guo // Journal of the European Ceramic Society. – 2009. – V. 29. – Issue 6. – P. 995–1011.
25. Khanra A.K., Effect of Ni additives on pressureless sintering of SHS ZrB₂ / A.K. Khanra, M.M. Godkhindi // Advances in Applied Ceramics. – 2005. – V. 104. – Issue 6. – P. 273–276.
26. Narumi T., Thermodynamic evaluation of the C–Cr–Si, C–Ti–Si, and C–Fe–Si systems for rapid solution growth of SiC / T. Narumi, S. Kawanishi, T. Yoshikawa, [et al.] // Journal of Crystal Growth. – 2014. – V. 408. – P. 25–31.
27. Windsor C.G., Tungsten boride shields in a spherical tokamak fusion power plant / C.G. Windsor, J.O. Astbury, J.J. Davidson [et al.] // Nuclear Fusion. – 2021. – V. 61. – Issue 8. – Art. 086018.
28. Li C., Effect of WB on oxidation behavior and microstructure evolution of ZrB₂–SiC coating / C. Li, Y. Niu, T. Liu, et al. // Corrosion Science. – 2019. – V. 155. – P. 155–163.

29. Baklanova N.I., The first evidence of the high oxidation resistance of the novel ternary tantalum–iridium–boron phase / N.I. Baklanova, V.V. Lozanov, A.T. Titov // *Corrosion Science*. – 2019. – V. 160. – Issue 5. – Art. 108178.
30. Baklanova N.I., One–step preparation of TaIr₃–based material and its ablation performance under extreme environmental conditions / N.I. Baklanova, V.V. Lozanov, A.T. Titov // *Corrosion Science*. – 2018 – V. 143. – Issue 5. – P. 337–346.
31. Raub E., Die Legierungen der Platinbeimetallo mit Wolfram / E. Raub, P. Walter, ed. K. Ruthardt // *In Festschrift aus Anlass des 100–Jahrigen Jubiläums der Firma*. – Hanay, Germany, 1951. – P. 124–146.
32. Rogl P., Ternäre Komplexboride in den Dreistoffen: {Mo, W}–{Ru, Os}–B und W–Ir–B / P. Rogl, H. Nowotny, F. Benecovsky // *Monatshefte für Chemie*. – 1970. – V. 101. – Issue 3. – P. 850–854.
33. Сорокин О.Ю., Керамические композиционные материалы с высокой окислительной стойкостью для новейших летательных аппаратов (обзор) / О.Ю. Сорокин, Д.В. Гращенков [и др.] // *Труды ВИАМ*. – 2014. – № 6. – С. 8–8.
34. Солнцев С.С., Некоторые особенности покрытий для плиток многоразовой теплозащиты орбитальных космических кораблей / С.С. Солнцев // *Труды ВИАМ*. – 2014. – № 2.
35. Лебедева Ю.Е., Защитные высокотемпературные покрытия для композиционных материалов на основе SiC / Ю.Е. Лебедева, В.Попович, Л.А. Орлова // *Труды ВИАМ*. – 2013. – № 2.
36. Vorotilo S., Ab–initio modeling and experimental investigation of properties of ultra–high temperature solid solutions Ta_xZr_{1–x}C / S. Vorotilo, K. Sidnov, I. Mosyagin [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – V. 778. – P. 480–486.
37. Moskovskikh D.O., High–entropy (HfTaTiNbZr)C and (HfTaTiNbMo)C carbides fabricated through reactive high–energy ball milling and spark plasma sintering / D.O. Moskovskikh, S.A. Vorotilo, A.S. Sedegov [et al.] // *Ceramics International*. – 2020. – Vol. 46. – Issue 11. – P. 19008–19014.

38. Житнюк С.В., Бескислородные керамические материалы для аэрокосмической техники (обзор): Защитные и функциональные покрытия / С.В. Житнюк // руды ВИАМ. – 2018. – № 8. – С. 81–88.
39. Симоненко Е.П., Поведение ультравысокотемпературного керамического материала $\text{HfB}_2\text{-SiC-Y}_5\text{Al}_5\text{O}_{12}$ под воздействием сверхзвукового потока диссоциированного воздуха / Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, А.Н. Гордеев и др. // Журнал неорганической химии. – 2020. – Т. 65. – № 10. – С. 1397–1407.
40. Лаборатория физикохимии тугоплавких и редких металлов и сплавов // [Электронный ресурс] URL: <https://www.imet.ac.ru/laboratorii/412890/>
41. Лаборатория физикохимии и технологии покрытий // [Электронный ресурс] URL: <https://www.imet.ac.ru/laboratorii/412901/>
42. Shcherbakov V.A., Ta_4HfC_5 Ceramic by Electro–Thermal Explosion under Pressure: Thermal and Electrical Parameters of the Process / V.A. Shcherbakov, A.N. Gryadunov, I.E. Semenchuk, M.I. Alymov // International Journal of Self–Propagating High–Temperature Synthesis. – 2022. – V. 31. – Issue № 1. – P. 1–5.
43. Barinov V. Yu., Obtaining a pseudo–alloy W – Cu / V.Yu. Barinov // Physics and Chemistry of Materials Treatment. – 2022. – V. 4. – P. 72–75.
44. Семенов А.А., Распыление керамик и керамических композитов потоками ионов низких энергий / А.А. Семенов // МАИ. – М. – 2015. – С.103.
45. Астапов А.Н., Обзор отечественных разработок в области защиты углеродсодержащих материалов от газовой коррозии и эрозии в скоростных потоках плазмы / А.Н. Астапов, В.С. Терентьева // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2015. – № 4. – С. 50.
46. Астапов А.Н., Получение жаростойких покрытий по безобжиговой шликерной технологии. Часть 1 // А.Н. Астапов, В.С. Терентьева // Электрометаллургия. – 2019. – Т. 0. – № 3. – С. 24–33.
47. Лаборатория высокотемпературной химии гетерогенных процессов // [Электронный ресурс] URL: http://www.iscras.ru/?page_id=8006

48. Karataev E.V., Analysis of mixing of impinging radial jets with crossflow in the regime of counter flow jet formation / E.V. Kartayev, V.A. Emel'kin, M.G. Ktarkherman [et al.] // Chemical Engineering Science. – 2014. – V. 119. – P. 1–9.
49. Морозова Т., «Космические» ультратермостойкие материалы можно получить искровым спеканием / Т. Морозова // [Электронный ресурс] URL: <https://scfh.ru/news/kosmicheskie-ultratermostoykie-materialy-mozhno-poluchit-iskrovym-spekaniem/>
50. Шестаков В.А., Оценка температурного диапазона процессов синтеза порошковых композиционных материалов V_4C-TiB_2 И V_4C-ZrB_2 / В.А. Шестаков, Т.С. Гудыма, Ю.Л. Крутский [и др.] // Inorganic Materials. – 2021. – V. 57. – Issue 5. – P. 481–486.
51. Лигачев А.Е., Влияние мощного импульсного ионного пучка на рельеф поверхности вольфрама / А.Е., Лигачев, М.В. Жидков, Ю.Р. Колобов [и др.] // Неорганические материалы: Прикладные исследования. – 2023. – Т. 14. – № 3. – С. 632–635.
52. Pak A. Ya., Machine learning–driven synthesis of $TiZrNbHfTaC_5$ high–entropy carbide / A. Ya. Pak, V. Sotskov, A. A. Gumovskaya [et al.] // Computational Materials. – 2023. – V. 9. – Issue 1. – P. 7.
53. Kashkarov E.B., Functionally graded laminated composites fabricated from MAX–phase filled preceramic papers: Microstructure, mechanical properties and oxidation resistance / E.B. Kashkarov, D.G. Krotkevich, Y.R. Mingazova [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2022. – V. 42. – Issue 5. – P. 2062–2072.
54. Главный институт «Роскосмоса» провел успешные испытания разработки ТГУ // [Электронный ресурс] URL: https://priority2030.tsu.ru/news/best_practices/318/
55. Прямилова Е.Н., Термохимическая стойкость керамики на основе боридов циркония и гафния / Е.Н. Прямилова, В.З. Пойлов, Ю.Б. Лямин // Вестник ПНИПУ. – № 4. – С. 55–67
56. Гельфонд Н.В., Формирование тонких пленок металлов платиновой группы методом импульсного МОСVD. I. Формирование Ir–слоев / Н.В. Гельфонд, Н.Б.

- Морозова, П.П. Семянников [и др.] // Журнал структурной химии. – 2012. – Т 53. – № 4. – С. 715–724.
57. Гельфонд Н.В., Structure of Ir and Ir–Al₂O₃ coatings obtained by chemical vapor deposition in the presence of oxygen / Н.В. Гельфонд, Н.Б. Морозова, И.К. Игуменов [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2010. – Т. 51. – № 1. – С. 82–91.
58. Gelfond N.V., Deposition of Ir Nanostructured Thin Films by Pulse CVD / N. V. Gelfond, P.P. Semyannikov, S.V. Trubin [et al.] // ECS Transactions. – 2009. – V. 25. – Issue 8. – P. 871–874.
59. Wang X., Preparation and characterization of Ir coating on Mo network with a W bond-coat / X. Wang, P. Yan, J. Du, et al. // Rare Metal Materials and Engineering. – 2016. – V. 45. – Issue 1. – P. 2768–2773.
60. Zeiringer I., Crystal structures and constitution of the binary system iridium–boron / I. Zeiringer, X. Cheng, X.–Q. Chen, et al. // Science China Materials. – 2015. – V. 58. – Issue 8. – P. 649–668.
61. Aguirre T.G., Zirconium–diboride silicon–carbide composites: A review / T.G. Aguirre, B.W. Lamm, C.L. Cramer, D.J. Mitchell // Ceramics International. – 2022. – V. 48. – Issue 6. – P. 7344–7361.
62. Lawson J.W., *Ab Initio* Computations of Electronic, Mechanical, and Thermal Properties of ZrB₂ and HfB₂ / J. W. Lawson, C. W. Bauschlicher, M. S. Daw // Journal of the American Ceramic Society. – 2011. – V. 94. – Issue 10. – P. 3494–3499.
63. Шейн И.Р., Зонная структура гексагональных диборидов ZrB₂, VB₂, NbB₂, and TaB₂. Сравнение со сверхпроводящим MgB₂ / И.Р. Шейн, А.Л. Ивановский // Физика твердого тела. – 2002. – Т. 44. – № 10. – С. 1833–1839.
64. Vajeeston P., Electronic structure, bonding, and ground–state properties of AlB₂–type transition–metal diborides / P. Vajeeston, P. Ravindran, C. Ravi, R. Asokamanil // Physical Review B. – 2001. – V. 63. – Issue 4. – Art. 045115.
65. Самсонов И.М., Тугоплавкие соединения / И.М. Самсонов, Г.И. Веницкий. – Металлургия. – М. – 1976. – С. 560.

66. Clarke D.R., Thermal barrier coating materials / D.R. Clarke, S.R. Phillpot // *Materials Today*. – 2005. – V. 8. – Issue 6. – P. 22–29.
67. The Engineering ToolBox. Metals, Metallic Elements and Alloys – Thermal Conductivities // [Электронный ресурс] URL: https://www.engineeringtoolbox.com/thermal-conductivity-metals-d_858.html.
68. Xuan Y., High temperature microhardness of ZrB₂ single crystals / Y. Xuan, C.–H. Chen, S. Otani // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2002. – V. 35. – Issue 20. – P. 98–100.
69. Казенас Ю.В., Испарение оксидов / Ю.В. Казенас, Е.К. Цветков. – Наука. – М. – 1997. – С. 543.
70. Parthasarathy T.A., Modeling oxidation kinetics of SiC –containing refractory diborides / T.A. Parthasarathy, R.A. Rapp, M. Opeka, M.K. Cinibulk // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2012. – V. 95. – Issue 1. – P. 338–349.
71. Murthy T.S.R.C., Densification and oxidation behavior of a novel TiB₂–MoSi₂–CrB₂ composite / T.S.R.C. Murthy, J.K. Sonber, C. Subramanian, et al. // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2013. – V. 36. – P. 243–253.
72. Sonber J.K., Effect of CrSi₂ and HfB₂ addition on densification and properties of ZrB₂ / J.K. Sonber, T.S.R.C. Murthy, C. Subramanian, et al. // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2012. – V. 31. – P. 125–131.
73. Usta M., The characterization of borided pure tungsten / M. Usta, I. Ozbek, M. Ipek [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2005. – V. 194. – Issue 2–3. – P. 330–334.
74. Kvashnin A.G., New Tungsten Borides, Their Stability and Outstanding Mechanical Properties / A.G. Kvashnin, H.A. Zakaryan, C. Zhao [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2018. – V. 9. – Issue 12. – P. 3470–3477.
75. Sharma P., Electronic and Lattice Distortions Induce Elastic Softening in Refractory Multicomponent Borides / P. Sharma, G. Balasubramanian // *Chemistry of Materials*. – 2023. – Vol. 35. – № 18. – P. 7511–7520.
76. Okada S., Preparations and some properties of W₂B, δ–WB and WB₂ crystals from high–temperature metal solutions / S. Okada, K. Kudou, T. Lundström // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 1995. – V. 34. – Issue 1. – P. 226–231.

77. Silverstroni L., Ultra-high temperature ceramics with exceptional strength at elevated temperature / L. Silverstroni, N. Gilli, D. Sciti, [et al.]// [Электронный ресурс] URL : https://dc.engconfintl.org/cgi/viewcontent.cgi?article=1034&context=uhtc_v
78. Ni D.-W., Pressureless sintering of HfB₂-SiC ceramics doped with WC / D.-W. Ni, J.-X. Liu, G.-J. Zhang // Journal of the European Ceramic Society. – 2012. – V. 32. – Issue 13. – P. 3627–3635.
79. Ning S., Anomalous Defect Dependence of Thermal Conductivity in Epitaxial WO₃ Thin Films / S. Ning, S.C. Huberman, Z. Ding [et al.]// Advanced Materials. – 2019. – V. 31. – Issue 43. – Art. 1903738.
80. Huang Y., First-principles and calphad-type study of the Ir-Mo and Ir-W : Metallurgy / Y. Huang, B. Wu, F. Li [et al.]// Journal of Mining and Metallurgy. – V. 56. – Issue 1. – P. 109–118.
81. ТЫЛКИНА М.А., Система Иридий-Вольфрам / М.А. ТЫЛКИНА, В.П. Полякова, В.С. Шехтман // Журнал неорганической химии. – 1963. – Т. 8. – № 11. – С. 2649–2555.
82. Гегузин Я.Е., Физика спекания / Я.Е. Гегузин. – Наука. – М. – 1984. – С. 312.
83. Дудина Д.В., Современные методы спекания порошков. Особенности структурообразования спеченных материалов: монография / Д.В. Дудина, В.Г. Буров. – Новосибирск : НГТУ, 2020. – 162 с.
84. Ashby M.F., A first report on sintering diagrams / M. F. Ashby// Acta metallurgica. – 1974. – V. 22. – Issue 3. – С. 275–289.
85. Sciti D., Sintering and Densification Mechanisms of Ultra-High Temperature Ceramics / D. Sciti, L. Silvestroni, V. Medri, F. Monteverde. – Text : electronic // Ultra-High Temperature Ceramics / eds. W.G.Fahrenheit [et al.]. – Wiley. – 2014. – P. 112–143. – [Электронный ресурс] URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9781118700853.ch6> (date accessed: 10.03.2024).
86. Истомин С.В., Самые знаменитые изобретатели России / С.В. Истомин. – Вече. – М. – 2002. – С. 480.

87. Дудина Д.В., Закономерности формирования фазового состава и структуры композиционных материалов и покрытий в условиях неравновесного компактирования и импульсных воздействий: дис. ... док. тех. н.:05.16.09. - НТГУ - Новосибирск. - 2017. - С. 305.
88. Olevsky E.A., Impact of Thermal Diffusion on Densification During SPS / E.A. Olevsky, L. Froyen // Journal American Ceramic Society. – 2009. – V. 132. – P. 122–132.
89. Токита М., Настоящее и будущее технологий спекания керамики в связи с разработкой метода электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) / М. Токита // Российские нанотехнологии. – 2015. – Т. 10. – № 3–4. – С. 80–85.
90. Munir Z.A., The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method / Z. A. Munir, U. Anselmi–Tamburini, M. Ohyanagi // Journal of Materials Science. – 2006. – V. 41. – Issue 3. – P. 763–777.
91. Monteverde F., Microstructure and mechanical properties of an $\text{HfB}_2+30\text{vol.}\% \text{SiC}$ composite consolidated by spark plasma sintering / F. Monteverde, C. Melandri, S. Guicciardi // Materials Chemistry and Physics. – 2006. – Vol. 100. – Issue 2–3. – P. 513–519.
92. Астапов А.Н., Основные проблемы при создании систем тепловой защиты на базе структурно–неоднородных материалов и методы их решения / А.Н. Астапов, С.И. Жаворонок, А.С. Курбатов [и др.] // Теплофизика высоких температур. – 2021. – Т. 59. – № 2. – С. 248–279.
93. Терентьева В.С., Концептуальная модель защиты особожаропрочных материалов в гиперзвуковых потоках окислительного газа: Порошковая металлургия и функциональные покр / В.С. Терентьева, А.Н. Астапов // Известия вузов. – 2017. – № 3. – С. 51–64.
94. Лавриненко И.А., Спекание в присутствии жидкой металлической фазы / И.А. Лавриненко, В.Н. Еременко, Ю.В. Найдич. – Киев. – Наукова думка. – 1967. – С. 123.

95. Kingery W.D., Densification during sintering in the presence of a liquid phase. I. Theory / W.D. Kingery // *Journal of Applied Physics*. – 1959. – V. 30. – Issue 3. – P. 301–306.
96. Viswanadham J., *Science of Hard Materials* / J. Viswanadham, R. K. Rowcliffe, D.J. Gurland. – Wyoming : A Division of Plenum Publishing Corporation. – 1981. – P. 1011.
97. Smith C.S., *Introduction to Grains, Phases, and Interfaces—an Interpretation of Microstructure* / C.S. Smith // *Advances in Mechanical Engineering*. – 1948. – V. 175. – P. 15–51
98. Lenel F.V., *The State of the Science and Art of Powder Metallurgy* / F.V. Lenel, G.S. Ansell // *JOM*. – 1982. – V. 34. – Issue 2. – P. 17–29.
99. Савицкий А.П., Жидкофазное спекание систем с взаимодействующими компонентами / А.П. Савицкий. – Новосибирск. – Наука. – 1991. – С. 184.
100. Kang E.S., Effect of Iron and Boron Carbide on the Densification and Mechanical Properties of Titanium Diboride Ceramics / E.S. Kang, C.W. Jang, C.H. Lee, C.H. Kim // *Journal of American Ceramic Society*. – 1989. – V. 72. – P. 1868–1872.
101. Wu N., Microstructure and mechanical properties of TiB_2 -based composites with high volume fraction of Fe–Ni additives prepared by vacuum pressureless sintering / N. Wu, F. Xue, Q. Yang, et al. // *Ceramics International*. – 2016. – V. 43. – P. 1394–1401.
102. Шурин В.Е., Фазовые диаграммы и структура сплавов квазибинарных систем Cr– ZrB_2 and Cr– HfB_2 / В.Е. Шурин, А.К. Панарин // *Доклады Академии Наук Украинской ССР: Физико–математические и Технические Науки*. – 1975. – С. 86–90.
103. Ordan'yan S., Reactions of HfB_2 with Re and Cr / S. Ordan'yan // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. – 1980. – V. 4. – P. 273–277.
104. Miyasaka R., Solution growth of silicon carbide using unary chromium solvent / R. Miyasaka, S. Kawanishi, T. Narumi, et al. // *Journal of Crystal Growth*. – 2017. – V. 460. – P. 23–26.

105. Парфенков Н.А., Фазовые равновесия в системе $\text{HfO}_2\text{--SiO}_2$ / Н.А. Парфенков, В.Н. Гребенщиков, Р.Г. Торопов // Доклады Академии наук СССР. – 1969. – Т. 185. – С. 840–842.
106. Buttermann W.C., Zircon stability and the $\text{ZrO}_2\text{--SiO}_2$ phase diagram / W.C. Buttermann, W.R. Foster // American Mineralogist. – 1969. – V. 52. – Issue 5–6. – P. 880–885.
107. Karlsdottir J.W., Oxidation of $\text{ZrB}_2\text{--SiC}$: Influence of SiC Content on Solid and Liquid Oxide Phase Formation / J.W. Karlsdottir, S.N. Halloran // Journal of the American Ceramic Society. – 2009. – V. 92. – P. 481–486.
108. Jerebtsov D.A., Phase diagram of the system: $\text{ZrO}_2\text{--Cr}_2\text{O}_3$ / D.A. Jerebtsov, G.G. Mikhailov, S.V. Sverdina // Ceramics International. – 2001. – V. 27. – P. 247–250.
109. Шевченко Л.М., Взаимодействие диоксида гафния с оксидом хрома / Л.М. Шевченко, А.В. Майстер, И.М. Лопато // Доклады Академии Наук Украинской ССР: Физико–математические и Технические Науки. – 1977. – С. 279–281.
110. Rafaja D., Thermally induced formation of metastable nanocomposites in amorphous Cr–Zr–O thin films deposited using reactive ion beam sputtering / D. Rafaja, W. Christina, G. Abrasonis, S. Braeu // Thin Solid Film. – 2016. – V. 612. – P. 430–436.
111. Degretsov A.D., Critical Evaluation and Optimization of the Thermodynamic Properties and Phase Diagrams of the $\text{CrO--Cr}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ and $\text{CrO--Cr}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ Systems / A.D. Degterov, S. Pelton // Journal of Phase Equilibria. – 1996. – V. 17. – P. 488–494.
112. Criscione J.M., Protection of graphite from oxidation at 2100°C / J.M. Criscione, H.F. Volk, A.W. Smith // AIAA Journal. – 1966. – V. 4. – Issue 10. – P. 1791–1797.
113. Nadler M.R., Some solidus temperatures in several metal—carbon systems / M.R. Nadler, C.P. Kempter // The Journal of Physical Chemistry. – 1960. – V. 64. – Issue 10. – P. 1468–1471.
114. Lee H.C., Deoxidization of iridium oxide thin film / H.C. Lee, S. Y. Cha // Japanese Journal of Applied Physics: Letters. – 1999. – V. 38. – Issue 10. – P. 1128–1130.

115. Wimber R.T., Kinetics of evaporation/oxidation of iridium / R.T. Wimber, S.W. Hills, N.K. Wahl, C.R. Tempero // Metallurgical Transactions. – 1977. – V. 8. – Issue 1. – P. 193–199.
116. Wimber R.T., Oxidation of iridium / R.T. Wimber, H.G. Kraus // Metallurgical Transactions. – 1974. – V. 5. – Issue 7. – P. 1565–1571.
117. Peterson D.E., Thermodynamics and Transport of Gaseous Iridium Oxides in MultiHundred–Watt Thermoelectric Generators: Report LA–6352. – Los Alamos, New Mexico, USA. – Los Alamos Scientific Laboratory of the University of California. – 1976. – 13 p.
118. Лозанов В.В., Синтез и Физико–химическое исследование тугоплавких соединений, образующихся в системах на основе гафния, тантала и иридия: дис. ... канд. хим. н.: 02.00.21. - ИХТТМ СО РАН – Новосибирск.– 2018. – С. 205..
119. Cahn R.W., Binary Alloy Phase Diagrams–Second edition / R.W. Cahn // Advanced Materials. – 1991. – V. 3. – Issue 12. – P. 628–629.
120. Knapton A.G., An X–ray survey of certain transition–metal systems for sigma–phases / A.G. Knapton // Journal of the institute of metals. – 1958. – V. 87. – Issue 1. – P. 28–32.
121. Rybin V., The formation of disordered intermetallic phase during the solid–state interaction of WC with Ir / V. Rybin, V. Lozanov, A. Utkin, et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – V. 2019. – Issue 775. – P. 503–510.
122. Terada Y., Thermophysical Properties of L1 2 Intermetallic Compounds of Iridium / B.Y. Terada // Platinum Metals Rev. – 2008. – V. 17. – P. 208–214.
123. Банных Д.А., Патент 2748155 Российская Федерация, МПК В22F 1/00, В22F 9/04, Способ получения активированного порошка металлического иридия / Банных Д.А., Голосов М.А., Лозанов В.В., Бакланова Н.И.; заявитель и патентообладатель: ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН. – 2020135328/05(065053); заявл. 28.10.2020; опубл. 19.05.2021.
124. Golla B.R., Review on ultra–high temperature boride ceramics / B.R. Golla, A. Mukhopadhyay, B. Basu, S.K. Thimmappa // Progress in Materials Science. – 2020. – Vol. 111. – Art. 100651.

125. Guo Z., Thermodynamic Assessment of the Si–Ta and Si–W Systems / Z. Guo, W. Yuan, Y. Sun [et al.] // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. – 2009. – V. 30. – Issue 5. – P. 564–570.
126. Microstructure and mechanical properties of C/C–SiC composites fabricated by a rapid processing method / J. Wang, M. Lin, Z. Xu [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2009. – Vol. 29. – Issue 14. – P. 3091–3097.
127. Болдырев В.В., Механохимия и механическая активация твёрдых веществ / В.В. Болдырев // Успехи Химии. – 2006. – Т. 75. – № 3. – С. 203–216.
128. Boldyrev V.V., Mechanochemistry and mechanical activation / V.V. Boldyrev // Materials Science Forum. – 1996. – V. 225–227. – P. 511–520.
129. Taylor M.G.S., Microhardness, Friction and Wear of SiC and Si₃N₄ Materials as a Function of Load, Temperature and Environment / M.G.S. Naylor, T.F. Page. – Defense Technical Information Center: Second Annual technical report DTIC ADA 107501– P.62
130. Nasraoui M., The Effect of Combinations of Carbon Nanomaterials on the Microhardness of the Chromium Galvanic Coating / M. Nasraoui, Y.V. Litovka, V.Y. Dolmatov // Advanced Materials & Technologies. – 1997. – V. 3. – Issue 19. – P. 56–63.
131. Griffith A.A., VI. The phenomena of rupture and flow in solids / A.A. Griffith // Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character. – 1921. – V. 221. – Issue 582–593. – P. 163–198.
132. Гусев А.И., Фазовые равновесия в тройных системах М–Х–Х' и М–Al–Х (М – переходный металл, Х, Х' – В, С, N, Si) и кристаллохимия тройных соединений / А.И. Гусев // Успехи химии. – 1996. – V. 65. – № 5. – С. 379–419.
133. Nathalie Lebrun P. P. An Serbruyns, Temperature–composition section Cr₅Si₃–C (tentative): Datasheet from MSI Eureka in Springer Materials / P. P. Nathalie Lebrun An Serbruyns, Jean–Claude Tedenac // M. Materials Science International Team, G. (Ed.) Effenberg. – MSI, Materials Science International Services GmbH, Stuttgart – [Электронный ресурс] URL: (https://materials.springer.com/msi/phase-diagram/docs/sm_msi_r_10_011150_01_full_LnkDia7)

134. Bannykh D.A., The peculiarities in oxidation behavior of the ZrB_2 –SiC ceramics with chromium additive / D. Bannykh, A. Utkin, N. Baklanova // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2019. – V. 84. – Art. 105023.
135. Standard X–ray Diffraction Powder Patterns // [Электронный ресурс] URL: <https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/Legacy/MONO/nbsmonograph25-5.pdf> ; <https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/Legacy/MONO/nbsmonograph25-4.pdf>
136. Bannykh D., Effect of chromium additive on sintering and oxidation behavior of HfB_2 –SiC ceramics / D. Bannykh, A. Utkin, N. Baklanova // Ceramics International. – 2018. – V. 44. – Issue 11. – P. 12451–12457.
137. Ichiyanagi K., Microstructural deformation process of shock–compressed polycrystalline aluminum / K. Ichiyanagi, S. Takagi, N. Kawai [et al.] // Scientific Reports. – 2019. – Vol. 9. – Issue 1. – P. 7604.
138. Банных Д.А., Влияние механической активации иридия на его реакцию с тугоплавкими карбидами / Д. А. Банных, М. А. Голосов, В. В. Лозанов, Н. И. Бакланова // Неорганические материалы. – 2021. – Т. 57. – № 9. – С. 925–932.
139. Bannykh D.A., Evolution of the Microstructure and Phase Composition of the Products Formed in the Reaction between Iridium and W_2B / D. A. Bannykh, V. V. Lozanov, T. A. Gavrilova, A. I. Beskrovny, N. I. Baklanova // Materials. – 2022. – V. 15. – Issue 21. – Art. 7522.
140. Kiessling R., The Borides of Some Transition Elements / R. Kiessling // Journal of The Electrochemical Society. – 1951. – V. 98. – Issue 4. – P. 166–170.
141. Schneider C.A., NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis / C. A. Schneider, W. S. Rasband, K. W. Eliceiri // Nature Methods. – 2012. – Issue 7. – P. 671–675.
142. Банных Д.А., Взаимодействие смесей $HfB_2 + SiC + Cr$ разного состава с углеродными и карбидокремниевыми подложками / Д.А. Банных, В.В. Лозанов, Н.И. Бакланова // Неорганические материалы. – 2021. – Т. 57. – № 4. – С. 364–371.
143. Li Z., Thermal Expansion and Thermal Expansion Anisotropy of SiC Polytypes / Z. Li, R.C. Bradt // Journal of the American Ceramic Society. – 1987. – V. 70. – Issue 7. – P. 445–448.

144. Косолапова Т.Я., Свойства, получение и применение тугоплавких соединений / ред. Т.Я. Косолапова. – Металлургия. – М. – 1986. – С. 928.
145. Golosov M.A., Microstructural patterning of the reaction zone formed by solid–state interaction between iridium and SiC ceramics / M.A. Golosov, A.V. Utkin, V.V. Lozanov, et al. // *Materialia*. – 2023. – V. 27. – С. Art. 101647.
146. Camarano A., SiC–IrSi₃ for High Oxidation Resistance / A. Camarano, D. Giuranno, J. Narciso // *Materials*. – 2019. – V. 13. – Issue 1. – P. 98.
147. Pradere C., Transverse and longitudinal coefficient of thermal expansion of carbon fibers at high temperatures (300–2500K) / C. Pradere, C. Sauder // *Carbon*. – 2008. – V. 46. – Issue 14. – P. 1874–1884.
148. Фелдман Л., Основы анализа поверхности и тонких пленок / Л. Фелдман, Д. Майер –М. – Мир. – 1989. – С. 342
149. Bsenko L., The high–temperature hardness of ZrB₂ and HfB₂ / L. Bsenko, T. Lundström // *Journal of The Less–Common Metals*. – 1974. – V. 34. – Issue 2. – P. 273–278.
150. Jaffe R.A., Low–temperature polymorphs of ZrO₂ and HfO₂: A density–functional theory study: Condensed Matter / R.A. Jaffe, J.E. Bachorz // *Physical Review*. – 2005. – V. 72. – P. 1–9.
151. Haggerty J.S., Growth and characterization of single crystal ZrB₂ / J.S. Haggerty, J.L. O’Brien, J.F. Wenckus // *Journal of Crystal Growth*. – 1968. – V. 3–4. – P. 291–294.
152. Комиссарова З.А., Свойства кристаллических модификаций ZrO₂ / З.А. Комиссарова, Л.Н. Симаров, Ю.П. Владимирова // *Журнал неорганической химии*. – 1960. Т. 5. – С. 687–689.
153. Sheu T., Anisotropic thermal expansion of tetragonal zirconia polycrystals / T. Sheu // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1993. – V. 76. – P. 1772–1776.
154. Komeda T., Hot pressing of Cr₂O₃ powder with thin hexagonal plate particles / T. Komeda, Y. Fukumoto, M. Yoshinaka [et al.] // *Materials Research Bulletin*. – 1996. – V. 31. – Issue 8. – P. 965–971.

155. Liang S., Colour performance investigation of a Cr₂O₃ green pigment prepared via the thermal decomposition of CrOOH / S. Liang, H. Zhang, M. Luo [et al.] // *Ceramics International*. – 2014. – V. 40. – Issue 3. – P. 4367–4373.

156. Альмяшева О.В., Формирование оксидных нанокристаллов и нанокомпозитов в гидротермальных условиях, строение и свойства материалов на их основе: автореф. ... док. хим. н.:02.00.21. - ИХС РАН– СПб. - 2017. – С. 46.