

На правах рукописи



Банных Денис Андреевич

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

1.4.15. Химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Новосибирск – 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

Научный руководитель: Доктор химических наук
Бакланова Наталья Ивановна

Официальные оппоненты: **Игуменов Игорь Константинович**, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск, главный научный сотрудник

Крутский Юрий Леонидович, доктор технических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский государственный технический университет», г. Новосибирск, профессор кафедры химии и химической технологии

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск

Защита состоится 11 июня 2024 года в 10:00 на заседании диссертационного совета 24.1.148.01 в Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН по адресу: 630090, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института химии твердого тела и механохимии СО РАН: <http://www.solid.nsc.ru>.

Автореферат разослан «__» апреля 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук

Шахтшнейдер Татьяна Петровна

Актуальность темы

Перспективы развития нового поколения техники связаны с разработкой энергетических установок для аэрокосмической техники и ядерной энергетики. Для создания таких установок необходимы материалы, которые способны работать в условиях одновременного воздействия высоких температур (выше 2000°C), высоких механических нагрузок, агрессивной окислительной или радиоактивной среды. Сверхвысокотемпературная керамика (СВТК) на основе карбидов и боридов переходных металлов 4-6 групп, включая бориды циркония, гафния и вольфрама, в том числе в сочетании с карбидом кремния, отвечает вышеперечисленным требованиям.

В настоящее время для формирования газоплотных материалов и покрытий на основе СВТК используются сложные решения, поэтому существует настоятельная необходимость в развитии новых подходов. Метод реакционного спекания, включающий образование СВТК через промежуточную жидкую фазу, образующуюся при введении дополнительного компонента, позволяет понизить температуру спекания и увеличить плотность керамики благодаря ускорению процессов массопереноса через жидкую фазу. Обоснованный выбор дополнительного компонента – нетривиальная научная задача, которая усложняется и тем обстоятельством, что сведения о фазовых равновесиях в многокомпонентных системах, особенно в области высоких температур, зачастую отсутствуют. Одним из перспективных компонентов, способствующих спеканию систем MB_2-SiC ($M = Zr, Hf$), может быть хром. В настоящее время влияние хрома на фазообразование, спекаемость и окислительную стойкость систем MB_2-SiC ($M = Zr, Hf$) остается неизученным. В системе $W - Ir - B$, представляющей большой интерес для разработки антиокислительных высокотемпературных покрытий, также возможно образование промежуточной жидкой фазы, однако данные об этой системе весьма малочисленны и разрознены. Отметим, что химический состав объектов исследования представлен одновременно и очень тяжелыми (Zr, Hf, W, Ir), и очень легкими (B, C) элементами, что представляет трудную задачу даже для современных аналитических 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 хрома и в системе $W - B$ при добавлении к ней 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 керамики, в основе которой лежит система MB_2-SiC ($M = Zr, Hf$), занимаются во всех передовых технологически развитых странах мира. В России, благодаря усилиям специалистов из НИЦ "Курчатовский институт" – ВИАМ, НИТУ МИСиС, РХТУ им. Д.И. Менделеева, ИОНХ РАН, ИМЕТ РАН, ИСМАН РАН (Черноголовка), МАИ, МГТУ им. Н. Э. Баумана, ИХС РАН (Санкт-Петербург), ИТПМ СО РАН, ИГиЛ СО РАН, НГТУ (Новосибирск), ТПУ (Томск), ТГУ (Томск), ИФПМ СО РАН (Томск), ПНИПУ (Пермь), УрФУ (Екатеринбург), а также отраслевым предприятиям аэрокосмического сектора,

достигнут прогресс в разработке СВТК. Системы, включающие благородные металлы, интенсивно исследуются в ИНХ СО РАН.

Несмотря на очевидные успехи, проблема получения плотной монокристаллической MB_2 -SiC керамики сохраняет актуальность. Основными методами получения монокристаллической MB_2 -SiC керамики являются горячее прессование и электроискровое спекание. Альтернативным подходом является спекание через промежуточную жидкую фазу, образующуюся при взаимодействии дополнительных компонентов с компонентами системы MB_2 -SiC. Перспективным компонентом является хром, однако его влияние 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 покрытий для C/C композитов нами предложена система W-Ir-B. Сведения о тройной системе W – Ir – B отрывочны и неполны. Данные о фазообразовании при температурах 1300°C – 2000°C отсутствуют.

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

Для достижения поставленной 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 -SiC-Cr ($M = Zr, Hf$) керамики, полученной с участием промежуточной жидкой фазы, в интервале температур 1000 – 1500°C.
3. Физико-химическое исследование взаимодействия борид дивольфрама (W_2B) с иридием в интервале температур 1000 – 1800°C в порошковых смесях и контактных парах W_2B /Ir, протекающего, в том числе с участием жидкой фазы.
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 -SiC-Cr ($M = Zr, Hf$) в интервале температур 1000 – 1600°C. Установлено, что при $T=1500^\circ\text{C} \pm 20^\circ\text{C}$ формируется промежуточная жидкая фаза, дальнейшее взаимодействие которой с компонентами системы приводит к образованию ряда тугоплавких фаз: MC ($M = Zr, Hf$), CrB, $Cr_5Si_3C_x$ ($x = 0 - 1$).

Впервые получена керамика на основе диборидов циркония и гафния с относительной плотностью $92 \pm 1 \%$ и $91 \pm 1 \%$, соответственно, методом реакционного спекания с участием промежуточной жидкой фазы, образующейся при добавлении хрома. Определены условия, способствующие формированию плотной керамики MB_2 -SiC-Cr ($M = Zr, Hf$) этим методом.

Впервые изучено взаимодействие W_2B с иридием в интервале температур 1000 – 1800°C. Установлено, что при температуре 1000 – 1200°C происходит твердофазное взаимодействие с образованием тугоплавкого интерметаллида W_xIr_{1-x} ($x = 0,22 - 0,5$), WB и легкоплавкого компонента – борида иридия $IrB_{1,1}$. При более высоких температурах (1300 – 1600°C) взаимодействие происходит с участием жидкой фазы переменного состава. 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 $W_2Ir_5B_2$.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы заключается в развитии принципа формирования плотных СВТК материалов через промежуточную жидкую фазу, который продемонстрирован на многокомпонентных боридных системах, а именно, $ZrB_2-SiC-Cr$, $HfB_2-SiC-Cr$ и 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 ($M = Zr, Hf$).

Полученные результаты могут быть использованы при разработке технологических процессов получения плотной тугоплавкой монолитной керамики и плотных керамических покрытий методами, которые включают образование жидкой фазы. Такие материалы востребованы при разработке деталей и узлов нового поколения двигательных установок.

Разработана и запатентована методика измельчения и механической активации порошка иридия.

Методология и методы диссертационного исследования

Методология работы построена на систематическом изучении систем, содержащих тугоплавкие бориды переходных металлов, включая HfB_2 и ZrB_2 в сочетании с SiC , а также бориды вольфрама в широком температурном интервале. Эти системы отличаются дополнительным компонентом - металлическим хромом или иридием, которые образуют с компонентами вышеупомянутых систем промежуточную жидкую фазу, облегчающую взаимодействие остальных компонентов данных систем. Общий подход формирования с участием промежуточной жидкой фазы применялся к разным боридным системам не только для получения плотной монолитной керамики ($MB_2-SiC-Cr$ ($M=Zr, Hf$) системы), но и газоплотных антиокислительных покрытий (W_2B-Ir система).

Для достоверной характеристики полученных материалов и покрытий использовался комплекс современных методов исследования, включающий рентгенофазовый анализ (РФА), в том числе с использованием обработки порошковых дифрактограмм по методу Ритвельда; сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) с элементным микроанализом (ЭДС), проводимым на различном ускоряющем напряжении; дифференциальный термический анализ (ДТА). Для определения окислительной стойкости керамических материалов 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 $T = 1600^\circ C$ 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 ($M = Zr, Hf$), CrB, $Cr_5Si_3C_x$, температуры плавления которых превышают $1600^\circ C$.
2. Окислительная стойкость керамики HfB_2 -SiC-Cr с молярным содержанием хрома 15,6% и более в стационарных условиях при температурах 1000 – 1500 $^\circ C$ обеспечивается формированием плотного боросиликатного стеклообразного слоя, содержащего включения тугоплавких оксидов HfO_2 и/или Cr_2O_3 .
3. Система ZrB_2 -SiC-Cr с молярным содержанием хрома 15,6% и более не проявляет окислительную стойкость в стационарных условиях при температурах 1000 – 1500 $^\circ C$, так как при окислении формируются крупные пластинчатые кристаллы Cr_2O_3 , что приводит к механическим напряжениям и нарушению целостности боросиликатного поверхностного слоя.
4. При молярном соотношении W_2B и иридия 1:1 и 1:6 в порошковых смесях при температуре 1100 -1200 $^\circ C$ в ходе твердофазной реакции образуются фазы W_xIr_{1-x} и $IrB_{1.1}$. Взаимодействие иридия и W_2B при температурах 1300 – 1800 $^\circ C$ протекает с участием промежуточной жидкой фазы и приводит к формированию продукта, фазовый состав которого зависит от соотношения исходных компонентов.

Степень достоверности полученных работы

Достоверность научных результатов обеспечена воспроизводимостью и согласованностью результатов, полученных независимыми методами исследования. Полученные различными методами результаты не противоречат друг другу, согласуются с ранее известными теоретическими и экспериментальными данными.

Апробация работы

Результаты работы докладывались на российских и международных конференциях: на Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2016» (г. Екатеринбург, 2016); XI Семинаре «Термодинамика и материаловедение», 2016 г.; 54-ой Международной научной студенческой конференции (МНСК, Новосибирск, 2016); Всероссийской научной конференции молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации» (Новосибирск, 2016); 55-ой МНСК (Новосибирск, 2017); 56-ой МНСК (Новосибирск, 2018); Международной студенческой конференции «Ломоносов» (Москва, 2018); 6th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE 2018, Tomsk); 57-ой МНСК (Новосибирск, 2019), XXIII Всероссийской конференции с международным участием по неорганическим и органосиликатным покрытиям (Санкт-Петербург, 2019); 59-ой МНСК (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, гранта Правительства НСО №10 от 23.10.19.

Личный вклад автора

Поиск, анализ и обобщение литературных данных проведены автором лично. Подготовка и проведение экспериментов, пробоподготовка материалов для аналитических исследований проводились лично автором или при его непосредственном участии. СЭМ/ЭДС анализ проводился в сотрудничестве со специалистами Институты 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.

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.

Публикации по теме диссертации

По теме диссертации опубликовано 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. Получен патент РФ № 2748155.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследования, представлены научная новизна, теоретическая и практическая значимость, приведены положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен литературный обзор по теме исследования. Приведены свойства боридов циркония, гафния и вольфрама. Описаны методы формирования плотной тугоплавкой керамики MB_2-SiC ($M = Zr, Hf$), ее свойства. Рассмотрен метод жидкофазного спекания, в том числе протекающего с химическим превращением. Представлены известные литературные данные о взаимодействии в двух- и трехкомпонентных системах $MB_2-SiC-Cr$ ($M = Zr, Hf$) и $W-Ir-B$.

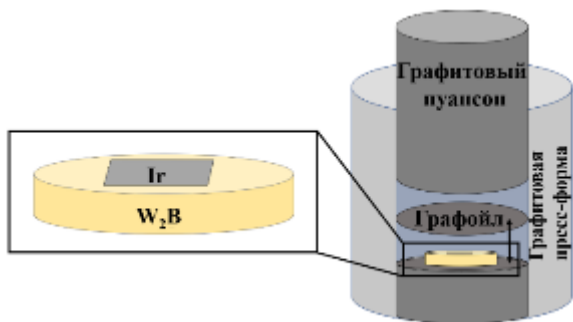


Рисунок 1. Схема расположения иридиевой пластины и W_2B керамики в установке горячего прессы для исследования взаимодействия в контактных парах.

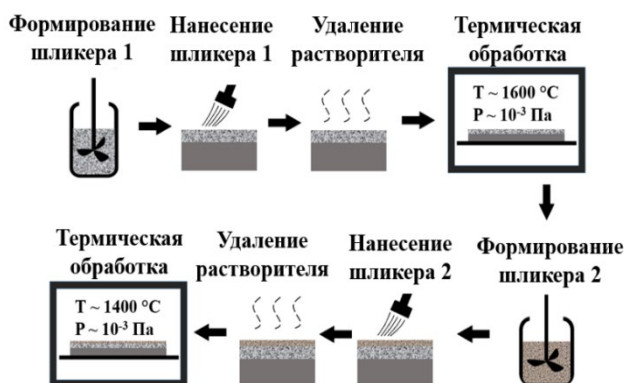


Рисунок 2. Методика формирования покрытий на подложках.

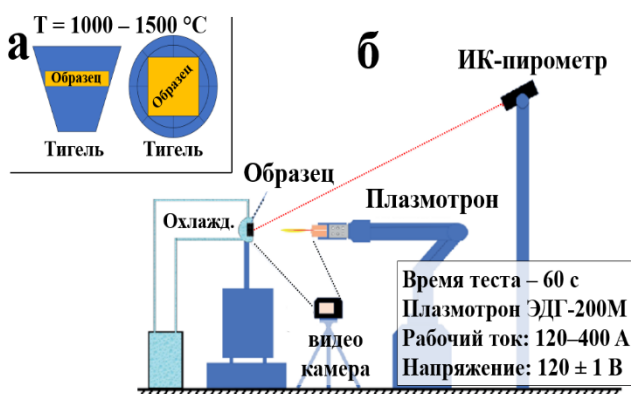


Рисунок 3. Схема расположения образцов керамики $MB_2-SiC-Cr$ ($M = Zr, Hf$) при окислительных тестах в стационарном воздухе – а; схема абляционных испытаний (W, Ir, Si, B)-содержащего покрытия на подложке в потоке плазмы – б.

Во второй главе приведены характеристики используемых реагентов и материалов, описаны условия термообработки смесей. Порошки MB_2 ($M = Zr, Hf$), SiC , и хрома смешивались и гомогенизировались в планетарной мельнице АГО-2. Предварительно на мелющих телах и внутренней поверхности барабанов формировали футеровку из исследуемых порошковых смесей. Смесии компактировали при комнатной температуре с помощью одноосного прессования при давлении 200 МПа, а затем нагревали без приложения внешнего давления при $T = 1600^\circ C$ в течение 2 ч ($P = 10^{-3}$ Па). Выбор температуры был обусловлен тем, что в соответствии с фазовой диаграммой, при температуре $1600^\circ C$ в системе $Cr - Si - C$ имеется достаточно широкая по составу область жидкой фазы.

Механическую обработку порошков W_2B и иридия проводили в планетарной мельнице Retsch PM100 с оснасткой и мелющими телами из WC . Механическую обработку иридия проводили в соответствии с разработанным нами способом (патент РФ № 2748155). Порошковые смеси компактировали с помощью одноосного прессования (70 МПа) и нагревали без приложения давления при заданной температуре в интервале $1000 - 1600^\circ C$ (с шагом в $100^\circ C$) в течение 1 ч ($P = 10^{-3}$ Па).

Методика исследования взаимодействия W_2B и иридия в контактных парах представлена на рисунке 1. Из горячепрессованной при $1900^\circ C$ таблетки W_2B и пластины Ir собирали контактную пару, которую помещали в установку горячего прессования и нагревали до заданной температуры в интервале $1200 - 1800^\circ C$ (с шагом в $200^\circ C$) в среде аргона ($P = 20$ МПа). Время выдержки составляло 1 и 8 часов.

В главе 2 также описаны методы формирования покрытий на основе систем HfB₂-SiC-Cr и (W, Ir, Si, B) на углеродных подложках путем распыления суспензий или нанесения шликера (рис. 2). Описана методика окисления керамики MB₂-SiC-Cr в стационарном воздухе (рис. 3 а) и схема испытаний системы «(W-Ir-Si-B) покрытие/подложка» в высокоэнтальпийном газовом потоке (рис. 3 б). Описаны методики пропободготовки материалов и физико-химические методы исследования материалов, включая СЭМ/ЭДС, РФА, ДТА, гранулометрический анализ (ГА).

В третьей главе приведены результаты исследования плотной керамики MB₂-SiC-Cr (M = Zr, Hf), полученной через промежуточную жидкую фазу (без приложения давления). Для исследования взаимодействий в системах MB₂-SiC-Cr (M = Zr, Hf) использовали составы, указанные в таблице 1.

Таблица 1 – 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	0:1
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

Микроструктура поперечного среза керамики MB₂-SiC-Cr (M = Zr, Hf) представлена на рис. 4. На микрофотографиях образцов, не содержащих хром, наблюдается пористый каркас из светлых частиц, в состав которых входит металл (Hf или Zr), и темных частиц, содержащих Si и C (рис. 4а, г). Светлые частицы имеют округлую форму, в некоторых местах наблюдаются перешейки, указывающие на твердофазное спекание частиц. На микрофотографиях образцов, содержащих Cr, пространство между светлыми и темными частицами заполнено серой фазой, содержащей, по данным ЭДС, Cr, Si, C и B, причем с увеличением содержания Cr ее количество возрастает (рис. 4б, д). Существенных микроструктурных различий между ZrB₂-SiC-Cr и HfB₂-SiC-Cr системами не выявлено.

По данным РФА полученных образцов, термообработка при 1600°C систем, не содержащих Cr, не приводит к каким-либо химическим или фазовым превращениям: состав образцов представлен исходными фазами HfB₂ (или ZrB₂) и α-SiC (рис. 5). При введении в состав обеих систем хрома происходит ряд химических превращений. На рентгенограммах, наряду с непрореагировавшими MB₂ и SiC, можно наблюдать рефлексы других фаз: карбидов гафния/циркония,

борида хрома CrB и карбосилицида хрома $Cr_5Si_3C_x$. Серые области, заполняющие пространство между частицами SiC и MB_2 (рис. 4 б, д), вероятно, состоят из CrB и $Cr_5Si_3C_x$.

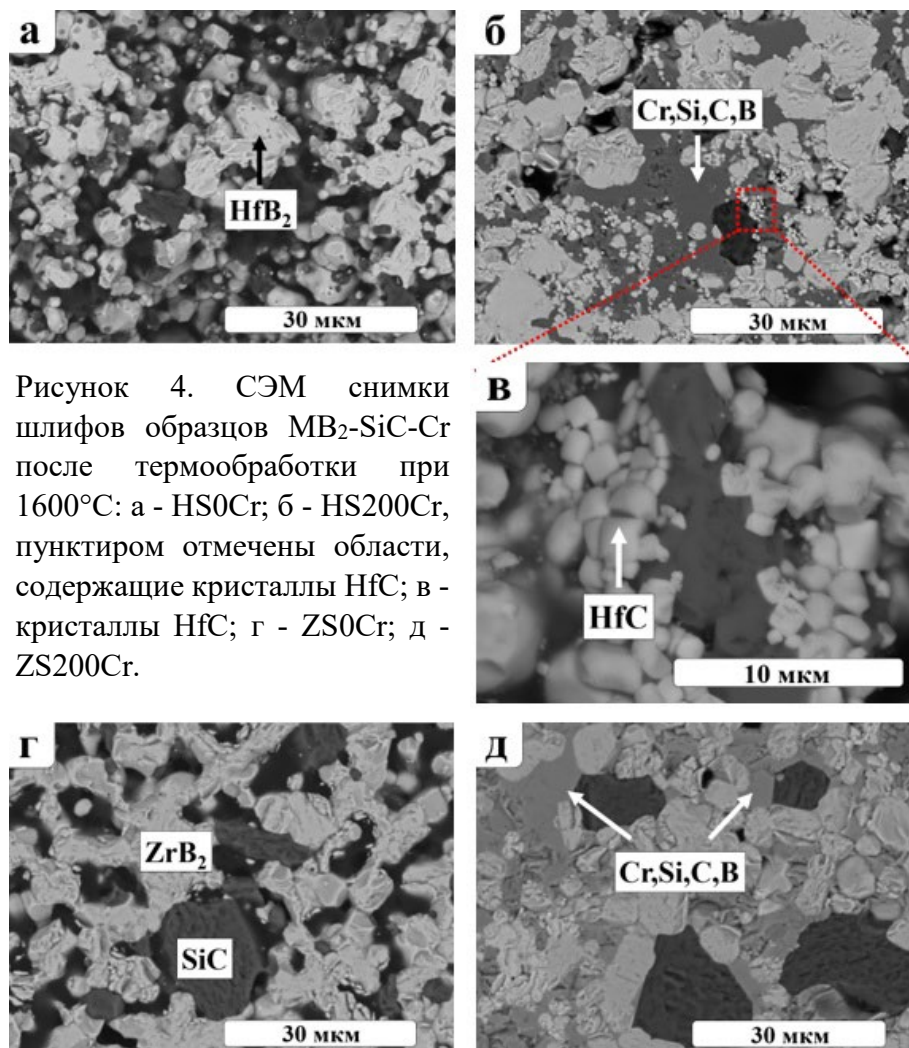


Рисунок 4. СЭМ снимки шлифов образцов MB_2 -SiC-Cr после термообработки при $1600^\circ C$: а - HS0Cr; б - HS200Cr, пунктиром отмечены области, содержащие кристаллы HfC; в - кристаллы HfC; г - ZS0Cr; д - ZS200Cr.

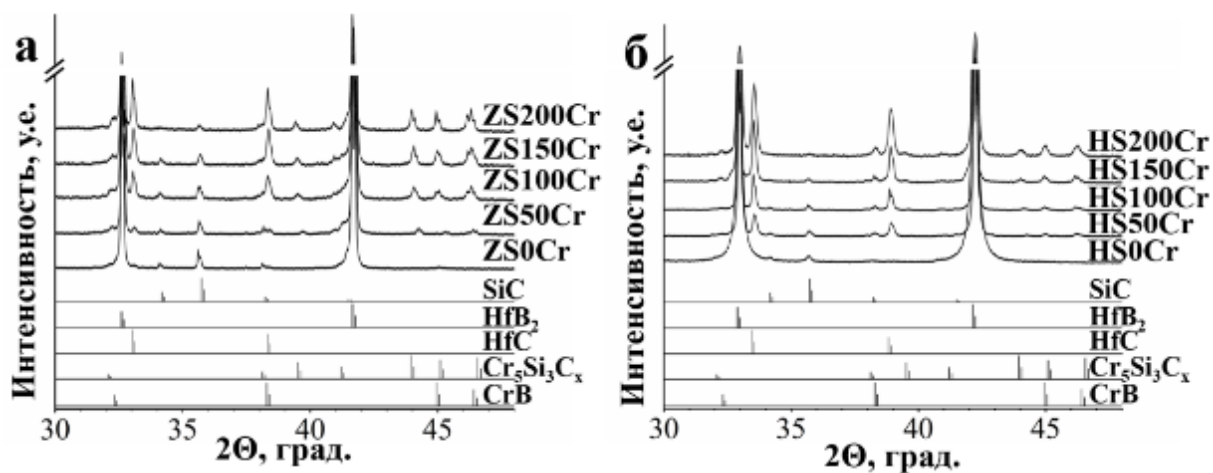


Рисунок 5. Рентгенограммы продуктов, образующихся после термообработки при $1600^\circ C$ систем MB_2 -SiC-Cr ($M = Zr, Hf$) с различным содержанием хрома: а - ZSxxCr, б - HSxxCr. Составы обозначены как в Таблице 1. Время выдержки 2 ч.

Относительная плотность полученной керамики, оцененная по данным измерения геометрических размеров и массы образцов, растет пропорционально содержанию Cr в смесях и достигает 91-92% при соотношении Cr:SiC = 2 (рис. 6). Такое поведение свидетельствует об эффективности использования хрома в качестве дополнительного компонента.

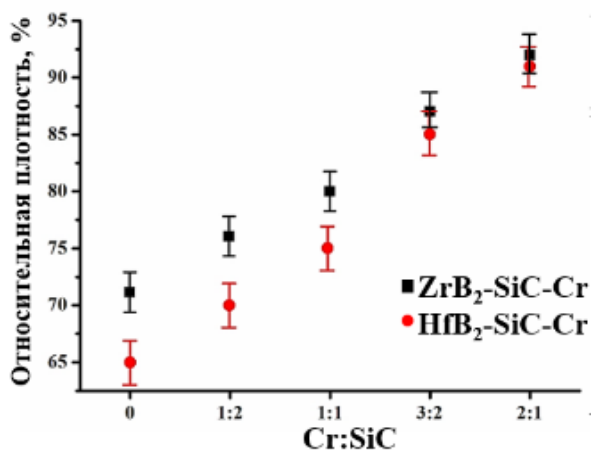


Рисунок 6. Зависимость относительной плотности керамики от содержания хрома, T = 1600°C, время выдержки 2 часа

Процессы, происходящие при термообработке образцов с соотношением Cr:SiC = 2, были изучены с помощью ДТА (рис. 7). На кривых нагрева можно наблюдать эндотермический пик при 1500°C, который, вероятно, связан с образованием жидкой фазы Cr – Si – C. Увеличение температуры до 1600°C приводит, по-видимому, к медленному взаимодействию MB₂ с жидкой фазой. При охлаждении образцов на кривых ДТА наблюдаются два экзотермических пика. Можно предположить, что они связаны с кристаллизацией хромсодержащих фаз.

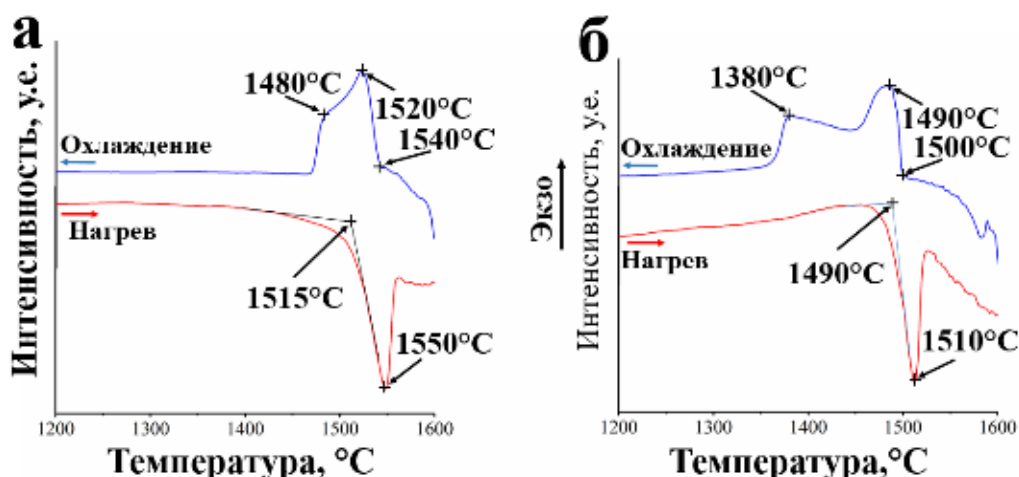


Рисунок 7. Кривые ДТА образцов ZS200Cr (а) и HS200Cr (б).

Из анализа и сопоставления совокупности данных по морфологии, фазовому и элементному составу, относительной плотности, термическому поведению в широком интервале температур, была предложена следующая схема взаимодействия компонентов в системах MB₂-SiC-Cr (M = Zr, Hf) при T= 1600°C:

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

$$\text{Cr} + \text{SiC} \rightarrow \text{Cr-Si-C}_{(\text{liq})} \quad (1)$$
2. Взаимодействие диборида циркония/гафния с жидкостью:

$$\text{MB}_2 + \text{Cr-Si-C}_{(\text{liq})} \rightarrow \text{Cr-Si-C-B}_{(\text{liq})} + \text{MC} \quad (2)$$
3. Кристаллизация фаз CrB и Cr₅Si₃C_x в процессе охлаждения:

$$\text{Cr-Si-C-B}_{(\text{liq})} \rightarrow \text{CrB} + \text{Cr}_5\text{Si}_3\text{C}_x \quad (3)$$

В четвертой главе представлены результаты по взаимодействию W_2B с Ir в виде порошков и в виде контактных пар в интервале 1000 – 1800°C. В таблице 2 представлены составы исходных порошковых смесей иридия и W_2B .

Таблица 2 – Составы порошковых смесей иридия и W_2B , мол. %.

Смесь	W_2B	WB*	Ir	Ir:W:B
1:1	26,9	9,6	63,5	1:1:0,6
3:1	11,9	4,2	83,9	3:1:0,6

*Присутствует в составе исходного W_2B как примесная фаза

Рассмотрены результаты взаимодействия смесей иридия и W_2B в интервале температур 1000 – 1200°C (область твердофазного взаимодействия). Согласно РФА (рис. 8), на рентгенограммах смесей иридия с боридом дивольфрама 1:1 и 3:1, нагретых до 1000°C, присутствуют рефлексы только исходных фаз.

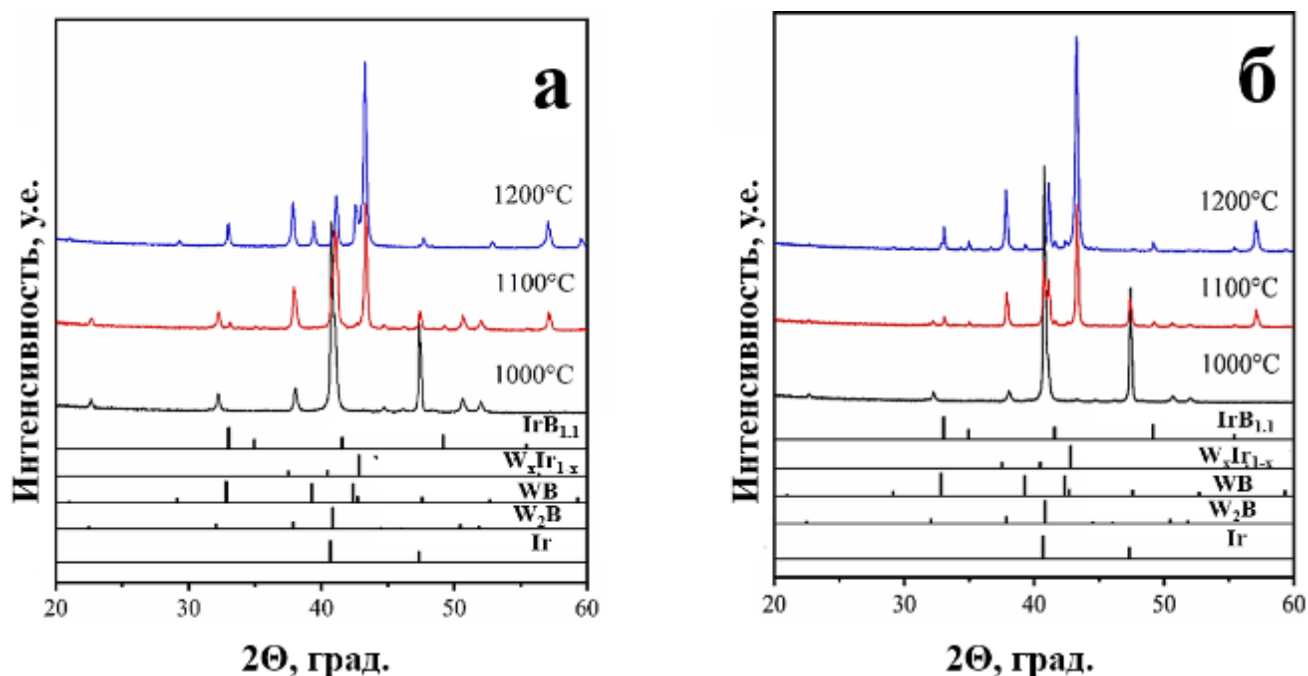
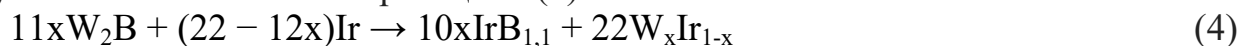


Рисунок 8. Рентгенограммы смесей Ir- W_2B , нагретых при температурах 1000 – 1200°C: а – 1:1; б – 3:1. Время выдержки при заданной температуре 1 ч.

Увеличение температуры до 1100°C приводит к появлению рефлексов, принадлежащих $IrB_{1.1}$ и интерметаллиду W_xIr_{1-x} ($x = 0,23$). Образование этих продуктов можно объяснить реакцией (4):



Фазовый состав продуктов, полученных при 1200°C в смесях 1:1, представлен WB (~27 масс. %) и W_xIr_{1-x} (~73 масс. %), борид иридия $IrB_{1.1}$ отсутствует. Вероятно, борид иридия вступает в реакцию с W_2B с образованием WB и W_xIr_{1-x} по реакции (5):



Отметим, что содержание WB фазы выше, чем в исходном реагенте, в котором эта фаза присутствовала как примесь. Дополнительное количество фазы

WB могло образоваться в результате реакции (6) между иридием и W_2V . Твердый раствор W_xIr_{1-x} , образующийся по реакции (6), имеет очень широкую область гомогенности ($x = 0,23-0,53$).



Поведение смеси 3:1 отличается от поведения смеси 1:1. После термообработки при $1200^\circ C$ в рентгенограмме наблюдаются пики, принадлежащие не только $W_{0,23}Ir_{0,77}$ и WB, но и $IrV_{1,1}$. Образование вышеуказанных продуктов можно отнести к реакциям (4) – (6).

В области температур $1300-1600^\circ C$ различия в поведении порошковых смесей 1:1 и 3:1 более заметны. По данным РФА, в продуктах, полученных при нагреве смеси 1:1 в интервале температур $1300-1600^\circ C$, присутствуют только фазы WB и W_xIr_{1-x} (реакция (6), рис. 9 а). На рентгенограмме смеси, нагретой при $1300^\circ C$, обнаружены широкие асимметричные рефлексы. Они описываются тремя компонентами, которые соответствуют составам $W_{0,25}Ir_{0,75}$, $W_{0,5}Ir_{0,5}$ и $W_{0,33}Ir_{0,67}$, причем последний преобладает по данным количественного РФА. Рефлексы интерметаллидов $W_{0,25}Ir_{0,75}$ и $W_{0,5}Ir_{0,5}$ исчезают при повышении температуры ($1400^\circ C$ и выше), что согласуется с данными о термодинамической стабильности составов W_xIr_{1-x} . Согласно результатам количественного РФА, отношение W_xIr_{1-x} : WB почти постоянно в интервале температур $1300-1600^\circ C$.

По данным СЭМ/ЭДС, темно-серые зерна на снимках принадлежат WB (рис. 9 в). Размер частиц WB, как и размер агрегатов увеличивается по мере повышения температуры. Агрегаты WB окружены светло-серой фазой $W_{0,33}Ir_{0,67}$. Продукты, полученные при 1500 и $1600^\circ C$, мало отличаются качественным и количественным фазовым составом.

Несколько признаков говорят в пользу того, что в этом температурном интервале реакции протекают с участием жидкой фазы. $T_{пл.}$ бориды иридия ($IrV_{1,1}$) составляет $1250^\circ C$; поэтому присутствие плотно спеченных компактов при $1400-1600^\circ C$ и отсутствие непрореагировавших компонентов W_2V и Ir в продуктах ($T = 1300^\circ C$, 1 час) могут говорить о значительной скорости протекания реакции по сравнению с твердофазной реакцией (см. рис. 8 б и рис. 9 а).

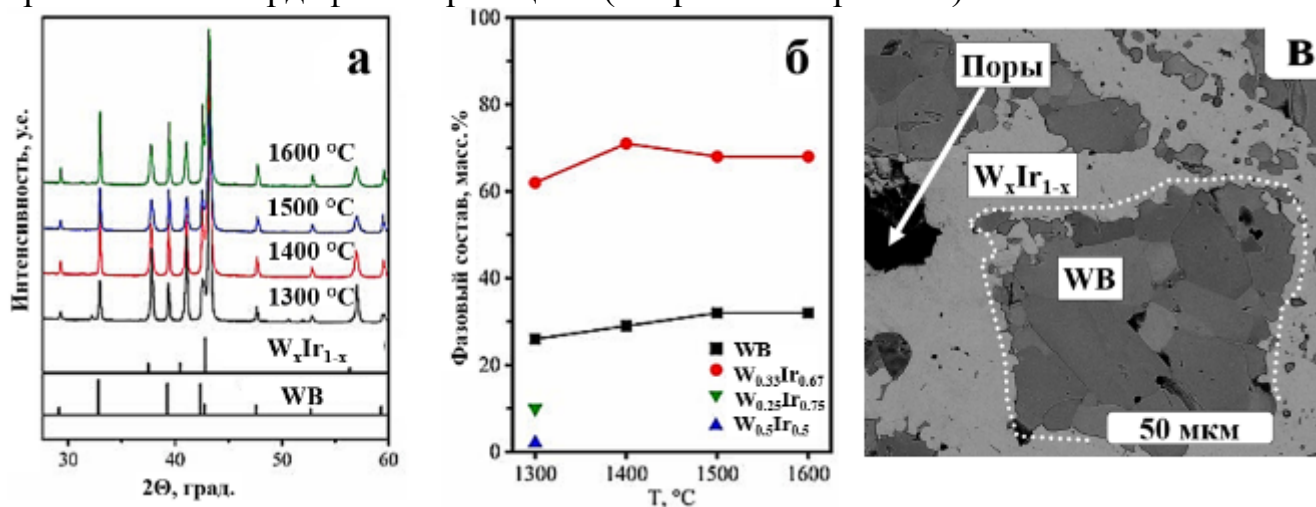


Рисунок 9. Качественный (а) и количественный (б) фазовый состав продуктов, образующихся в смесях Ir: W_2V (Ir:W=1:1), в интервале $1300-1600^\circ C$, время выдержки 1 ч; СЭМ снимок в режиме обратно-рассеянных электронов шлифа продукта, полученного при $1600^\circ C$ (в).

Результаты РФА продуктов, полученных из смесей Ir:W₂B = 3:1, нагретых при 1300 – 1600°C, показали, что продуктами взаимодействия являются фазы W_xIr_{1-x} (x ≈ 0,25), IrB_{1,1}, WB и W₂Ir₃B_{6-x} (рис. 10 а). Другой интересной особенностью является наличие серии рефлексов на рентгенограммах, которые нельзя отнести к какой-либо известной бинарной или тройной фазе системы W – Ir – В (рис. 10 б).

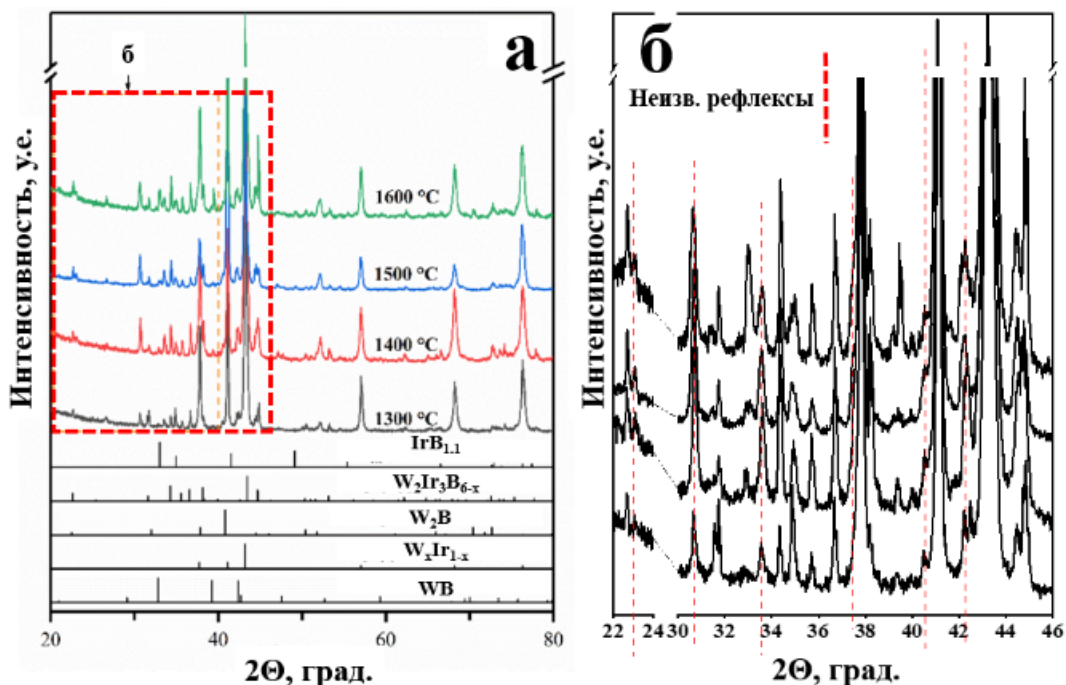


Рисунок 10. Рентгенограммы продуктов, образующихся в смесях Ir:W₂B (Ir:W= 3:1), нагретых в интервале температур 1300 –1600°C (а), время выдержки 1 ч. Вставка (б): рентгеновские пики неизвестной фазы.

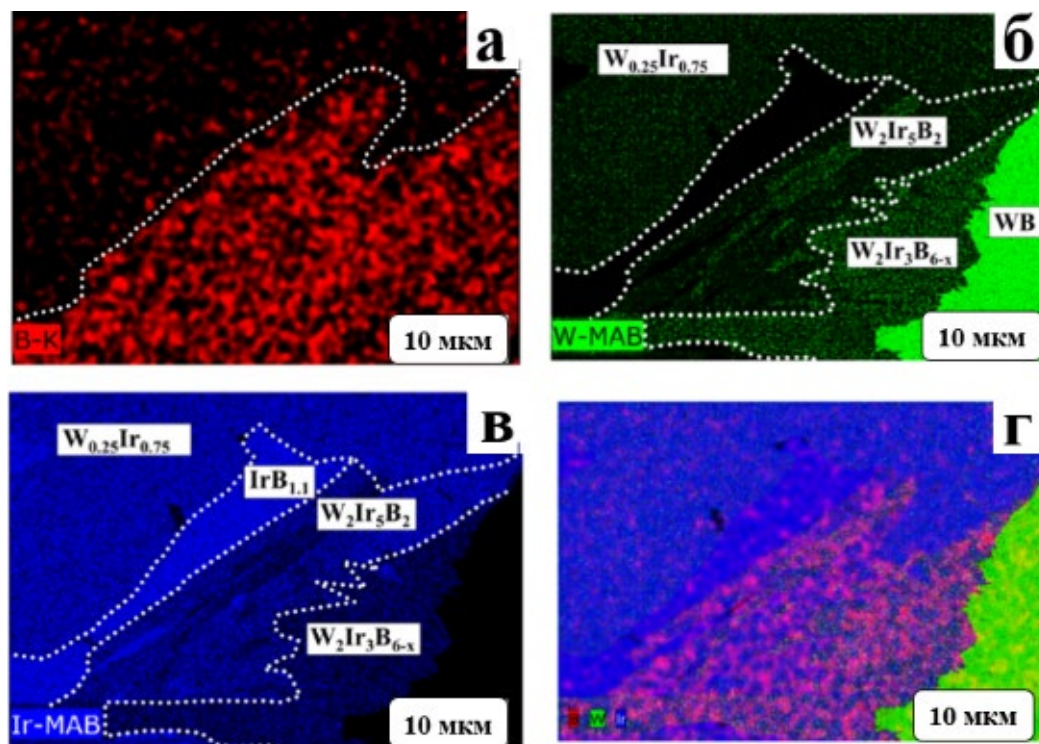


Рисунок 11. Элементное картирование образца, полученного из смеси Ir:W₂B (Ir:W= 3:1) при 1600°C (а - в), время выдержки 1ч; визуализация распределения всех элементов (г).

Анализ ЭДС, проведенный при низком ускоряющем напряжении (6 кВ), позволил определить полный элементный состав продукта, включая бор. Элементное картирование разных по контрасту зерен показывает, что наряду с областями, состав которых можно приписать известным двойным фазам (WB , $W_{0,25}Ir_{0,75}$, $IrB_{1,1}$), присутствовали области, содержащие одновременно все три элемента (рис. 11). Ряд областей имели состав, который можно приписать известной тройной фазе $W_2Ir_3B_{6-x}$, где $x = 0,35-0,87$. Это согласуется с данными РФА (рис.10). Другой ряд областей имел статистический состав $W_{2,2\pm 0,1}Ir_5B_{2,3\pm 0,2}$. Стоит отметить, что о существовании тройной фазы в системе $W - Ir - B$ с таким соотношением элементов ранее не сообщалась.

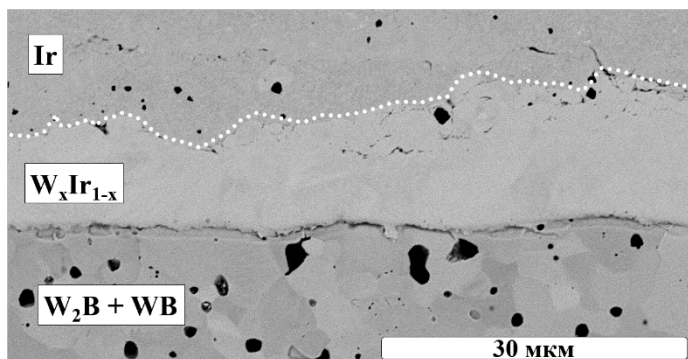


Рисунок 12. СЭМ снимок реакционной зоны контактной пары W_2B-Ir при $1400^\circ C$, время выдержки 8 ч.

Процессы, происходящие в системе W_2B-Ir , были также изучены с использованием контактных пар W_2B-Ir . Нагрев контактных пар до $1400 - 1800^\circ C$ с приложением давления приводит к образованию заметной реакционной зоны. На СЭМ снимке (рис. 12) видно, что реакционный слой состоит из W_xIr_{1-x} переменного состава ($x = 0.5 - 0.25$). Борсодержащих фаз ($IrB_{1,1}$, $W_2Ir_3B_{6-x}$, $W_2Ir_5B_2$) обнаружено не было вплоть до $T=1800^\circ C$. Этот

результат отличается от того, который был получен для порошковых смесей, нагретых до тех же температур. Можно предположить, что фиксированное расположение компонентов относительно друг друга и прикладываемое к контактной паре давление способствуют предпочтительному взаимодействию расплавленного $IrB_{1,1}$ с W_2B (реакция 5). Для обнаружения фазы $IrB_{1,1}$ был проведен эксперимент с контактными парами при $1800^\circ C$ без дополнительной нагрузки. Были обнаружены области, содержащие WB и $IrB_{1,1}$, причем $IrB_{1,1}$ был обнаружен в непосредственной близости к W_xIr_{1-x} (рис. 13).

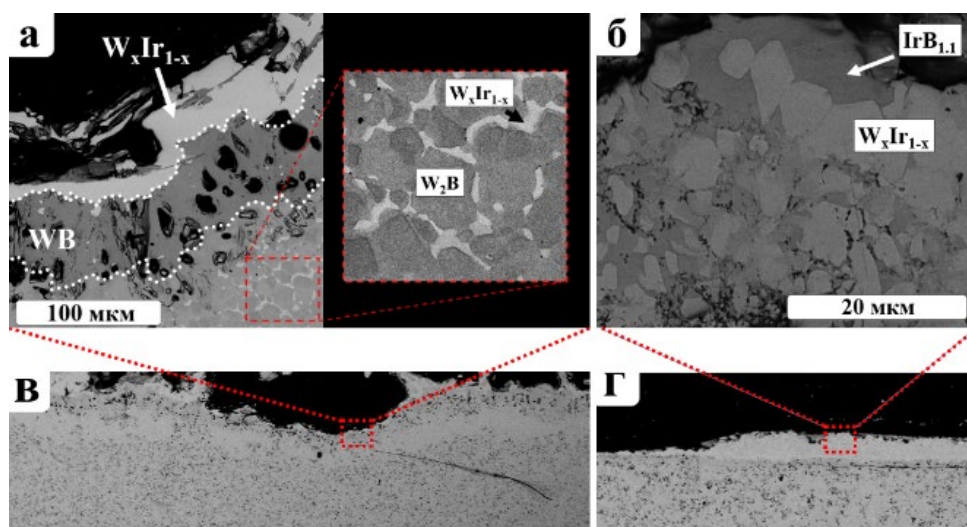


Рисунок 13. СЭМ снимки реакционной зоны контактной пары W_2B-Ir , образующейся при температуре $1800^\circ C$ без приложения давления: а, в – область локализации WB и интерметаллида, прилегающая к W_2B ; б, г – фаза $IrB_{1,1}$.

В пятой главе представлены результаты формирования покрытий на основе системы $\text{HfB}_2\text{-SiC-Cr}$ и на основе системы $\text{W}_2\text{B-Ir}$ на подложках конструкционных материалов – графите и силицированном углеродном материале, соответственно.

Покрытие на основе системы $\text{HfB}_2\text{-SiC-Cr}$. На графитовые подложки методом распыления суспензий было нанесено комплексное покрытие. Внутренний слой был получен распылением суспензии Cr-SiC с последующим нагревом до 1600°C ; внешний слой был получен распылением суспензии, состоящей из $\text{HfB}_2\text{-SiC-Cr}$, с последующим нагревом до 1600°C . Методами РФА, СЭМ/ЭДС определены фазовый состав и морфология покрытий (рис. 14).

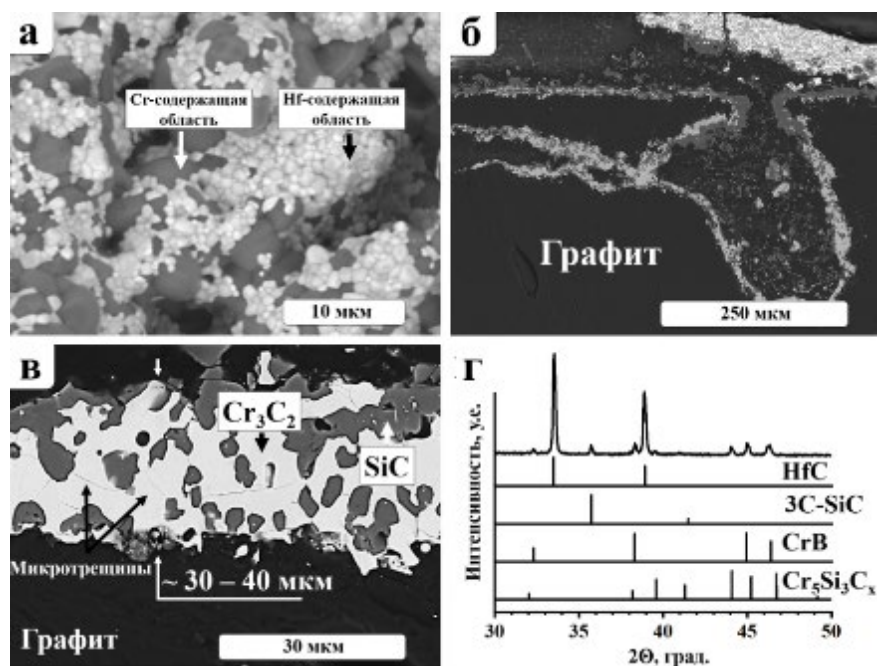


Рисунок 14. СЭМ снимки поверхности двухслойного покрытия на графите: а – морфология поверхности; б – сечение образца с покрытием; в – внутренний слой, прилегающий к подложке; г – рентгенограмма $\text{HfB}_2\text{-SiC-Cr}$ покрытия на графите.

Показано, что процесс формирования покрытий идет через образование промежуточной жидкой фазы на основе $\text{Cr}_5\text{Si}_3\text{C}_x$. Согласно РФА, покрытие состоит из HfC , CrB , $\text{Cr}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ и SiC (рис. 14 г). Однослойное покрытие, полученное из Cr-SiC , прочно сцеплено с графитовой подложкой. Двухслойные покрытия отслаиваются от графита, что, по-видимому, обусловлено разницей в коэффициентах термического расширения (КТР) подложек и компонентов покрытий (рис. 14 б). Это накладывает некоторые ограничения на использование предложенных составов композиции $\text{HfB}_2 - \text{SiC} - \text{Cr}$ в качестве защитных покрытий для графитовых подложек.

Покрытия на основе системы $\text{W}_2\text{B-Ir}$. Покрытие на силицированных углеродных материалах было получено шликерно-обжиговым методом. Покрытие имеет толщину $300 - 500$ мкм и, согласно РФА, состоит из $\text{W}_x\text{Ir}_{1-x}$, WB и IrSi (рис. 15 а). В покрытии можно условно выделить три области: внешнюю (I), состоящую из $\text{W}_x\text{Ir}_{1-x}$; внутреннюю (II), содержащую WB и IrSi ; и прилегающую к подложке область III, состоящую из IrSi (рис. 15 б). Покрытие не отслаивается, однако обладает сквозными трещинами, связанными с разницей КТР подложки и компонентов покрытия.

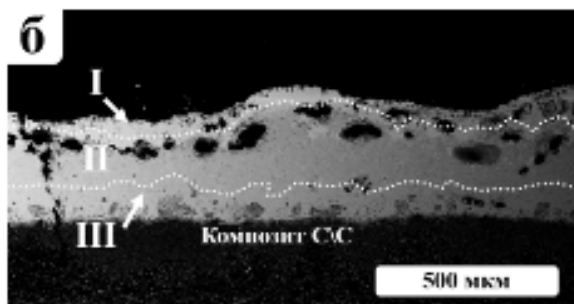
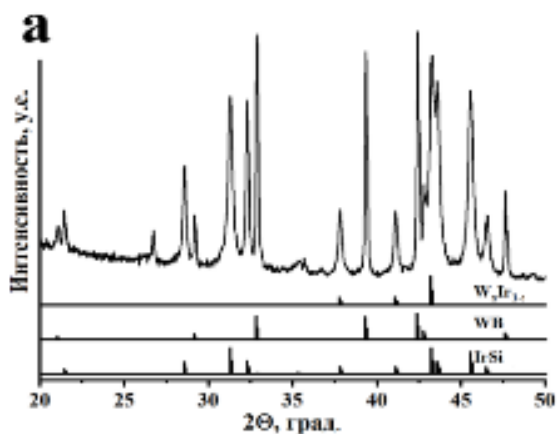


Рисунок 15. Рентгенограмма порошка покрытия (W,Ir,Si,B) – а; СЭМ снимок поперечного среза покрытия – б.

В шестой главе представлены результаты исследования поведения $M\text{B}_2\text{-SiC-Cr}$ ($M = \text{Zr, Hf}$) монокристаллической керамики при нагреве в интервале $1000 - 1500^\circ\text{C}$ в стационарном воздухе.

Результаты окисления образцов $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ и $\text{HfB}_2\text{-SiC}$, не содержащих хром, согласуются с литературными данными для этой температурной области. Поведение керамики, содержащей хром, при нагреве на воздухе проявляет особенности, которые не только зависят от типа системы ($\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ или $\text{HfB}_2\text{-SiC}$), но и от содержания хрома в них.

Рассмотрено окисление $\text{HfB}_2\text{-SiC-Cr}$ керамики. Согласно РФА, на поверхности образцов HS50Cr и HS100Cr после окисления при всех исследованных температурах присутствуют кристаллические фазы $m\text{-HfO}_2$, Cr_2O_3 и HfSiO_4 , однако интенсивность рефлексов HfSiO_4 значительно снижена по сравнению с образцами, не содержащими хром (рис.16).

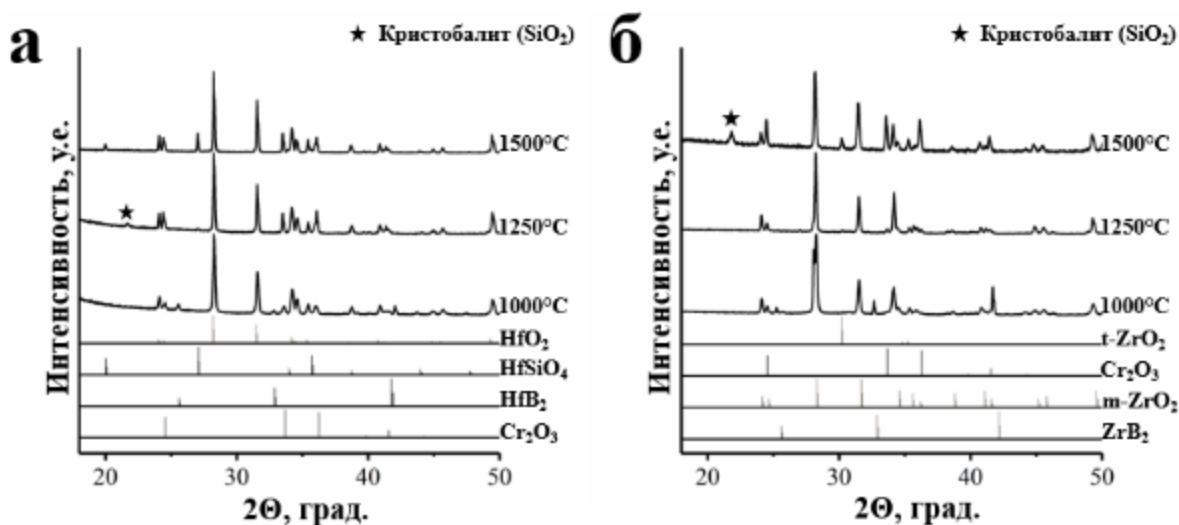


Рисунок 16. Рентгенограммы поверхности образцов HS100Cr (а) и ZS100Cr (б), окисленных в интервале температур $1000 - 1500^\circ\text{C}$.

По данным СЭМ, окисленный слой HS150Cr и HS200Cr керамики имеет сложную микроструктуру. В нем можно выделить три подслоя: (1) внешний, состоящий из частиц 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 (рис. 17). Из данных СЭМ/ЭДС следует, что HfSiO_4 располагается глубоко под поверхностью оксидного слоя. Как следствие, рефлексы фазы HfSiO_4 либо не наблюдаются в рентгенограммах, либо их интенсивность значительно снижена по сравнению с образцом, не содержащим хром.

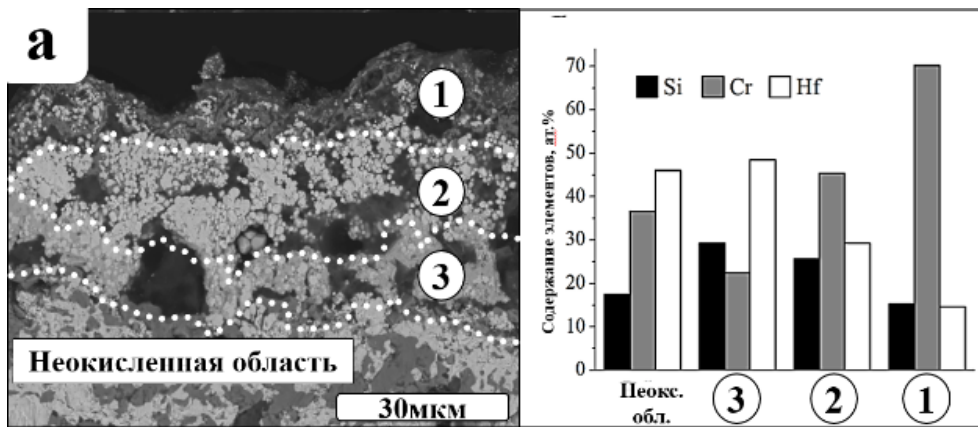


Рисунок 17 – СЭМ снимок образца HS200Cr, окисленного при 1500°C (а) и соответствующий зонам элементный анализ (б).

В продуктах окисления керамики на основе ZrB_2 -SiC-Cr обнаружена фаза m - ZrO_2 и незначительное количество t - ZrO_2 . Наличие примеси t - ZrO_2 согласуется с известными данными о возможной стабилизации тетрагональной фазы ZrO_2 оксидом хрома. Кроме того, по данным количественного РФА было установлено, что рефлексы m - ZrO_2 фазы смещены относительно справочных значений в сторону меньших углов, что подтверждает растворение оксида хрома в оксиде циркония. Системы с высоким содержанием хрома (ZS150Cr, ZS200Cr) демонстрируют поведение, отличающееся от поведения керамики HS150Cr, HS200Cr. На поверхности ZS150Cr и ZS200Cr образцов наблюдается присутствие большого количества крупных кристаллов Cr_2O_3 в форме гексагональных пластинок (рис. 18а, б).

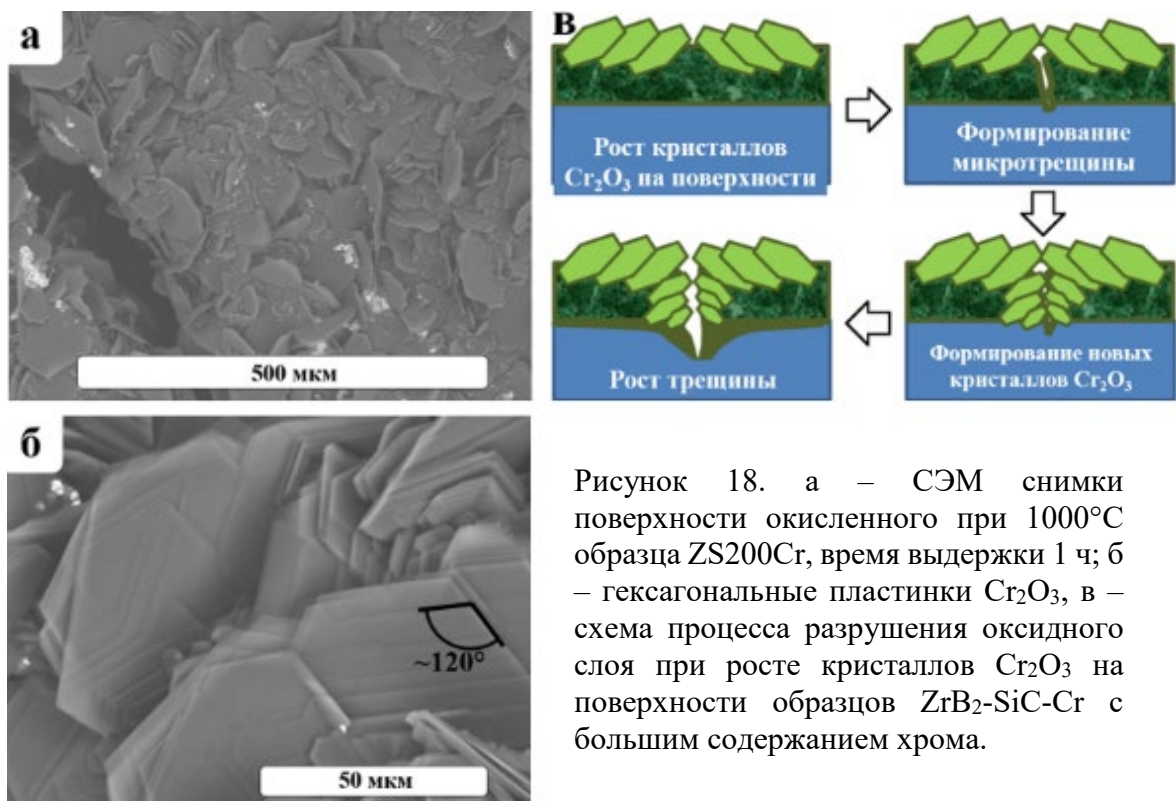


Рисунок 18. а – СЭМ снимки поверхности окисленного при 1000°C образца ZS200Cr, время выдержки 1 ч; б – гексагональные пластинки Cr_2O_3 , в – схема процесса разрушения оксидного слоя при росте кристаллов Cr_2O_3 на поверхности образцов ZrB_2 -SiC-Cr с большим содержанием хрома.

Образование пластинчатых кристаллов Cr_2O_3 приводит к механическим напряжениям и нарушению целостности боросиликатного поверхностного слоя. Это способствует проникновению кислорода к неокисленной части керамики (рис.

18 в) и быстрому окислению керамики, что приводит к значительным изменениям геометрии образца и его разрушению. Анализ результатов измерения прироста массы образцов в ходе окислительных тестов (рис.19а) показывает, что в системе $\text{HfB}_2\text{-SiC-Cr}$ с увеличением содержания Cr значительно (в 2,8-3,5 раза) снижается удельный прирост массы, а также снижается толщина окисленного слоя, что свидетельствует об улучшении окислительной стойкости керамики (рис. 19б). При увеличении соотношения Cr:SiC происходит изменение характера окисления со сквозного объемного на пассивный поверхностный. Значительный разброс по толщине оксидного слоя для образцов может быть связан с остаточной пористостью керамики. Для образцов HS50Cr и HS100Cr прирост массы при окисления одинаков, в то время как толщина поверхностного окисленного слоя различается, что может говорить об объемном сквозном окислении образцов с относительной плотностью менее 75%.

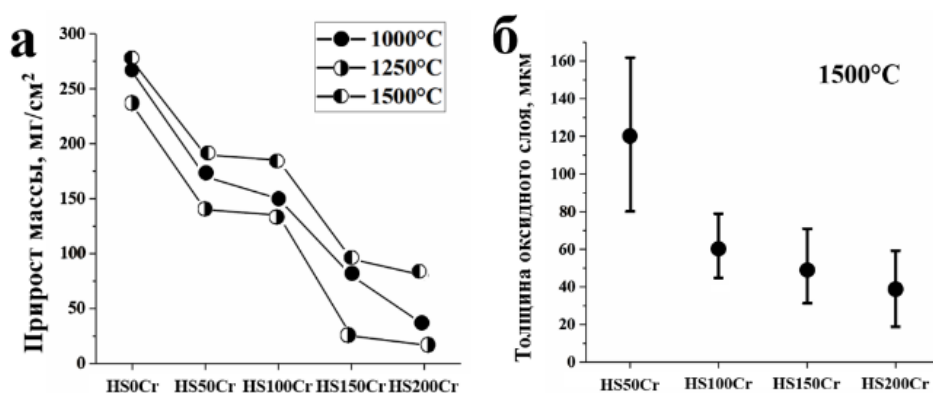


Рисунок 19. Графики прироста массы образцов $\text{HfB}_2\text{-SiC-Cr}$ при окислении в интервале 1000 – 1500°C (а) и толщины оксидного слоя после окисления при 1500°C (б).

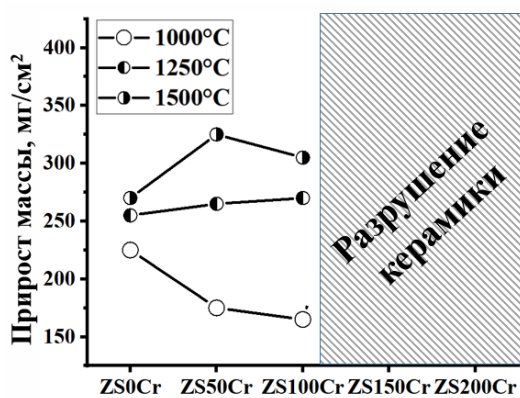


Рисунок 20. Графики прироста массы образцов $\text{ZrB}_2\text{-SiC-Cr}$ при окислении в интервале 1000 – 1500°C.

Для образцов системы $\text{ZrB}_2\text{-SiC-Cr}$ также был измерен прирост массы при окислении (рис. 20). Для образцов с высоким содержанием Cr расчет удельной величины не представляется возможным ввиду изменения геометрической формы образцов и их разрушения при окислении. По результатам окислительных тестов, можно заключить, что введение Cr в систему $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ не оказывает значительного влияния на окислительную стойкость керамики, а при увеличении его содержания до Cr:SiC = 3:2 и более наблюдается образование поверхностных трещин и разрушение образцов (рис. 18в).

В шестой главе рассмотрено поведение (W,Ir,V)-содержащего покрытия на силицированных углеродных материалах при воздействии высокоэнтальпийного потока воздуха. Из рис. 21 а видно, что кривая нагрева имеет сложный профиль, что может быть связано с плавлением оксидных фаз (B_2O_3 , WO_3 , SiO_2) и IrSi, испарением прудуктов окисления материала и покрытия. Глубина кратера в центре воздействия составила 2,3 мм (30% от исходной величины). Потеря массы образца составляет 33,6% за 60 с воздействия. Значительное изменение массы может быть связано не только с окислением образца, но и с испарением оксидов вольфрама. По

данным СЭМ/ЭДС различных зон, непосредственно в центре кратера из-за абляционного уноса покрытие отсутствует (рис. 21 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: СЭМ/ЭДС, РФА регистрируют присутствие интерметаллида вольфрама и IrSi .

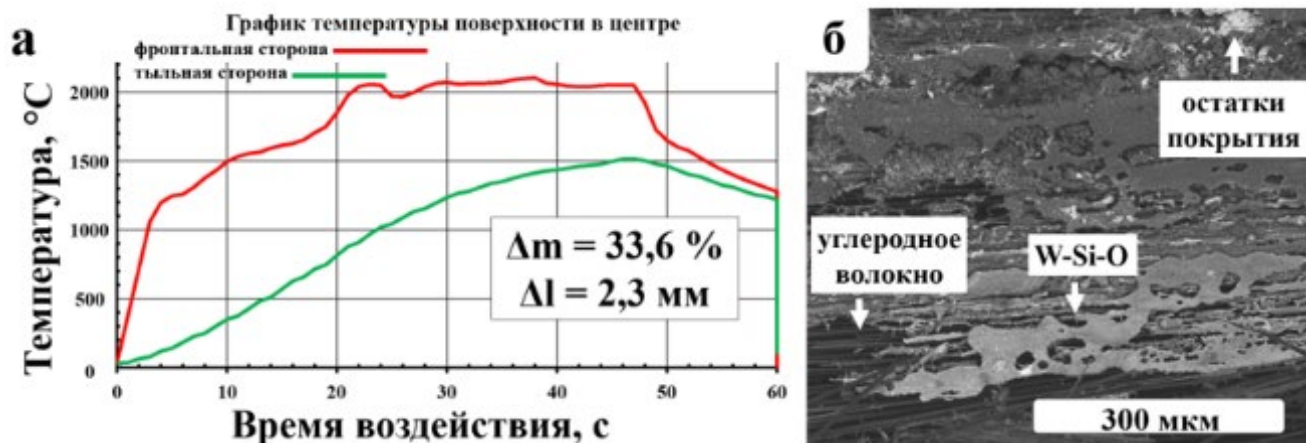


Рисунок 21. График температуры образца в центре газодинамического воздействия (а); СЭМ снимок поверхности образца с (W, Ir, Si, V)-содержащим покрытием в центре после испытания (б).

Из полученных результатов можно заключить, что, во-первых, формирование плотных (W, Ir, Si, V)-содержащих покрытий на поверхности углеродных материалов с помощью промежуточной жидкой фазы представляется действенным подходом, во-вторых, состав покрытия необходимо оптимизировать с учетом термохимических свойств продуктов окисления.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Изучено взаимодействие в системах диборид циркония (гафния) – карбид кремния – хром при различном соотношении $\text{Cr}:\text{SiC}$. Установлено, что в системах $\text{MB}_2\text{-SiC-Cr}$ ($\text{M} = \text{Zr, Hf}$) при температуре 1500 ± 20 °C образуется промежуточная Cr-Si-C жидкая фаза. Она способствует формированию при относительно низкой температуре (1600°C) и молярном соотношении $\text{Cr}:\text{SiC} = 2:1$ без приложения давления плотно спеченной керамики, содержащей помимо MB_2 ($\text{M} = \text{Zr, Hf}$) и SiC фаз, также другие тугоплавкие фазы, а именно, ZrC или HfC , моноборид хрома (CrB), карбосилицид хрома ($\text{Cr}_5\text{Si}_3\text{C}_x$).
2. Изучено взаимодействие порошков W_2V и Ir в интервале температур $1000 - 1600^\circ\text{C}$. Установлено, что при $1000 - 1200^\circ\text{C}$ в системе $\text{W}_2\text{V-Ir}$ протекает твердофазное взаимодействие, а при 1300°C и выше – взаимодействие с участием расплавленного борида иридия - $\text{IrB}_{1.1}$. Присутствие жидкой фазы в системе $\text{W}_2\text{V-Ir}$ облегчает формирование тугоплавких фаз WB , $\text{W}_x\text{Ir}_{1-x}$, а также смешанных боридов $\text{W}_2\text{Ir}_3\text{B}_{6-x}$ и $\text{W}_2\text{Ir}_5\text{B}_2$. Установлено, что при соотношении реагентов $\text{Ir}:\text{W}_2\text{V} = 6:1$ образуется новая фаза состава $\text{W}_2\text{Ir}_5\text{B}_2$, которая ранее не упоминалась в литературе. Взаимодействие W_2V с иридием в контактных парах $\text{W}_2\text{V-Ir}$ с приложением давления при температурах $1200 - 1800^\circ\text{C}$ 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 нагревом при $1600^\circ C$ для получения внутреннего слоя и порошковых смесей $HfB_2-SiC-Cr$ с последующим нагревом при $1600^\circ C$ для получения внешнего слоя. Установлено, что в процессе термообработки при $1600^\circ C$ образуется жидкость на основе $Cr-Si-C$, которая обеспечивает прочное сцепление внутреннего слоя с графитовой подложкой с образованием карбидов SiC и Cr_3C_2 . Двухслойные покрытия, состоящие из тугоплавких соединений, HfC , HfB_2 , SiC , CrB и $Cr_5Si_3C_x$, растрескиваются и отслаиваются вследствие разницы КТР подложки и компонентов покрытия.
 4. Установлено, что плотная керамика на основе системы $HfB_2-SiC-Cr$ демонстрирует повышенную, по сравнению с полученной в тех же условиях HfB_2-SiC керамикой, окислительную устойчивость в стационарном воздухе при температурах $1000 - 1500^\circ C$. 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 ZrB_2-SiC не способствует повышению окислительной устойчивости при температурах $1000 - 1500^\circ C$. Увеличение содержания хрома приводит к нарушению целостности защитного боросиликатного слоя за счет образования и роста крупных пластинчатых кристаллов Cr_2O_3 .
 5. Разработан подход к формированию плотного (W, Ir, Si, B)-содержащего покрытия на углеродном композиционном материале с участием промежуточной жидкой фазы. Покрытие состоит из тугоплавких вольфрам-содержащих фаз (моноборида и интерметаллида W_xIr_{1-x}), а также $IrSi$.

Перспективы дальнейшей разработки темы

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 взаимодействия в системе $W - B - Ir$, будут использованы для разработки состава высокотемпературной антиокислительной защиты конструкционных материалов. На основе результатов испытаний материалов с антиокислительными покрытиями будут даны практические рекомендации по оптимальному составу и методике нанесения покрытий.

При исследовании процессов, протекающих в $MB_2-SiC-Cr$ 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

монолитной керамики и плотных керамических покрытий методами, которые включают образование жидкой фазы.

Публикации по теме диссертации

Публикации в рецензируемых изданиях:

1. **Bannykh D.** Effect of chromium additive on sintering and oxidation behavior of HfB₂-SiC ceramics / D. Bannykh, A. Utkin, N. Baklanova // *Ceram. Int.* - 2018. - V. 44. - P. 12451-12457.
2. **Bannykh D.** The peculiarities in oxidation behavior of the ZrB₂-SiC ceramics with chromium additive / D. Bannykh, A. Utkin, N. Baklanova // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials.* - 2019. - V.84. -105023.
3. **Баннх Д.А.** Взаимодействие смесей HfB₂ + SiC + Cr разного состава с углеродными и карбидокремниевыми подложками / Д.А. Баннх, В.В. Лозанов, Н.И. Бакланова // *Неорганические материалы.* – 2021. – Т. 57. – № 4. – С. 364–371.
4. **Баннх Д.А.** Влияние механической активации иридия на его реакцию с тугоплавкими карбидами / Д. А. Баннх, М. А. Голосов, В. В. Лозанов, Н. И. Бакланова // *Неорганические материалы.* – 2021. – Т. 57. – № 9. – С. 925–932.
5. **Bannykh D.A.** Evolution of the microstructure and phase composition of the products formed in the Reaction between Iridium and W₂B / D.A. Bannykh, V.V. Lozanov, T.A. Gavrilova, A.I. Beskrovny and N.I. Baklanova // *Materials.* - 2022. - Vol. 15. – Art. 7592.

Патент:

Патент 2748155 Российская Федерация, МПК В22F 1/00, В22F 9/04, Способ получения активированного порошка металлического иридия / **Баннх 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.

Тезисы:

1. Уткин А.В., **Баннх Д.А.**, Лозанов В.В., Бакланова Н.И. Влияние механической активации и параметров синтеза на свойства покрытий HfB₂-SiC // Сб. трудов Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы - Екатеринбург, 20-23 сентября 2016. - С.318.
2. **Баннх Д.А.** Модификация керамических C/SiC композитов путем введения различных керамических наполнителей // *Химия: Материалы 54-й Междунар. науч. студ. конф.* Новосибирск: ИПЦ НГУ – Новосибирск, 16-20 апреля 2016. - С. 126.
3. **Баннх Д. А.** Влияние добавок хрома на морфологию и окислительные свойства системы HfB₂-SiC // *Химия: Материалы 55-й Межд. науч. студ. конф.* Новосибирск: ИПЦ НГУ – Новосибирск, 16-20 апреля 2017. - С. 132.
4. **Баннх Д.А.**, Бакланова Н.И., Булина Н.В. Влияние хрома на процесс спекания, микроструктуру, состав и окислительную устойчивость системы HfB₂-SiC // *Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2018»* / [Электронный ресурс] – Москва, 9-13 апреля 2018.
5. Utkin A., **Bannykh D.**, Baklanova N. Sintering and oxidation of MB₂-SiC (M = Hf, Zr) ceramics with addition of Cr // 6th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE 2018): Abstracts. — Tomsk, 16-22 September 2018. — P.621.

6. **Банных Д.А.** Исследование физико-химических и термоокислительных свойств систем $MV_2-SiC-Cr$ ($M = Zr, Hf$) // Химия: Материалы 57-й Межд. науч. студ. конф. Новосибирск: ИПЦ НГУ – Новосибирск, 14-19 апреля 2019. - С. 132.
7. **Банных Д.А.,** Прокип В.Э., Уткин А.В. система $HfV_2-SiC-Cr$: получение, свойства, взаимодействие с углеродными и карбидокремниевыми материалами //Наука. Технологии. Инновации. Сб. трудов – Новосибирск, 02-06 декабря 2019. - Ч. 3. - С. 178.
8. **Банных Д.А.,** Уткин А.В., Бакланова Н.И. Система на основе диборида гафния и карбида кремния: спекание через промежуточную жидкую фазу, микроструктура и окислительная устойчивость // Сб. тезисов XXIII Всероссийской конференции с международным участием по неорганическим и органосиликатным покрытиям – СПб, 7-9 октября 2019. - С.80.
9. **Банных Д.А.,** Уткин А.В., Лозанов В.В., Бакланова Н.И. Исследование взаимодействия в многокомпонентной системе $Hf-Cr-Si-C-B$ // Термодинамика и материаловедение: тезисы докладов 13-ого Симпозиума с международным участием - Новосибирск. 26-30 октября 2020. - С. 17.
10. **Банных Д.А.** Исследование взаимодействия между иридием и полуборидом вольфрама // Химия: Материалы 59-й Междунар. науч. студ. конф. Новосибирск: ИПЦ НГУ - Новосибирск. 12-23 апреля 2021. - Химия. - С. 132.
11. **Банных Д.А.,** Голосов М.А., Лозанов В.В. Влияние механической обработки на реакционную способность иридия в реакциях с тугоплавкими карбидами // Материалы Межд. молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2021» / [Электронный ресурс] – Москва, 12-23 апреля 2021.
12. **Банных Д.А.,** Уткин А.В., Лозанов В.В. Исследование взаимодействия боридов вольфрама (W_2B) с иридием // Материалы Межд. молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2022» / [Электронный ресурс] – Москва, 11-22 апреля 2022.
13. **Банных Д.А.,** Лозанов В.В., Бакланова Н.И., Гаврилова Т.А. Фазовые и химические превращения в порошковых смесях иридия с боридом дивольфрама // Сб. тезисов докладов XXIII Международной Черняевской конференции по химии, анализу и технологии платиновых металлов. – Новосибирск, 3-7 октября 2022. - С.104.

БЛАГОДАРНОСТИ

Выражаю благодарность научному руководителю д.х.н. Баклановой Н.И., а также д.т.н. Дудиной Д.В., к.х.н. Уткину А.В., к.ф.-м.н. Булиной Н.В., к.х.н. Ухиной А.В., к.х.н. Герасимову К.Б., к.х.н. Матвиенко А.А., к.х.н. Лозанову В.В., Борисенко Т. А., Орехову И.Б., Винокуровой О.Б., Батраеву И.С., к.г.-м.н. Титову А.Т., Гавриловой Т.А.