УДК: 621.762: 620: 22

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-5-66-77

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез гетерофазных материалов в системе Zr–Mo–Si–B Кинетика, механизм горения и структурирования

© 2022 г. Ю.С. Погожев¹, А.Ю. Потанин¹, Е.А. Башкиров¹, Е.А. Левашов¹, Д.Ю. Ковалев², Н.А. Кочетов^{1,2}

¹ Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСиС», г. Москва, Россия

² Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН (ИСМАН), г. Черноголовка, Россия

Статья поступила в редакцию 09.06.2022 г., подписана в печать 14.06.2022 г.

Аннотация: Работа посвящена изучению кинетики и механизмов горения элементных смесей в системе Zr–Mo–Si–B, а также анализу стадийности фазовых и структурных превращений в волне горения. Проведен термодинамический анализ возможных химических реакций, протекающих в волне горения. В интервале температур 298–2500 К предпочтительна реакция образования ZrB₂. При T > 2200 К более термодинамически выгодным становится образование MoB по сравнению с MoSi₂. Оценки фазовой стабильности продуктов горения показали, что фазы ZrB₂, MoSi₂ и MoB находятся в равновесии. Экспериментальные зависимости $T_r(T_0)$ и $U_r(T_0)$ линейны, что предполагает неизменный механизм горения при $T_0 = 298 +$ ± 800 К. Предварительный подогрев приводит к росту U_r . Аналогичное влияние имеет повышение доли Zr и B в смеси – увеличиваются тепловыделение и T_r . При минимальном содержании Zr и B определяющим является взаимодействие Mo C Si с образованием MoSi₂ по механизму реакционной диффузии. При возрастании доли Zr и B подъем T_0 до 750 K не оказывает влияния на T_r . Значения $E_{3\phi\phi}$ (50–196 кДж/моль) подтверждают значительное влияние жидкофазных процессов на кинетику горения. Исследован механизм структурообразования. Во фронте горения формируется расплав Si–Zr–Mo, из которого кристаллизуются первичные зерна ZrB₂ и MoB по мере его насыщения бором. Одновременно с этим расплав растекается по поверхности частиц Zr и Mo и реагирует с образованием пленок ZrSi_x, MoSi_x. За фронтом горения возникают кольцевые структуры, исчезающие по мере продвижения к зоне догорания. Состав продуктов формируется сразу во фронте горения менее чем за 0,25 с.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез (CBC), фазообразование, кинетика, механизмы, диборид циркония, дисилицид молибдена.

Погожев Ю.С. – канд. техн. наук, доцент кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий (ΠМиΦΠ) НИТУ «МИСиС», вед. науч. сотр. Научно-учебного центра (НУЦ) СВС МИСиС–ИСМАН (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: yspogozhev@mail.ru.

Потанин А.Ю. – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН.

E-mail: a.potanin@inbox.ru.

Башкиров Е.А. – инженер научного проекта НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. E-mail: evgenij_010397@mail.ru.

Левашов Е.А. – докт. техн. наук, проф., акад. РАЕН, зав. кафедрой ПМиФП НИТУ «МИСиС», директор НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. E-mail: levashov@shs.misis.ru.

Ковалев Д.Ю. – докт. физ.-мат. наук, зав. лабораторией рентгеноструктурных исследований ИСМАН (142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8). E-mail: kovalev@ism.ac.ru.

Кочетов Н.А. – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. лаборатории динамики микрогетерогенных процессов ИСМАН. E-mail: kolyan_kochetov@mail.ru.

Для цитирования: Погожев Ю.С., Потанин А.Ю., Башкиров Е.А., Левашов Е.А., Ковалев Д.Ю., Кочетов Н.А. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез гетерофазных материалов в системе Zr–Mo–Si–B. Кинетика, механизм горения и структурирования. Известия вузов. Цветная металлургия. 2022. Т. 28. No. 5. C. 66–77. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-5-66-77.

Self-propagating high-temperature synthesis of heterophase materials in the Zr-Mo-Si-B system. Kinetics and mechanisms of combustion and structure formation

Yu.S. Pogozhev¹, A.Yu. Potanin¹, E.A. Bashkirov¹, E.A. Levashov¹, D.Yu. Kovalev², N.A. Kochetov^{1,2}

¹ National University of Science and Technology (NUST) «MISIS», Moscow, Russia

² Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences (ISMAN), Chernogolovka, Russia

Received 09.06.2022, accepted for publication 14.06.2022

Abstract: The paper focuses on the study of the combustion kinetics and mechanisms of elemental mixtures in the Zr–Mo–Si–B system, as well as the analysis of phase and structural transformation stages in the combustion wave. A thermodynamic analysis of potential chemical reactions occurring in the combustion wave was carried out. The reaction of ZrB₂ formation is preferred in the range of 298–2500 K. Above 2200 K, the formation of MoB becomes more thermodynamically advantageous as compared to MoSi₂. Phase stability estimates of combustion products showed that ZrB₂, MoSi₂ and MoB phases are in equilibrium. Experimental dependences $T_c(T_0)$ and $U_c(T_0)$ are linear, which implies an unchanged combustion mechanism at $T_0 = 298+800$ K. Preheating leads to an increase in U_c . Similarly, an increase in the proportion of Zr and B in the mixture has a similar effect, i.e. an increase in heat emission and T_c . With a minimum content of Zr and B, the interaction between Mo and Si with the formation of MoSi₂ by the reaction diffusion mechanism is decisive. As the proportion of Zr and B increases, the rise of T_0 to 750 K does not affect the T_c . E_{eff} values (50–196 kJ/mol) confirm the significant influence of liquid-phase processes on the combustion kinetics. The mechanism of structure formation was studied. A Si–Zr–Mo melt is formed in the combustion front. The primary grains of ZrB₂ and MoB crystallize from this melt as it is saturated with boron. At the same time, the melt spreads over the surface of Zr and Mo particles. This leads to the formation of ZrSi_x, MoSi_x films. Core-shell structures are formed behind the combustion front, which disappear as they move towards the post-combustion zone. The phase composition of products is formed in the combustion front in less than 0.25 s.

Keywords: self-propagating high-temperature synthesis (SHS), phase formation, kinetics, mechanisms, zirconium diboride, molybdenum disilicide.

Pogozhev Yu.S. – Cand. Sci. (Eng.), associate prof. of the Department of powder metallurgy and functional coatings (PM&FC) of National University of Science and Technology «MISIS» (NUST «MISIS»), leading researcher of the Scientific-Educational Centre of SHS of MISIS–ISMAN (119049, Russia, Moscow, Leninskiy pr., 4). E-mail: yspogozhev@mail.ru.

Potanin A.Yu. – Cand. Sci. (Eng.), senior researcher of the Scientific-Educational Centre of SHS of MISIS–ISMAN. E-mail: a.potanin@inbox.ru.

Bashkirov E.A. – scientific project engineer, Scientific-Educational Centre of SHS of MISIS–ISMAN. E-mail: evgenij_010397@mail.ru.

Levashov E.A. – Dr. Sci. (Eng.), prof., acad. of Russian Academy of Natural Science, head of the Department of PM&FC of NUST «MISIS», head of the Scientific-Educational Centre of SHS of MISIS–ISMAN. E-mail: levashov@shs.misis.ru.

Kovalev D.Yu. – Dr. Sci. (Phys.- Math.), chair of the Laboratory of *X*-ray diffraction studies, Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences (ISMAN)

(142432, Russia, Moscow region, Chernogolovka, Academician Osipyan str., 8). E-mail: kovalev@ism.ac.ru.

Kochetov N.A. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), senior researcher of the Laboratory of dynamics of microheterogeneous processes, ISMAN. E-mail: kolyan_kochetov@mail.ru.

For citation: *Pogozhev Yu.S., Potanin A.Yu., Bashkirov E.A., Levashov E.A., Kovalev D.Yu., Kochetov N.A.* Self-propagating high-temperature synthesis of heterophase materials in the Zr–Mo–Si–B system. Kinetics and mechanisms of combustion and structure formation. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy).* 2022. Vol. 28. No. 5. P. 66–77 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-5-66-77.

Введение

Особую актуальность имеют разработки новых конструкционных керамических материалов для высокотемпературных применений в авиационной, ракетно-космической технике и энергетической промышленности. Основными компонентами керамик, работающих в экстремальных условиях эксплуатации, являются дибориды циркония (ZrB₂) и гафния (HfB₂) [1]. С экономической точки зрения использование керамики на основе ZrB_2 более целесообразно, чем с HfB_2 . Диборид ZrB_2 — один из наиболее стабильных бинарных боридов ($\Delta H_{298} = -328 \text{ кДж/моль}$) с уникальным сочетанием свойств: температура плавления 3245 °C, прочность при изгибе 565 МПа, модуль упругости 340—500 ГПа, твердость 20—25 ГПа, относительно низкая удельная масса 6,1 г/см³, низкий коэффициент термического расширения 6,8·10⁻⁶ K⁻¹ и высокий коэффициент теплопро-

водности 60 Вт/(м·К) [2-6]. Практическое применение чистого ZrB₂ осложнено особенностями окисления, а также трудностями спекания из-за сильных ковалентных связей и низкой скорости самодиффузии [7]. Его стойкость к высокотемпературному окислению ограничена температурой 1100 °С [8], а механизмы окисления подробно изучены в работах [8—10]. При окислении ZrB₂ свыше 800 °С на поверхности образуются оксиды ZrO₂ и В₂О₃ [9, 10]. Последний, находясь при данных температурах в жидком состоянии, растекается по поверхности и заполняет поровое пространство между зернами ZrO₂, образуя эффективный диффузионной барьер для миграции кислорода. Однако при температурах выше 1100 °С стеклофаза В₂О₃ начинает интенсивно испаряться [10-12], обнажая пористый каркас из зерен ZrO₂, которые при дальнейшем повышении температуры претерпевают структурную трансформацию из равноосных зерен в столбчатые, что способствует дальнейшему окислению. При температуре 1500 °С давление пара В₂О₃ составляет около 350 Па, и процесс его испарения протекает довольно быстро. Повышение температуры приводит к образованию газообразных оксидов BO₂, B₂O₂, BO и B₂O [13].

Для повышения жаростойкости керамики на основе ZrB₂ в ее состав вводят кремнийсодержащие фазы, среди которых наиболее перспективен дисилицид молибдена MoSi₂ [14—19], выполняющий три функции. Во-первых, он существенно увеличивает стойкость ZrB2 к окислению в интервале температур 1200—1800 °С за счет формирования поверхностного слоя из боросиликатного стекла SiO₂-B₂O₃ [16, 19-21]. Во-вторых, MoSi₂ играет роль спекающей добавки, способствующей уплотнению ZrB₂ при горячем прессовании при 1750 °C благодаря образованию эвтектического расплава [22-24]. В-третьих, он повышает пластичность за счет хрупко-вязкого перехода при температурах 1000-1300 °С и высокотемпературные механические свойства керамики [22, 25]. Кроме того, в процессе динамического высокотемпературного окисления MoSi₂ образуется оксид MoO₂, который затем переходит в МоО3. При этом часть тепла расходуется на такое преобразование, которое приводит к снижению скорости химического разложения поверхностных защитных слоев за счет уменьшения температуры поверхности [26]. Стойкость MoSi₂ к высокотемпературному окислению обусловлена формированием защитного слоя SiO₂, а его работоспособность ограничивается температурой 1700 °С. Кроме того, $MoSi_2$ интенсивно окисляется при низких температурах 400—600 °С за счет явления «силицидной чумы» [27]. Добавление к $MoSi_2$ борида МоВ повышает механические свойства и окислительную стойкость керамики [14, 28—30]. Так, введение в состав керамики на основе $MoSi_2$ до 10 % MoB способствует образованию в процессе окисления при 1400 °С наиболее прочного и толстого оксидного слоя за счет формирования боросиликатного стекла [31]. Поэтому керамика состава ZrB_2 —MoSi₂—MoB является весьма перспективной для различных высокотемпературных применений.

Данную керамику в основном получают методами горячего прессования (ГП) и искрового плазменного спекания (ИПС) из смесей порошков ZrB₂, MoSi₂ и MoB [10, 15, 31—34]. Альтернативным сырьем для ГП и ИПС являются гетерофазные порошки, получаемые методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и представляющие собой композиционные частицы, содержащие все целевые фазы. СВС-порошки характеризуются высокой дисперсностью и химической чистотой, однородны по гранулометрическому составу, обладают повышенной способностью к спеканию за счет высокой концентрации дефектов структуры (1012 см⁻²), образующихся вследствие экстремальных скоростей нагрева и охлаждения (2000-20000 К·мин⁻¹) в волне горения [35].

Данная работа посвящена изучению кинетики и механизмов горения элементных реакционных смесей в системе Zr—Mo—Si—B, а также анализу стадийности фазовых и структурных превращений в волне горения.

Материалы и методы исследований

Исходными компонентами для получения реакционных смесей служили порошки циркония (марки ПЦрК-1, размер частиц d < 30 мкм), молибдена (ПМ 99,95, $d_{cp} = 5$ мкм), кремния (полученного размолом монокристаллов марки КЭФ-4.5, d < 45 мкм) и бора аморфного (Б-99А, d < 0,2 мкм). Составы реакционных смесей рассчитывали на получение продуктов горения с фазовым составом, который описывается выражением XZrB₂ + + (100 – X)(MoSi₂—MoB), при параметре зашихтовки X = 5, 20, 40, 80 %. Соотношение между содержанием фаз MoSi₂/MoB составляло 9/1. Исходные реагенты предварительно сушили, а затем смешивали в шаровой вращающейся мельнице (ШВМ) в барабанах из нержавеющей стали в среде изопропилового спирта в течение 8 ч при соотношении масс компонентов реакционной смеси и размольных тел 1/6.

Адиабатическую температуру горения ($T_{\Gamma}^{a \pi}$) и равновесный состав продуктов горения рассчитывали с использованием специализированного программного обеспечения «Thermo», разработанного в ИСМАН. Стабильность фазового состава продуктов синтеза после охлаждения до комнатной температуры оценивали с помощью 4-компонентной фазовой диаграммы Zr-Mo-Si-B, построенной с применением термодинамических баз данных «Materials Project» и «Inorganic Crystal Structure Database» (ICSD). Энергию Гиббса (ΔG_T) возможных химических реакций рассчитывали в интервале температур 298-2500 К с помощью онлайн-калькулятора «FACTsage», разработанного в Ecole Polytechnique and McGill University (Канада).

Количество теплоты (Q), выделяющейся при сгорании элементных реакционных смесей, анализировали методом быстродействующей калориметрии сжигания на калориметре БКС-2Х (Россия). Исследование макрокинетических параметров горения реакционных смесей проводили в среде аргона с использованием реактора постоянного давления СВС-8 на цилиндрических шихтовых образцах диаметром 10 мм с относительной плотностью 55-60 %. Температурные профили волны горения фиксировались в реальном масштабе времени посредством W-Re-термопар. Температура горения (T_{Γ}) соответствовала максимуму на профиле. Скорость горения (U_г) определяли видеосъемкой при 15-кратном увеличении с помощью камеры «Panasonic WV-BL600» (Япония).

Стадийность фазовых превращений в волне горения изучали методом динамической дифрактографии (ДД) на установке ДРФА, оснащенной линейным детектором ЛКД-41, в атмосфере гелия при времени экспозиции 0,25 с. Эксперименты проводили на прямоугольных образцах размером 20×10×5 мм с относительной плотностью 55-60 %. Для исследования механизмов структурообразования использовали метод закалки фронта горения в медном клине с последующим структурным анализом характерных зон методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) на микроскопе «Hitachi S-3400N» (Япония), оснащенном спектрометром «ThermoFisher Scientific NORAN X-Ray System 7» (США) при ускоряющем напряжении 15 кВ. Фазовый состав образцов изучали методом рентгеноструктурного фазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-4 (Россия).

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены значения адиабатической температуры горения (T_r^{aa}) смесей Zr—Mo— Si—B, равновесный состав продуктов при T_r^{aa} , а также их теплоемкости (C_p) и энтропии (ΔS) в зависимости от параметра X. Температура T_r^{aa} растет с увеличением X, т.е. с повышением содержания Zr и B в смеси. Это связано с ростом вклада реакции образования ZrB₂ в общее тепловыделение в системе, энтальпия образования ZrB₂ ($\Delta H_{298} =$ = -328 кДж/моль) значительно превышает энтальпию образования MoSi₂ ($\Delta H_{298} =$ -119 кДж/моль). Вклад в общее тепловыделение от реакции образования MoB ($\Delta H_{298} =$ -68 кДж/моль) пренебрежимо мал. Рост доли ZrB₂ способствует увеличению теплоемкости продуктов горения.

Расчетное				Состав продуктов, мас.%					
содержание ZrB ₂ <i>X</i> , %	Т _г ^{ад} , К	<i>С_p</i> , Дж/К	Δ <i>S</i> , Дж/К	ZrB ₂ (ж)	ZrB ₂ (тв)	MoSi ₂ (ж)	МоSi ₂ (тв)	МоВ (ж)	МоВ (тв)
80	3322	80,9	192,9	80,0	_	18,5	_	1,5	_
40	2300	68,8	176,3	_	40,0	56,5	_	_	3,5
20	2300	67,2	154,2	_	20,0	74,1	_	_	5,9
5	2095	63,4	140,4	_	5,0	_	88,2	_	6,8

Таблица 1. Результаты термодинамического анализа с использованием программного комплекса «Thermo» Table 1. Results of thermodynamic analysis using the Thermo software package

Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy • 2022 • Vol. 28 • № 5

Из исследуемых составов наибольшее значение T_{Γ}^{aa} (3322 К) достигается при горении смеси с максимальным содержанием Zr и B (X = 80 %), продуктом горения которой является многокомпонентный расплав. При X = 20 и 40 % значение T_{Γ}^{aa} составляет 2300 К, что соответствует температуре плавления MoSi₂, содержание которого в равновесных продуктах находится в пределах 56,5—74,1 %. При этом бориды ZrB₂ и MoB находятся в конденсированном состоянии, так как их температуры плавления (3323 и 2453 К) выше T_{Γ}^{aa} . При X = 5 % наблюдается $T_{\Gamma}^{aa} = 2095$ К, и все продукты находятся в твердой фазе. Следует отметить, что равновесный состав фаз при T_{Γ}^{aa} соответствует расчетным значениям.

На рис. 1 показана фазовая диаграмма, построенная для 4-компонентной системы Zr—Mo—Si—B с использованием термодинамических баз данных «Materials Project» и «Inorganic Crystal Structure Database» (ICSD) и позволяющая оценить стабильность фазового состава продуктов горения после охлаждения. Здесь же приведен рассматриваемый концентрационный треугольник ZrB₂—MoSi₂— MoB, на котором указаны исследуемые составы.

На диаграмме точками обозначены стабильные фазы. Линии между точками показывают, что данные фазы могут сосуществовать в равновесии. Энергии образования фаз, указанных на фазовой диаграмме, приведены в табл. 2. Фазы ZrB₂ (т. 4), MoSi₂ (т. 10) и MoB (т. 11) в рассматриваемом концентрационном треугольнике находятся в равновесии. В изучаемой 4-компонентной системе наиболее высокие значения энергии образования имеют силициды Zr₃Si₂ (-427 кДж/моль, т. 2), Мо₅Si₃ (-301 кДж/моль, т. 13) и тройное соединение Mo₅SiB₂ (-306 кДж/моль, т. 12). Энергия образования фазы МоВ₂ (-124 кДж/моль, т. 9) также выше энергии образования моноборида МоВ (-95 кДж/моль, т. 11). Присутствие данных фаз в продуктах горения после охлаждения маловероятно, так как они располагаются на значительном удалении от рассматриваемого концентрационного треугольника. В то же время данные фазы могут формироваться в волне горения в качестве промежуточных соединений.

Расчетные значения энергии Гиббса (ΔG_T) основных химических реакций в интервале температур 298—2500 К приведены в табл. 3. Во всем диапазоне температур наиболее термодинамически выгодна реакция образования ZrB₂ из элементов, ΔG_T которой в 3 раза выше по сравнению с реакциями образования MoSi₂ и MoB. Рост температуры



Рис. 1. Фазовая диаграмма, рассчитанная для системы Zr–Mo–Si–B (*a*) и рассматриваемый концентрационный треугольник ZrB₂–MoSi₂–MoB (*б*)

Fig. 1. Calculated phase diagram for the Zr-Mo-Si-B system (*a*) and the ZrB_2-MoSi_2-MoB concentration triangle considered (δ)

с 298 до 2500 К приводит к падению ΔG_T на 17— 42 %, что в наибольшей степени наблюдается для реакции образования дисилицида MoSi₂. При температурах выше 2200 К образование MoB становится наиболее термодинамически выгодным по сравнению с MoSi₂.

Увеличение вклада реакции образования ZrB_2 в общее тепловыделение в системе с ростом X от 5 до

Таблица 2. Энергия образования фаз в системе Zr-Mo-Si-B

№ точки (рис. 1, <i>а</i>)	Фаза	Энергия образования, кДж/моль			
1	Zr ₂ Si	-226			
2	Zr ₃ Si ₂	-427			
3	ZrSi	-180			
4	ZrB ₂	-287			
5	ZrSi ₂	-189			
6	ZrSiMo	-208			
7	SiB ₃	-16			
8	ZrMo ₂	-37			
9	MoB ₂	-124			
10	$MoSi_2$	-142			
11	MoB	-95			
12	Mo ₅ SiB ₂	-306			
13	Mo ₅ Si ₃	-301			
14	Mo ₃ Si	-115			

Table 2. Energy of phase formation in the Zr-Mo-Si-B system

80 % приводит к повышению количества теплоты от 210 до 2424 Дж/г (рис. 2). Наиболее интенсивный рост тепловыделения наблюдается при увеличении X до 20 %.

Зависимости $T_{\rm r}$ и $U_{\rm r}$ от начальной температуры (T_0) и состава реакционной смеси, представленные на рис. 3, практически линейны, что позволяет предположить неизменный механизм горения в диапазоне $T_0 = 298 \div 800$ К. Предварительный подогрев до 750—800 К приводит к увеличению $U_{\rm r}$ в 2—4 раза. Кроме того, $U_{\rm r}$ растет с повышени-



Рис. 2. Зависимость количества теплоты (Q), выделяющейся при сгорании реакционных смесей, от параметра X (доли ZrB₂ в продуктах)

Fig. 2. Heat amount (*Q*) released during the combustion of reaction mixtures as a function of $X(\text{ZrB}_2 \text{ fraction})$ in the products)

Таблица 3. Результаты расчета ΔG_T основных химических реакций в системе Zr-Mo-Si-B

Table 3. Results of ΔG_T calculation for main chemical reactions in the Zr–Mo–Si–B system

Т, К	ΔG_T , кДж/моль				
	$Zr + 2B \rightarrow ZrB_2$	$Mo + 2Si \rightarrow MoSi_2$	$Mo + B \rightarrow MoB$		
298	-318,2	-131,3	-113,9		
1000	-307,3	-130,0	-107,6		
1500	-296,2	-128,3	-103,1		
2000	-283,3	-107,6	-98,6		
2100	-280,5	-101,2	-97,7		
2200	-276,9	-94,9	-96,8		
2300	-273,1	-88,5	-95,9		
2400	-269,1	-82,1	-95,0		
2500	-265,1	-75,8	-94,1		



Рис. 3. Кинетические зависимости $T_{\Gamma}(T_0)$ (*a*) и $U_{\Gamma}(T_0)$ (*b*) для реакционных смесей, рассчитанных на образование $XZrB_2 - (100 - X)(MoSi_2 - MoB)$ при $X = 5 \div 80 \%$

Fig. 3. $T_c(T_0)$ (*a*) and $U_c(T_0)$ (*b*) kinetic dependences for reaction mixtures calculated for $XZrB_2 - (100 - X)(MoSi_2 - MoB)$ formation at X = 5+80%

ем содержания Zr и B в реакционной смеси из-за увеличения общей энергетики системы за счет образования большего количества ZrB_2 ($\Delta H_{298} = -328$ кДж/моль). Наиболее чувствительным к росту T_0 оказался состав с X = 80 %.

Зависимости $T_{\Gamma}(T_0)$ для исследуемых смесей имеют различный характер. При минимальном содержании Zr и B (X = 5 %) определяющим является взаимодействие Мо с Si с образованием MoSi₂ по механизму реакционной диффузии, наблюдается линейный рост зависимости $T_{\Gamma}(T_0)$. Повышение содержания Zr и B в реакционной смеси (X = 20 и 40 %) приводит к росту T_{Γ} также за счет увеличения вклада реакции образования ZrB2 в общее тепловыделение в системе. Однако для данных составов подъем T₀ до 750 К не оказывает влияния на T_{Γ} (2140 ± 50 K). Такое поведение характерно для СВС-систем, при горении которых существенно повышается доля расплава в результате плавления продуктов. По-видимому, в данном случае объем расплава увеличивается за счет контактного плавления псевдобинарной эвтектики MoSi₂-ZrB₂ (2180 К) [36], а также эвтектики между продуктом MoSi₂ и промежуточной фазой Mo₅Si₃ (2173 K) [37]. Это подтверждается значительной усадкой образцов при горении. Также в начальный момент количество жидкой фазы может увеличиваться за счет образования эвтектических расплавов Zr-Si (1643 К) и Zr-В (1953 К). Достоверно определить $T_{\rm r}$ смеси с X = 80 % не удалось ввиду ограничения работоспособности W-Re-термопары до 2800 К. Следует отметить, что экспериментальные T_{Γ} оказались ниже T_{Γ}^{aa} на 150—200 К вследствие тепловых потерь.

Для оценки эффективной энергии активации $(E_{9\phi\phi})$ процесса горения построены экспериментальные зависимости $\ln(U_{\Gamma}/T_{\Gamma})$ от $1/T_{\Gamma}$ (рис. 4). Для смесей при $X = 5 \div 40$ % ее значения составили 50—



Рис. 4. Полулогарифмическая зависимость скорости горения для реакционной смеси при *X* = 40 % от обратной температуры горения

Fig. 4. Semi-logarithmic dependence of the combustion rate for the reaction mixture at X = 40 % on the inverse combustion temperature

196 кДж/моль, что подтверждает определяющую роль процессов массопереноса через жидкую фазу. Разница в значениях $E_{3\phi\phi}$ связана с различной объемной долей расплава. Близкие значения $E_{3\phi\phi}$ были получены при элементном синтезе керамики ZrB₂—SiC [38].

Результаты исследований стадийности фазовых превращений в волне горения для образца с X = 40 % представлены на рис. 5 в виде выборочной последовательности дифрактограмм, снятых при его сгорании методом ДД с временным разрешением 0,25 с. Дифрактограмма реакционной смеси



Рис. 5. Последовательность дифрактограмм, полученная методом ДД при горении реакционной смеси с X = 40 %**Fig. 5.** Sequence of diffraction patterns obtained by dynamic diffraction during the reaction mixture combustion at X = 40 %



Рис. 6. Микроструктуры характерных зон образца при X = 40 % с закаленным фронтом горения a – зона прогрева; δ – фронт горения; e–d – зона сразу за фронтом горения; e – зона догорания; m – конечные продукты Fig. 6. Microstructures of specific sample zones at X = 40 % with a quenched combustion front a – pre-heating zone; δ – combustion front; e–d – zone immediately behind the combustion front; e – post combustion zone; m – final products

($\tau = 0$ с) содержит пики исходных кристаллических компонентов. Спустя 0,25 с через анализируемый участок проходит волна горения, на дифрактограмме появляются линии продуктов ZrB₂, MoSi₂ и MoB. Интенсивность пиков исходных компонентов снижается в результате частичного плавления, а спустя еще 0,25 с ($\tau = 0,5$ с) они полностью исчезают. С течением времени ($\tau = 0,5$ ÷1,0 с) фазовый состав продуктов не меняется. Таким образом, конечный продукт формируется сразу во фронте горения за время менее 0,25 с.

Результаты микроструктурных исследований характерных зон закаленного фронта горения представлены на рис. 6. Закалить фронт удалось только при 40 %-ном разбавлении смеси продуктом синтеза. В зоне прогрева структура представлена компонентами исходной смеси и инертного разбавителя (рис. 6, а). Во фронте горения при *T*_г ~ 2140 К плавятся Si и бинарные эвтектики Zr-Si (1643 K), Mo-Si (1673 K), Zr-B (1953 K), возможно частичное плавление Zr (2128 K). По мере насыщения многокомпонентного расплава бором кристаллизуются первичные зерна ZrB₂ и MoB (рис. 6, в, г). Одновременно с этим расплав растекается по поверхности частиц Zr и Мо, реагирует с ними с образованием слоя $ZrSi_x$ или $MoSi_x$ на их поверхности по механизму реакционной диффузии.

В результате в зоне сразу за фронтом горения наблюдается образование кольцевых структур, ядро которых состоит из металлических Zr или Мо, а оболочка представляет собой закристаллизовавшийся расплав $ZrSi_x$ или $MoSi_x$ (рис. 6, e-d). Отсутствие на рентгенограммах ДД самостоятельных линий соединений Zr с Si, вероятно, связано с коротким временем их существования (менее 0,25 с) в волне горения, а также с чрезвычайно высокой скоростью охлаждения при закалке в отличие от условий проведения ДД. По мере продвижения к зоне догорания увеличивается размер боридных зерен, а кольцевые структуры исчезают (рис. 6, *e*), что свидетельствует о гомогенизации химического и фазового составов. Структура образца в данной зоне и в области конечных продуктов является трехфазной и состоит из матрицы MoSi₂ и зерен ZrB₂ и MoB.

В табл. 4 приведен фазовый состав продуктов синтеза, который соответствует расчету и включает фазы ZrB_2 , $MoSi_2$ и MoB, содержание которых меняется в зависимости от состава смеси. Небольшие отличия связаны с погрешностью количественного РФА. С увеличением концентрации Zr и B растет доля ZrB_2 от 5 до 83 %, а содержание $MoSi_2$ и MoB снижается с 86 до 14 % и с 9 до 2 % соответственно. В продуктах синтеза при X = 40 и 80 % содержится примерно 1 % ZrO_2 , который присутствует в исходном порошке Zr. Существенных отличий параметров решеток основных фаз не установлено.

Таким образом, в работе показана возможность получения методом CBC гетерофазных композиционных керамик ZrB₂—MoSi₂—MoB с кон-

Таблица 4. Фазо	вый состав продуктов	горения реакционных	смесей Zr-Mo-Si-B
------------------------	----------------------	---------------------	-------------------

Table 4. Phase composition of the Zr-Mo-Si-B reaction mixture combustion products

Расчетное содержание ZrB ₂ <i>X</i> , %	Фазы							
	ZrB ₂		MoSi ₂		MoB		ZrO ₂	
	Доля, мас.%	Период решетки, нм	Доля, мас.%	Период решетки, нм	Доля, мас.%	Период решетки, нм	Доля, мас.%	Период решетки, нм
5	5	a = 0,3154 c = 0,3503	86	a = 0,3203 c = 0,7843	9	a = 0,3155 b = 0,8503 c = 0,3076	_	-
20	22	a = 0,3154 c = 0,3509	73	a = 0,3203 c = 0,7844	5	_	-	_
40	42	a = 0,3156 c = 0,3512	54	a = 0,3204 c = 0,7845	3	_	1	_
80	83	a = 0,3155 c = 0,3509	14	a = 0,3205 c = 0,7849	2	_	1	a = 0,5170 b = 0,5231 c = 5,340 $\beta = 89,748^{\circ}$

тролируемым фазовым составом, перспективных для изготовления узлов и элементов конструкций энергетических установок.

Заключение

Методом CBC из элементов получены перспективные гетерофазные керамические материалы составов XZrB₂ + (100 – X)(MoSi₂—MoB) при параметре X = 5+80 %.

Проведен термодинамический анализ возможных химических и фазовых превращений при горении смесей Zr—Mo—Si—B. Показано, что T_{Γ}^{an} меняется от 2095 до 3322 K, а продукты горения при этом находятся как в жидком, так и в конденсированном состоянии в зависимости от состава смеси. В интервале 298—2500 К предпочтительной является реакция образования ZrB₂, ΔG_T которой в 3 раза выше, чем у реакций образования MoSi₂ и MoB. Выше 2200 К более термодинамически выгодным становится образование MoB. Оценки стабильности продуктов горения показали, что фазы ZrB₂, MoSi₂ и MoB находятся в равновесии.

Исследованы кинетика и механизм горения смесей. Зависимости $T_{\Gamma}(T_0)$ и $U_{\Gamma}(T_0)$ линейны, что предполагает неизменный механизм горения в диапазоне $T_0 = 298 \div 800$ К. Предварительный подогрев приводит к росту $U_{\rm r}$. Аналогичное влияние оказывает повышение относительной доли Zr и В в смеси, что увеличивает тепловыделение и Т_г. Для смеси с минимальным содержанием Zr и В определяющим является взаимодействие Мо с Si с образованием MoSi₂ по механизму реакционной диффузии. При увеличении содержания Zr и В подъем T_0 до 750 К не оказывает влияния на T_r , что характерно для систем, при горении которых образуется расплав. Оценочные значения Е_{эфф} (50-196 кДж/моль) подтверждают определяющее влияние на кинетику горения процессов массопереноса, протекающих через расплав.

Изучены стадийность фазовых превращений и механизм структурообразования продуктов горения. Во фронте горения образуется многокомпонентный расплав Si—Zr—Mo, из которого кристаллизуются первичные зерна ZrB_2 и MoB по мере его насыщения бором. Одновременно с этим расплав растекается по поверхности частиц Zr и Mo и реагирует с появлением пленок $ZrSi_x$, $MoSi_x$. За фронтом горения образуются кольцевые структуры, которые исчезают по мере продвижения к зоне догорания. Состав продуктов формируется сразу во фронте горения за время менее 0,25 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-19-00117-П).

Acknowledgments. The research was funded by the Russian Science Foundation (Project No. 19-19-00117-Π).

Литература/References

- Fahrenholtz W.G., Wuchina E.J., Lee W.E., Zhou Y. Ultrahigh temperature ceramics: materials for extreme environment applications. New Jersey: John Wiley & Sons Inc, 2014.
- Neuman E.W., Hilmas G.E., Fahrenholtz W.G. Processing, microstructure and mechanical properties of zirconium diboride-boron carbide ceramics. *Ceram. Int.* 2017. Vol. 43. Iss. 9. P. 6942–6948.
- RajuGolla B., Mukhopadhyay A., Basu B., Thimmappa S.K. Review on ultra-high temperature boride ceramics. Prog. Mater. Sci. 2020. Vol. 111. P. 100651.
- Wuchina E., Opila E., Opeka M., Fahrenholtz W.G., Talmy I. UHTCs: ultra-high temperature ceramic materials for extreme environment applications. *Electrochem. Soc. Interf.* 2007. Vol. 16. P. 30–36.
- Sonber J.K., Murthy T.S.R.Ch., Subramanian C., Kumar S., Fotedar R.K., Suri A.K. Investigations on synthesis of ZrB₂ and development of new composites with HfB₂ and TiSi₂. Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2011. Vol. 29. Iss. 1. P. 21–30.
- Nasseri M.M. Comparison of HfB₂ and ZrB₂ behaviors for using in nuclear industry. Ann. Nucl. Energy. 2018. Vol. 114. P. 603–606.
- Sonber J.K., Suri A.K. Synthesis and consolidation of zirconium diboride: Review. Adv. Appl. Ceram. 2011. Vol. 10. P. 321–334.
- Parthasarathy T.A., Rapp R.A., Opeka M.M., Kerans R.J. A model for transitions in oxidation regimes of ZrB₂. Mater. Sci. Forum. 2008. Vol. 595–598. P. 823–832.
- Parthasarathy T.A., Rapp R.A., Opeka M.M., Kerans R.J. A model for the oxidation of ZrB₂, HfB₂ and TiB₂. Acta Mater. 2007. Vol. 55. Iss. 17. P. 5999–6010.
- Silvestroni L., Stricker K., Sciti D., Kleebe H.-J. Understanding the oxidation behavior of a ZrB₂—MoSi₂ composite at ultra-high temperatures. *Acta Mater.* 2018. Vol. 151. P. 216–228.
- Zhang W.Z., Zeng Y., Gbologan L., Xiong X., Huang B.Y. Preparation and oxidation property of ZrB₂—MoSi₂/SiC coating on carbon/carbon composites. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China.* 2011. Vol. 21. P. 1538–1544.
- 12. Silvestroni L., Landi E., Bejtka K., Chiodoni A., Sciti D. Oxidation behavior and kinetics of ZrB₂ containing

SiC chopped fibers. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2015. Vol. 35. P. 4377–4387.

- Poilov V.Z., Pryamilova E.N. Thermodynamics of oxidation of zirconium and hafnium borides. Rus. J. Inorg. Chem. 2016. Vol. 61. P. 55–58.
- Zhang L., Tong Z., He R., Xie C., Bai X., Yang Y., Fang D. Key issues of MoSi₂—UHTC ceramics for ultrahigh temperature heating element applications: Mechanical, electrical, oxidation and thermal shock behaviors. J. Alloys Compd. 2019. Vol. 780. P. 156–163.
- Paul T.R., Mondal M.K., Mallik M. Dry sliding wear response of ZrB₂-20vol.%MoSi₂ composite. Mater. Today Proc. 2018. Vol. 5. P. 7174-7183.
- Sciti D., Brach M., Bellosi A. Long-term oxidation behavior and mechanical strength degradation of a pressure-lessly sintered ZrB₂—MoSi₂ ceramic. Scr. Mater. 2005. Vol. 53. P. 1297—1302.
- Guo W.M., Yang Z.G., Zhang G.J. Microstructural evolution of ZrB₂—MoSi₂ composites during heat treatment. *Ceram. Int.* 2011. Vol. 37. P. 2931–2935.
- Wang R., Li W. Effects of microstructures and flaw evolution on the fracture strength of ZrB₂—MoSi₂ composites under high temperatures. J. Alloys Compd. 2015. Vol. 644. P. 582—588.
- Liu H.T., Zou J., Ni D.W., Liu J.X., Zhang G.J. Anisotropy oxidation of textured ZrB₂—MoSi₂ ceramics. J. Eur. Ceram. Soc. 2012. Vol. 32. P. 3469—3476.
- Chamberlain A.L., Fahreholtz W.G., Hilmas G.E. Characterization of zirconium diboride-molybdenum disilicide ceramics. Ceram. Trans. 2003. Vol. 153. P. 299–398.
- Lavrenko V.O., Panasyuk A.D., Grigorev O.M., Koroteev O.V., Kotenko V.A. High-temperature (to 1600 °C) oxidation of ZrB₂—MoSi₂ ceramics in air. Powder Metall. Met. Ceram. 2012. Vol. 51. P. 102–107.
- Silvestroni L., Sciti D. Effects of MoSi₂ additions on the properties of Hf- and Zr-B₂ composites produced by pressureless sintering. Scripta Mater. 2007. Vol. 57. P. 165–168.
- Sciti D., Silvestroni L., Nygren M. Spark plasma sintering of Zr- and Hf-borides with decreasing amounts of MoSi₂ as sintering aid. J. Eur. Ceram. Soc. 2008. Vol. 28. P. 1287–1296.
- Silvestroni L., Kleebe H.-J., Lauterbach S., Muller M. Transmission electron microscopy on Zr- and Hf-borides with MoSi₂ addition: Densification mechanisms. J. Mater. Res. 2010. Vol. 25. Iss. 5. P. 828–834.
- Sciti D., Monteverde F., Guicciardi S., Pezzotti G., Bellosi A. Microstructure and mechanical properties of ZrB₂— MoSi₂ ceramic composites produced by different sintering techniques. *Mater. Sci. Eng.* 2006. Vol. 434. P. 3003–3009.
- 26. Abdollahi A., Valefi Z., Ehsani N. Erosion mechanism of

ternary-phase SiC/ZrB₂—MoSi₂—SiC ultra-high temperature multilayer coating under supersonic flame at 90° angle with speed of 1400 m/s (Mach 4). *J. Eur. Ceram. Soc.* 2020. Vol. 40. P. 972–987.

- Zhu L., Zhu Y., Ren X., Zhang P., Qiao J., Feng P. Microstructure, properties and oxidation behavior of MoSi₂— MoB—ZrO₂ coating for Mo substrate using spark plasma sintering. Surf. Coat. Technol. 2019. Vol. 375. P. 773–781.
- Zhu G., Wang X., Feng P., Liu Z., Niu J., Akhtar F. Synthesis and properties of MoSi₂—MoB—SiC ceramics. J. Am. Ceram. Soc. 2016. Vol. 99. P. 1147—1150.
- Taleghani P.R., Bakhshi S.R., Erfanmanesh M., Borhani G.H., Vafaei R. Improvement of MoSi₂ oxidation resistance via boron addition: Fabrication of MoB/MoSi₂ composite by mechanical alloying and subsequent reactive sintering. *Powder Technol.* 2014. Vol. 254. P. 241–247.
- Potanin A.Yu., Pogozhev Yu.S., Levashov E.A., Novikov A.V., Shvindina N.V., Sviridova T.A. Kinetics and oxidation mechanism of MoSi₂—MoB ceramics in the 600—1200 °C temperature range. Ceram. Int. 2017. Vol. 43. P. 10478—10486.
- Schneibel J.H., Sekhar J.A. Microstructure and properties of MoSi₂—MoB and MoSi₂—Mo₅Si₃ molybdenum silicides. *Mater. Sci. Eng.* 2003. Vol. 340. Iss. 1–2. P. 204–211.
- Guicciardi S., Swarnakar A.K., Biest O.V., Sciti D. Temperature dependence of the dynamic Young's modulus of ZrB₂—MoSi₂ ultra-refractory ceramic composites. Scr. Mater. 2010. Vol. 62. P. 831–834.
- Grohsmeyer R.J., Silvestroni L., Hilmas G.E., Monteverde F., Fahrenholtz W.G., D'Angió A., Sciti D. ZrB₂—MoSi₂ ceramics: A comprehensive overview of microstructure and properties relationships. Part I: Processing and microstructure. J. Eur. Ceram. Soc. 2019. Vol. 39. P. 1939–1947.
- Francis L.F. Materials processing: A unified approach to processing of metals, ceramics and polymers. Oxford: Elsevier Inc., 2016.
- Borovinskaya I.P., Gromov A.A., Levashov E.A., Maksimov Y.M., Mukasyan A.S., Rogachev A.S. Concise encyclopedia of self-propagating high-temperature synthesis: History, theory, technology, and products. Oxford: Elsevier, 2017.
- Ordanyan S.S., Vikhman S.V., Nagaeva Yu.V., Hovsepyan A.H. On interaction in MoSi₂—Me^{IV}B₂ system. Proc. NAS RA SEUA: Tech. Sci. 2011. Vol. 64. Iss. 1. P. 36–43.
- Vega Farje J.A., Matsunoshita H., Kishida K., Inui H. Microstructure and mechanical properties of a MoSi₂— Mo₅Si₃ eutectic composite processed by laser surface melting. *Mater. Char.* 2019. Vol. 148. P. 162–170.
- Iatsyuk I.V., Pogozhev Yu.S., Levashov E.A., Novikov A.V., Kochetov N.A., Kovalev D.Yu. Combustion synthesis of high-temperature ZrB₂—SiC ceramics. J. Eur. Ceram. Soc. 2018. Vol. 38. P. 2792—2801.