

ГЕТЕРОФАЗНАЯ КЕРАМИКА В СИСТЕМЕ Hf–Si–Mo–B, ПОЛУЧЕННАЯ СОЧЕТАНИЕМ МЕТОДОВ СВС И ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ

© 2019 г. Ю.С. Погожев, М.В. Лемешева, А.Ю. Потанин, С.И. Рупасов,
В.И. Вершинников, Е.А. Левашов

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

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

Статья поступила в редакцию 03.12.18 г., доработана 22.01.19 г., подписана в печать 25.01.19 г.

Работа посвящена получению гетерофазной порошковой и консолидированной керамики на основе боридов и силицидов гафния и молибдена путем комбинирования методов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и горячего прессования (ГП). Композиционные керамические СВС-порошки $\text{HfB}_2\text{--HfSi}_2\text{--MoSi}_2$ получали по схеме магнийтермического восстановления из оксидного сырья, при котором волна горения характеризуется температурами 1750–2119 К и довольно высокими значениями массовых скоростей горения 8,4–9,3 г/с. Структура синтезированных СВС-порошков состоит из относительно крупных зерен MoSi_2 размером до 10 мкм и субмикронных вытянутых зерен HfB_2 , преимущественно расположенных внутри зерен MoSi_2 , а также округлых выделений Si. Состав с меньшей концентрацией бора содержит большое количество полиэдрических зерен HfSi_2 размером менее 10 мкм. Полученные порошки характеризуются средним размером частиц ~6 мкм при максимальном размере до 26 мкм. Фазовые составы консолидированной методом ГП керамики и синтезированных СВС-порошков идентичны. Микроструктура компактных образцов состоит из ограненных вытянутых зерен HfB_2 размером 0,5–10,0 мкм, полиэдрических зерен HfSi_2 и MoSi_2 размером до 8–10 мкм и прослоек кремния. Консолидированная керамика обладает высокой структурной и химической однородностью, низкой остаточной пористостью 1,1–1,7 %, высокой твердостью 11,7–12,6 ГПа и теплопроводностью 62–87 Вт/(м·К).

Ключевые слова: диборид гафния, силицид гафния, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, магнийтермическое восстановление, горячее прессование, порошок, керамика.

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

Лемешева М.В. — аспирант кафедры ПМиФП, НИТУ «МИСиС», инженер НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. E-mail: lemesheva.margarita@yandex.ru.

Потанин А.Ю. — канд. техн. наук, науч. сотр. НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. E-mail: a.potantin@inbox.ru.

Рупасов С.И. — ст. науч. сотр. кафедры ПМиФП, НИТУ «МИСиС». E-mail: rupasov@misis.ru, vosapur@mail.ru.

Вершинников В.И. — канд. техн. наук, вед. науч. сотр. лаборатории самораспространяющегося высокотемпературного синтеза ИСМАН (142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8). E-mail: vervi@ism.ac.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.

Для цитирования: Погожев Ю.С., Лемешева М.В., Потанин А.Ю., Рупасов С.И., Вершинников В.И., Левашов Е.А.

Гетерофазная керамика в системе Hf–Si–Mo–B, полученная сочетанием методов СВС и горячего прессования.

Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2019. No. 3. С. 36–46. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-3-36-46.

Pogozhev Yu.S., Lemesheva M.V., Potanin A.Yu., Rupasov S.I., Vershinnikov V.I., Levashov E.A.

Heterophase ceramics in the Hf–Si–Mo–B system obtained by a combination of SHS and hot pressing methods

The paper focuses on obtaining heterophase powder ceramics and consolidated ceramics based on borides and silicides of hafnium and molybdenum by combining the methods of self-propagating high-temperature synthesis (SHS) and hot pressing (HP). Composite ceramic SHS powders $\text{HfB}_2\text{--HfSi}_2\text{--MoSi}_2$ were obtained according to the scheme of magnesium-thermal reduction from oxide raw materials where the combustion wave is characterized by temperatures of 1750–2119 K and high mass combustion rates of 8,4–9,3 g/s. The structure of synthesized SHS powders consists of relatively large MoSi_2 grains up to 10 μm in size and submicron elongated

HfB₂ grains located mainly inside the MoSi₂ grains and rounded Si precipitates. The composition with a lower concentration of boron contains a large number of polyhedral HfSi₂ grains with a size of less than 10 μm. The resulting powders are characterized by an average particle size of ~6 μm with a maximum size up to 26 μm. Phase compositions of ceramics consolidated by the HP method and SHS synthesized powders are identical. The microstructure of compact samples consists of faceted HfB₂ elongated grains 0,5–10,0 μm in size, polyhedral HfSi₂ and MoSi₂ grains up to 8–10 μm in size and silicon interlayers. Consolidated ceramics has a high structural and chemical homogeneity, low residual porosity of 1,1–1,7 %, high hardness of 11,7–12,6 GPa and thermal conductivity of 62–87 W/(m·K).

Keywords: hafnium diboride, hafnium silicide, self-propagating high-temperature synthesis, magnesium thermal reduction, hot pressing, powder, ceramics.

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

Lemesheva M.V. — postgraduate student of the Department of PM&FC, engineer of the Scientific-educational centre of SHS MISIS–ISMAN. E-mail: lemesheva.margarita@yandex.ru.

Potantin A.Yu. — Cand. Sci. (Tech.), researcher of the Scientific-educational centre of SHS MISIS–ISMAN. E-mail: a.potantin@inbox.ru.

Rupasov S.I. — senior researcher of the Department of PM&FC of NUST «MISIS». E-mail: rupasov@misis.ru, vosapur@mail.ru.

Vershinnikov V.I. — Cand. Sci. (Tech.), leading research scientist of Selfpropagating high-temperature synthesis laboratory, Institute of Structural Macrokinetics and Problems of Materials Science n.a. A.G. Merzhanov of the Russian Academy of Sciences (ISMAN). E-mail: vervi@ism.ac.ru.

Levashov E.A. — Dr. Sci. (Tech.), prof., acad. of Russian Academy of Natural Science, head of the Department of PM&FC, head of Scientific-educational centre of SHS MISIS–ISMAN. E-mail: levashov@shs.misis.ru.

Citation: Pogozhev Yu.S., Lemesheva M.V., Potantin A.Yu., Rupasov S.I., Vershinnikov V.I., Levashov E.A. Heterophase ceramics in the Hf–Si–Mo–B system obtained by a combination of SHS and hot pressing methods. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2019. No. 3. P. 36–46 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-3-36-46.

Введение

Одним из важных аспектов развития авиационно-космической отрасли является разработка высокотемпературных конструкционных материалов для изготовления теплонагруженных узлов и конструкций летательных аппаратов, способных работать в условиях высокоскоростных потоков окислительного газа. К перспективным материалам относится керамика на основе диборида гафния, которая характеризуется высокой температурой плавления (~3380 °C) [1, 2], повышенными теплопроводностью (104 Вт⁻¹·К⁻¹) [1], твердостью (28 ГПа) и модулем упругости (480 ГПа) [2], устойчивостью к термическому удару, эрозии и окислению [1]. Несмотря на эти преимущества, практическое применение чистого HfB₂ ограничивается особенностями его окисления, которое начинается при достаточно низких температурах (400–500 °C) с образованием HfO₂ и B₂O₃ по реакции [3]:



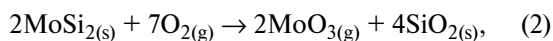
Механизм окисления HfB₂ подобен окислению ZrB₂. При достижении температуры 480 °C образующийся расплав B₂O₃ растекается по поверхности керамики и формирует сплошную пленку, высту-

пающую в качестве эффективного диффузионного барьера, защищающего от проникновения кислорода. Однако при температурах выше 1100 °C оксид бора начинает испаряться [3–5], а свыше 1500 °C давление пара B₂O₃ над поверхностью резко снижается, процесс испарения интенсифицируется, что приводит к увеличению скорости окисления. С ростом температуры окисления HfB₂ происходит образование газообразного оксида бора BO₂ и низших оксидов B₂O₂, BO и B₂O [6].

Образующийся оксид гафния HfO₂ характеризуется более высокой температурой плавления (2810 °C) и термической стабильностью по сравнению с ZrO₂ (2667 °C) [7, 8], а также имеет меньший коэффициент термического расширения (КТР), который при 100 °C равен 5,3·10⁻⁶ К⁻¹ вместо 7,01·10⁻⁶ К⁻¹ для ZrO₂ [9]. Оксид гафния представляет собой пористый материал, в котором поры служат каналами для кислорода [7]. С целью повышения стойкости к окислению в керамику на основе HfB₂ вводят кремнийсодержащие соединения, например SiC, MoSi₂ и др. [10–12]. Добавка SiC повышает стойкость к окислению при температурах свыше 1300 °C за счет образования

плотной стеклообразной фазы SiO_2 , обладающей превосходными барьерными свойствами, ограничивающей проникновение кислорода в глубь материала. Одновременное присутствие в окисленном слое SiO_2 и B_2O_3 приводит к формированию боросиликатного стекла, которое не только эффективно сопротивляется высокотемпературному окислению, но и обладает эффектом самозалечивания дефектов и трещин. Кроме того, при высокотемпературном окислении такой керамики образуется термически стабильный силикат гафния HfSiO_4 , также залечивающий возникающие трещины и поры [1, 3, 13–17].

При введении MoSi_2 в процессе окисления формируется защитный слой SiO_2 , способный выдерживать температуры вплоть до 1700°C . При температурах до 750°C окисление MoSi_2 протекает с образованием легколетучего оксида MoO_3 в соответствии с реакцией (2), а выше 750°C образуется силицид Mo_5Si_3 по реакции (3) [12, 18]:



Легирование MoSi_2 оказывает позитивное влияние на спекаемость боридной керамики в процессе консолидации, что повышает ее прочность [18].

Основными условиями при получении консолидированной конструкционной керамики на основе тугоплавких соединений, в том числе и на основе HfB_2 , являются высокие значения температуры, давления и длительности изотермической и изобарической выдержек. В первую очередь это связано с сильными ковалентными связями и низкой самодиффузией боридов металлов IV–VI групп Периодической системы [19, 20]. Для консолидации керамик на основе HfB_2 распространенными являются методы горячего прессования (ГП) и искрового плазменного спекания (ИПС) [10, 19–25]. Применение ГП позволяет создавать компактные материалы с плотностью, близкой к теоретической, и высокими механическими свойствами. К преимуществам метода ИПС можно отнести сравнительно низкую температуру и меньшую продолжительность процесса по сравнению с ГП, что препятствует укрупнению зерна и способствует росту механических свойств.

В качестве исходных материалов для ГП и ИПС используют композиционные порошки тугоплавких соединений или их смеси. Весьма перспективным прекурсором для получения высокотем-

пературных керамик на основе HfB_2 являются порошки, полученные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [26]. СВС-порошки обладают улучшенной спекаемостью по сравнению с порошками, полученными традиционными методами, например карботермическим восстановлением. Повышенная концентрация дефектов в СВС-порошках является следствием экстремальных скоростей нагрева и охлаждения ($2000\text{--}20000^\circ\text{C}/\text{мин}$) при распространении фронта горения [27–29]. Кроме того, порошковая СВС-технология не требует применения высокочистого сырья благодаря эффекту «самоочистки» продуктов синтеза в волне горения, а также сочетает в себе простоту аппаратного оформления и высокую энергоэффективность, так как основана на использовании внутреннего тепла системы, выделяющегося при горении [26, 30]. С экономической точки зрения наиболее эффективной разновидностью порошковой СВС-технологии является магнийтермическое восстановление (МВ) [26], позволяющее получать композиционные порошки при использовании оксидного сырья. Композиционные порошки, полученные по схеме МВ, обладают высокой дисперсностью, узкой фракционностью и гомогенным химическим составом.

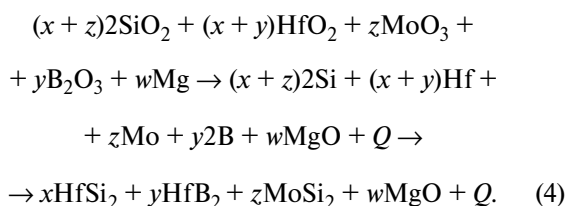
Настоящая работа посвящена исследованию структуры, фазового состава и свойств порошковой и консолидированной керамики $\text{HfB}_2\text{--HfSi}_2\text{--MoSi}_2$, полученной комбинированием методов СВС-магнийтермического восстановления и ГП.

Материалы и методы исследований

Композиционные порошки на основе боридов и силицидов гафния и молибдена получали по схеме магнийтермического синтеза с восстановительной стадией. Исходными компонентами для приготовления реакционных смесей являлись порошки HfO_2 (ЧДА), SiO_2 (ЧДА), MoO_3 (ЧДА) и B_2O_3 . Прекурсором для получения порошка B_2O_3 служил крупнозернистый борный ангидрид с размером частиц $1\text{--}2\text{ мкм}$, который подвергался размолу в шаровой вращающейся мельнице (ШВМ); для приготовления реакционных смесей брали фракцию с размером частиц менее 100 мкм . Остальные порошки использовали в состоянии поставки. Восстановителем в составе реакционной смеси служил порошок Mg марки МПФ-3 со средним размером частиц $100\text{--}150\text{ мкм}$ и содер-

жанием основного компонента не менее 98,5 %. С целью обеспечения более полного восстановления оксидного сырья в процессе горения магний вводили с небольшим избытком.

Расчет составов реакционных смесей для синтеза керамических порошков проводили с учетом двухстадийного взаимодействия в системе, когда на первой стадии происходит восстановление оксидных компонентов магнием, а на второй — восстановленные элементы реагируют друг с другом с образованием конечных продуктов. Расчетное содержание Hf, Si, Mo и B после восстановления оксидов варьировалось в широком диапазоне, %: 28,6—58,8 Hf; 20,7—20,9 Si; 10,0—11,1 Mo; 2,1—8,8 B. Последующее взаимодействие восстановленных компонентов позволило получить керамические порошки, содержащие HfB_2 , HfSi_2 и MoSi_2 . Схема магнийтермического синтеза с восстановительной стадией в общем виде описывается выражением



В данном выражении x , y , z , w — коэффициенты, зависящие от состава конечного продукта; Q — тепловыделение, Дж/моль.

Смешивание исходных компонентов проводили в ШВМ в стальных барабанах объемом 3 л. Размольными телами служили шары и цилиндры из твердого сплава ВК6, которые загружались в барабан в соотношении масс 1 : 6. Синтез проводили в свободной насыпке с использованием универсального СВС-реактора с объемом реакционной водоохлаждаемой камеры 8 л производства ИСМАН. Давление аргона составляло 3 МПа. Для поджига реакционной смеси применяли вольфрамовую спираль. Ход процесса горения контролировали по значениям давления внутри реакционной камеры, которые регистрировались с помощью манометра. Продукты синтеза представляли собой высокопористый спек, содержащий целевые боридные и силицидные фазы, оксид магния MgO и непрореагировавший Mg .

Массовую скорость горения ($U_{\text{г}}^m$) вычисляли как отношение исходной массы реакционной смеси к времени горения. Адиабатическую температуру горения ($T_{\text{г}}^{\text{ад}}$) рассчитывали с помощью программного обеспечения THERMO, разрабо-

танного в ИСМАН. Расчет энтальпий химических реакций (ΔH) проводили с использованием online-калькулятора FACT, разработанного в Ecole Polytechnique and McGill University (Канада).

Размол пористого спека проводили в два этапа: сначала дробили в щековой дробилке, а затем измельчали в ШВМ до получения частиц размером менее 250 мкм. Выделение целевого продукта из продуктов синтеза осуществляли путем химической отмывки (кислотного обогащения) в растворе соляной кислоты, так как чистые металлы (Hf и Mo) и их соединения в ней нерастворимы [31, 32]. При взаимодействии соляной кислоты с MgO и непрореагировавшим Mg образуется водорастворимая соль MgCl_2 . Полученный осадок целевого продукта после кислотного обогащения отфильтровывали, промывали водой и сушили. Деагломерацию частиц гетерофазного порошка проводили в планетарной центробежной мельнице МПП-1. Выход целевого продукта (η) рассчитывали как отношение массы после химической отмывки и размола к массе синтезированного спека.

Консолидацию порошков выполняли методом ГП на установке DSP-515 SA (Dr. Fritsch, Германия) в графитовой пресс-форме диаметром 15 мм при давлении 30 МПа. Температура процесса варьировалась в диапазоне 1200—1250 °С в зависимости от состава порошка. Контроль температуры осуществлялся пирометром, расположенным на внешней стороне матрицы пресс-формы на расстоянии 25 мм от консолидируемого образца.

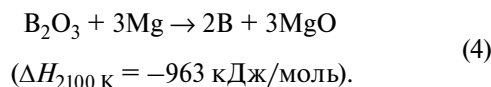
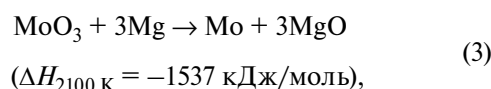
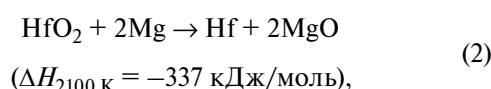
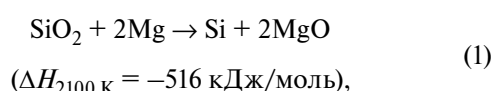
Анализ гранулометрического состава полученных керамических порошков проводили на лазерном анализаторе размера частиц «Analysette 22 MicroTec Plus» (Dr. Fritsch, Германия). Плотность ($\rho_{\text{гидр}}$) консолидированных образцов измеряли путем гидростатического взвешивания на весах AND1 GR-202 (A&D, Япония). Истинную плотность ($\rho_{\text{ист}}$) определяли с помощью гелиевого пикнометра «AccuPyc 1340» (Micromeritics, США). Остаточную пористость ($P_{\text{ост}}$) рассчитывали исходя из значений относительной плотности ($\rho_{\text{гидр}}/\rho_{\text{ист}}$). Твердость по Виккерсу (HV) измеряли на автоматизированном твердомере HVS-50 (Time Group Inc., Китай) при нагрузке 10 кг. Теплопроводность керамики определяли с использованием установок «LFA 447 Nanoflash» и «DSC 404 C Pegasus» (NETZSCH, Германия) исходя из значений температуропроводности и теплоемкости материала.

Фазовый состав порошков и спеченных образцов исследовали методом рентгеноструктур-

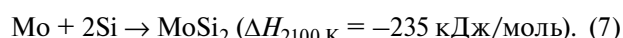
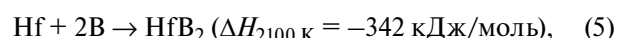
ного фазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-4 (НПП «Буревестник», г. Санкт-Петербург) с использованием монохроматического $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Съемка рентгеновских спектров велась в интервале углов $2\theta = 10\div 110^\circ$ с шагом $0,1^\circ$. Время экспозиции на каждую точку съемки составляло 4 с. Расшифровку дифрактограмм проводили с использованием специального пакета программ и данных картотеки JCPDS. Структурные исследования выполняли на растровом электронном микроскопе S-3400N (Hitachi High-Technology Corp., Япония), оснащенный приставкой для проведения микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) элементного состава «NORAN X-ray System 7» (Thermo Scientific, США). Съемка велась во вторичных и отраженных электронах при различных увеличениях.

Результаты и их обсуждение

Процесс горения протекает в две стадии: на первой — происходит восстановление оксидных компонентов магнием, на второй — восстановленные элементы вступают в химическое взаимодействие между собой. На 1-й стадии магнийтермического восстановления протекают следующие химические реакции:



На 2-й стадии определяющим является химическое взаимодействие между восстановленными Hf, Mo, Si и B по реакциям



В табл. 1 приведены составы исходных смесей с максимальным (состав 1) и минимальным (состав 2) содержаниями боридной фазы в продуктах синтеза. Там же представлены параметры горения (адиабатическая температура $T_{\text{г}}^{\text{ад}}$ и массовая скорость горения $U_{\text{г}}^{\text{м}}$), расчетный состав продуктов синтеза при $T_{\text{г}}^{\text{ад}}$ и выход целевого продукта (η) относительно массы реакционной смеси.

Наиболее высокая адиабатическая температура (2119 K) наблюдается для смеси состава 1 с наибольшим содержанием B_2O_3 . Это связано с высоким тепловыделением при магнийтермическом восстановлении B_2O_3 по реакции (4), а также при вторичном взаимодействии восстановленных Hf и B по реакции (5). Состав 2 характеризуется меньшим значением $T_{\text{г}}^{\text{ад}} = 1750$ K. Содержание MoO_3 в реакционных смесях близко, а следовательно, вклад в общее тепловыделение от реакции восстановления этого оксида идентичен. Следует отметить, что температура горения в реальных условиях ниже расчетных адиабатических значений $T_{\text{г}}^{\text{ад}}$, что связано с тепловыми потерями на прогрев окружающей среды. В то же время процесс горения характеризуется высокими значениями $U_{\text{г}}^{\text{м}} = 8,4\div 9,3$ г/с. Большее значение $U_{\text{г}}^{\text{м}}$ зафиксировано для состава 1.

Равновесный состав продуктов синтеза из смеси 1 представлен фазами HfB_2 , MoSi_2 и чистым Si, а также шлаковой фазой MgO , которые при адиабатической температуре горения в основном находятся в конденсированном состоянии. Отсут-

Таблица 1

Расчетный состав реакционных смесей, равновесный состав продуктов синтеза, параметры горения и выход целевого продукта

№ состава	Содержание исходных компонентов в смеси, мас. %					$T_{\text{г}}^{\text{ад}}$, K	$U_{\text{г}}^{\text{м}}$, г/с	Равновесный состав продуктов синтеза, мас. %						η , %
	SiO_2	HfO_2	MoO_3	B_2O_3	Mg			HfB_2	MoSi_2	Si	HfO_2	Mg	MgO	
1	16,2	29,9	5,5	10,3	38,1	2119	9,3	14	4	11	—	—	71	31
2	23,0	30,5	6,4	2,7	37,4	1750	8,4	8	6	8	23	11	44	34

Таблица 2

Результаты РФА синтезированных керамических порошков в системе Hf–Si–Mo–B

№ состава	Фаза							
	HfB ₂ <i>hP3/4</i>		MoSi ₂ <i>tI6/2</i>		Si <i>cF8/1</i>		HfSi ₂ <i>oC12/1</i>	
	Доля, мас. %	Период, нм	Доля, мас. %	Период, нм	Доля, мас. %	Период, нм	Доля, мас. %	Период, нм
1	63	$a = 0,3137$ $c = 0,3469$	18	$a = 0,3204$ $c = 0,7842$	19	$a = 0,5420$	—	—
2	14	$a = 0,3140$ $c = 0,3473$	22	$a = 0,3205$ $c = 0,7843$	8	$a = 0,5425$	56	$a = 0,3672$ $b = 1,4537$ $c = 0,3642$

ствие в продуктах синтеза исходных оксидных компонентов (SiO₂, HfO₂, MoO₃ и B₂O₃) и чистого магния указывает на полное протекание процессов восстановления. Расчет равновесного состава продуктов для варианта 2 показал наличие HfO₂ и непрореагировавшего магния. По мере охлаждения фазовый состав меняется и отличается от равновесного.

Выход целевого продукта в виде керамического порошка меняется в интервале 31–34 % и не зависит от состава реакционной смеси. В табл. 2 представлены результаты РФА синтезированных порошков после кислотной отмывки шлаковой оксидной фазы MgO и непрореагировавшего магния.

Основные фазы в порошках — HfB₂, HfSi₂, MoSi₂ и Si, что соответствует расчетному составу. Порошок, синтезированный из смеси 1, не содержит дисилицида HfSi₂. Основной фазой в нем является HfB₂ с концентрацией 63 %. Основная фаза в порошке из смеси 2 — HfSi₂ с содержанием 56 %. Помимо указанных фаз в продуктах присутствуют MoSi₂ (18–22 %) и свободный кремний (8–19 %). Значения периодов решеток отдельных фаз практически идентичны и не зависят от состава порошка. Из табл. 1 и 2 следует, что в процессе охлаждения продуктов синтеза происходят довосстановление HfO₂, увеличение доли фаз HfB₂ и MoSi₂, а также образование HfSi₂ (состав 2). Согласно [33], HfSi₂ кристаллизуется из пересыщенного гафнием кремниевого расплава.

На рис. 1 представлены микроstructures синтезированных порошков до (а, б) и после (в, г) деагломерации в планетарной мельнице, позволяющие оценить морфологию и размер частиц. Микроstructure порошков, полученных по схеме магний-термического восстановления без применения дополнительной механической обработки, довольно

неоднородна и состоит преимущественно из крупных агломератов размером до 25–30 мкм.

Деагломерация позволила уменьшить размер агломератов до 5–7 мкм. Порошки обоих составов характеризуются высокой химической однородностью, что подтверждает МРСА картами распределения основных элементов сплава (Hf, Mo и Si) (рис. 2). После деагломерации порошки имеют полиэдрическую форму частиц (рис. 1, в, г).

На рис. 3 представлены интегральные и дифференциальные кривые распределения частиц по размерам до и после деагломерации.

Видно (см. рис. 3), что порошки характеризуются одномодальным распределением частиц по размерам. После деагломерации порошков максимум смещается в область меньших размеров (рис. 3, в, г), так же как и перегиб на интегральных кривых гранулометрического состава.

Средние размеры частиц ($D_{ср}$) и значения их интегрального распределения приведены в табл. 3. Можно отметить, что высокоэнергетическая механическая обработка в планетарной мельнице позволяет снизить средний размер частиц в 2 раза с 10,6–11,8 до 6,0–6,1 мкм. При этом их максимальный размер также уменьшается на 25–30 % с 33,7–37,4 до 23,3–26,5 мкм. Данный анализ позволяет сделать вывод о существенном росте доли мелкой фракции в результате деагломерации.

Исследования микроstructures гетерофазных порошков согласуются с данными РФА. На рис. 4 показаны структуры при большем увеличении.

Порошок, полученный из смеси 1, содержит относительно крупные зерна MoSi₂ и субмикронные вытянутые зерна HfB₂, расположенные преимущественно внутри зерен MoSi₂. Помимо указанных фаз в его структуре присутствуют округлые выделения кремния. Порошок из смеси 2, помимо

вышеперечисленных структурных составляющих, содержит большое количество зерен полиэдрической формы фазы HfSi_2 , формирующейся на этапе вторичного структурообразования при взаимодействии восстановленного гафния с кремниевым расплавом. Механизм фазообразования и выделе-

ния HfB_2 в волне горения многокомпонентной системы Mo—Hf—Si—B в случае синтеза из элементов изучен в работе [34]. Схожий механизм может быть реализован в волне горения на второй стадии магнийтермического синтеза. Восстановление HfO_2 магнием по реакции (2) протекает на завер-

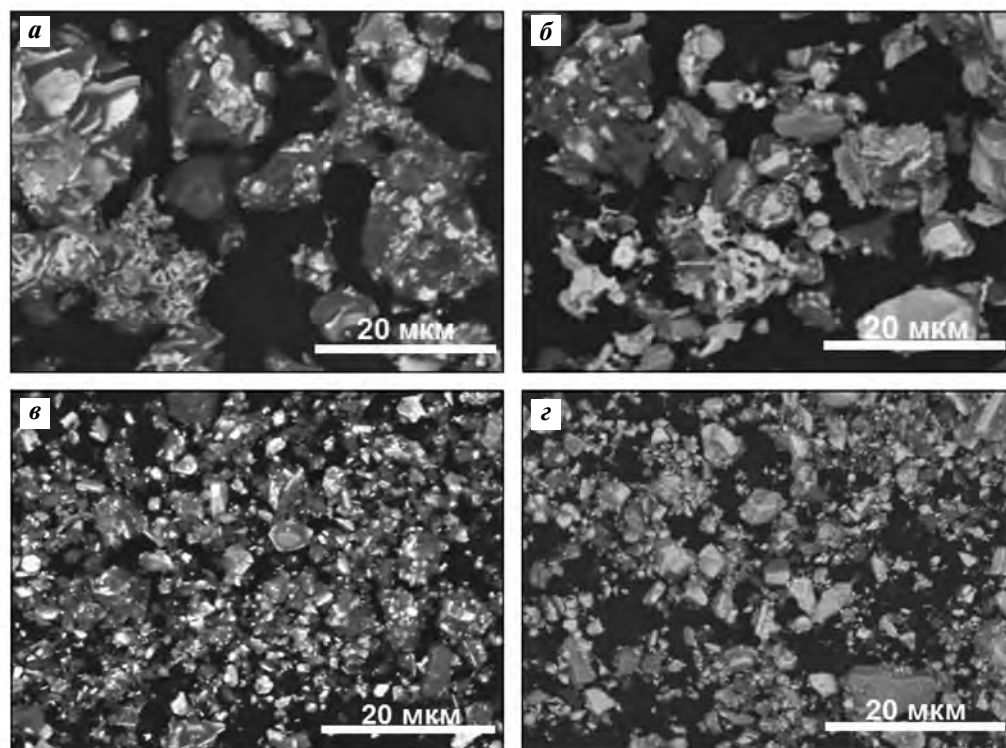


Рис. 1. Микроструктура синтезированных порошков до (*а, б*) и после (*в, г*) деагломерации в планетарной мельнице *а, в* – состав 1; *б, г* – состав 2

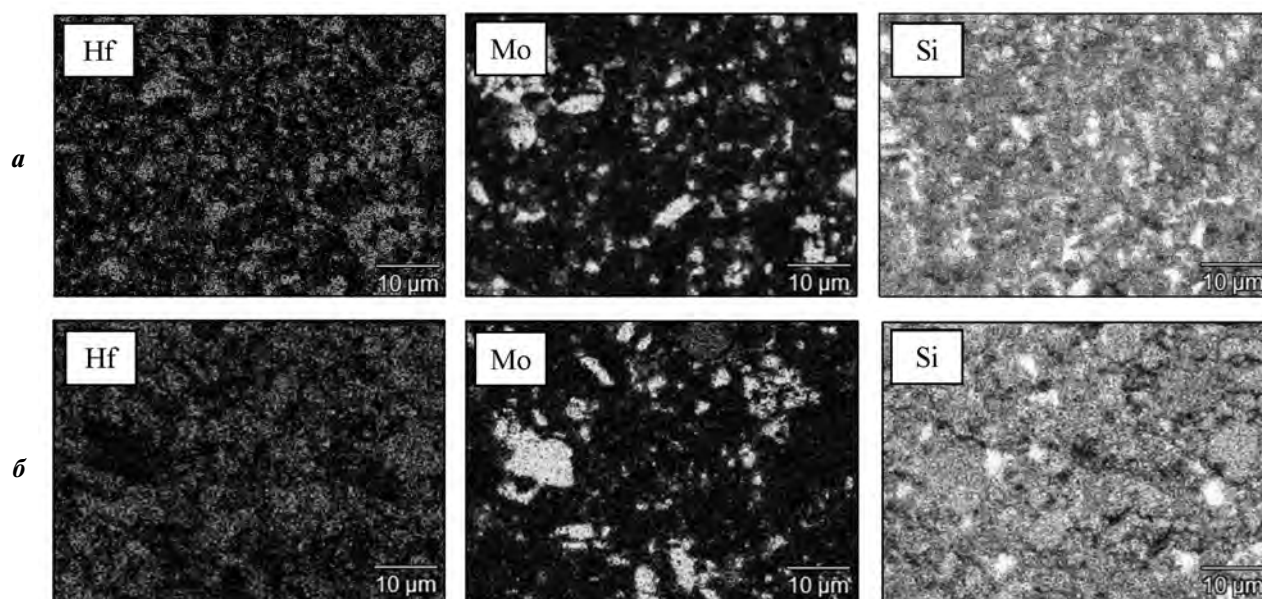


Рис. 2. Карты распределения Hf, Mo и Si в синтезированном порошке составов 1 (*а*) и 2 (*б*)

Таблица 3

Средний размер частиц и интегральное распределение частиц по размерам

№ состава	Размер частиц, мкм							
	До деагломерации				После деагломерации			
	D_{cp}	D_{10}	D_{50}	D_{99}	D_{cp}	D_{10}	D_{50}	D_{99}
1	11,8	4,0	10,3	37,4	6,1	0,7	4,3	26,5
2	10,6	3,2	9,1	33,7	6,0	1,0	5,0	23,3

Примечание. D_{10} , D_{50} , D_{99} – максимальный размер частиц порошковой фракции с объемной долей соответственно 10, 50 и 99 %.

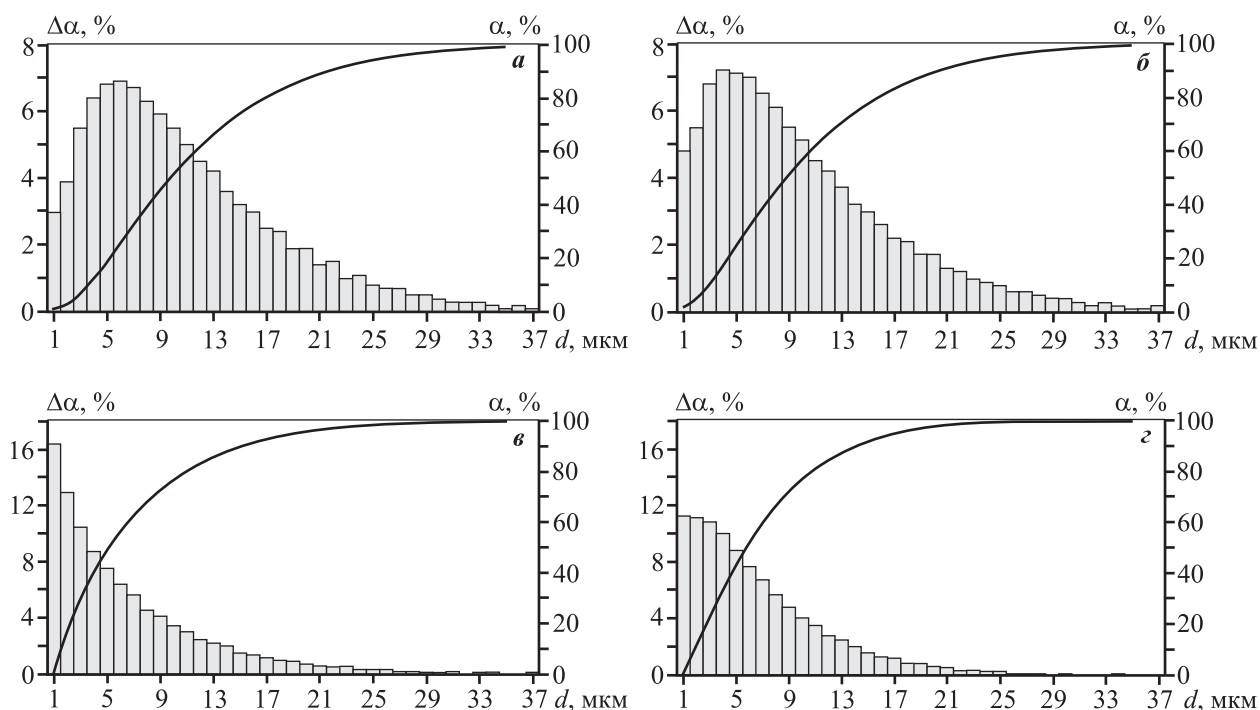


Рис. 3. Гранулометрический состав синтезированных порошков до (а, б) и после (в, г) деагломерации в планетарной мельнице

а, в – состав 1; б, г – состав 2

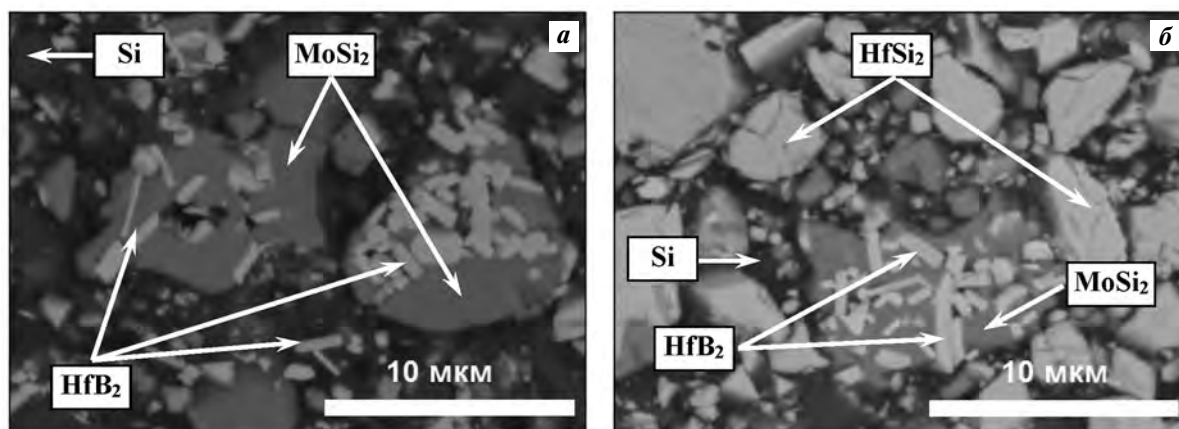
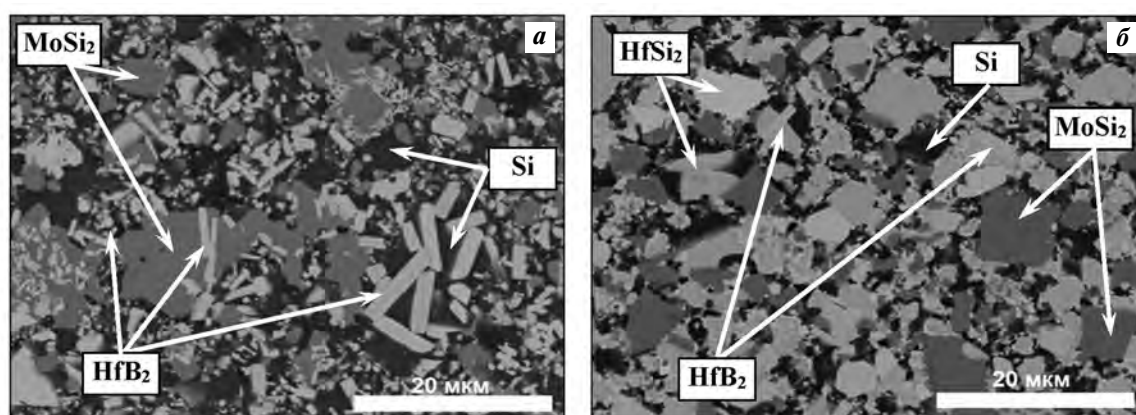
 $\Delta\alpha$ – доля частиц размером менее X ; α – суммарная доля частиц размером менее X 

Рис. 4. Микроструктуры СВС-порошков составов 1 (а) и 2 (б)

Таблица 4

Фазовый состав горячепрессованной керамики

№ состава	Фаза							
	HfB ₂ <i>hP3/4</i>		MoSi ₂ <i>tI6/2</i>		Si <i>cF8/1</i>		HfSi ₂ <i>oC12/1</i>	
	Доля, мас. %	Период, нм	Доля, мас. %	Период, нм	Доля, мас. %	Период, нм	Доля, мас. %	Период, нм
1	61	$a = 0,3137$ $c = 0,3468$	22	$a = 0,3205$ $c = 0,7848$	17	$a = 0,5419$	—	—
2	16	$a = 0,3141$ $c = 0,3473$	21	$a = 0,3205$ $c = 0,7843$	8	$a = 0,5425$	55	$a = 0,3685$ $b = 1,4541$ $c = 0,3647$

**Рис. 5.** Микроструктура ГП-керамики составов 1 (а) и 2 (б)

шающем этапе первой стадии процесса. Поэтому в случае магнийтермического синтеза приоритетным становится механизм кристаллизации фазы HfB₂ из кремниевого расплава, пересыщенного гафнием и бором.

Фазовый состав спеченной керамики, полученной горячим прессованием СВС-порошков, представлен в табл. 4.

Сравнение данных РФА, представленных в табл. 2 и 4, позволило сделать вывод о том, что фазовые составы СВС-порошков и консолидированных образцов идентичны, а небольшие различия в содержании фаз находятся в пределах погрешности метода РФА. Значительных изменений периодов решетки фаз также не установлено. Таким образом, при горячем прессовании не происходит изменений фазового состава.

Микроструктуры ГП-керамики двух составов представлены на рис. 5.

Керамика состава 1 включает три основные структурные составляющие: 1) светло-серые зерна HfB₂ прямоугольной вытянутой формы с размером в продольном направлении от 0,5–1,0 до 8–

10 мкм; 2) серые зерна MoSi₂ полиэдрической формы размером до 10 мкм; 3) темно-серую кремниевую матрицу. Основной структурной составляющей керамики состава 2 являются светло-серые зерна HfSi₂ полиэдрической формы размером менее 8 мкм. Остальные компоненты структуры аналогичны керамике состава 1. Исходя из данных МРСА, представленных на рис. 6, ГП-образцы обладают высокой однородностью элементного состава. Однако в образце состава 2 встречаются относительно крупные скопления Мо.

В табл. 5 приведены значения гидростатической и истинной плотностей, остаточной пористости, теплопроводности и твердости консолидированной керамики. Наличие дисилицида MoSi₂ и свободного кремния облегчает зернограницное скольжение, улучшая спекаемость, что обеспечивает низкую остаточную пористость на уровне 1,1–1,7 %. Исследуемая керамика обладает высокими значениями теплопроводности $\lambda = 62 \pm 87$ Вт/(м·К) за счет наличия диборида HfB₂ и некоторого количества свободного кремния.

Гетерофазная керамика, содержащая фазы HfB₂,

Таблица 5

Плотность и пористость горячепрессованных материалов

№ состава	$\rho_{\text{гидр}}$, г/см ³	$\rho_{\text{ист}}$, г/см ³	$P_{\text{ост}}$, %	Теплопроводность λ , Вт/(м·К)	Твердость HV , ГПа
1	5,1	5,2	1,7	87	12,6
2	6,0	6,1	1,1	62	11,7

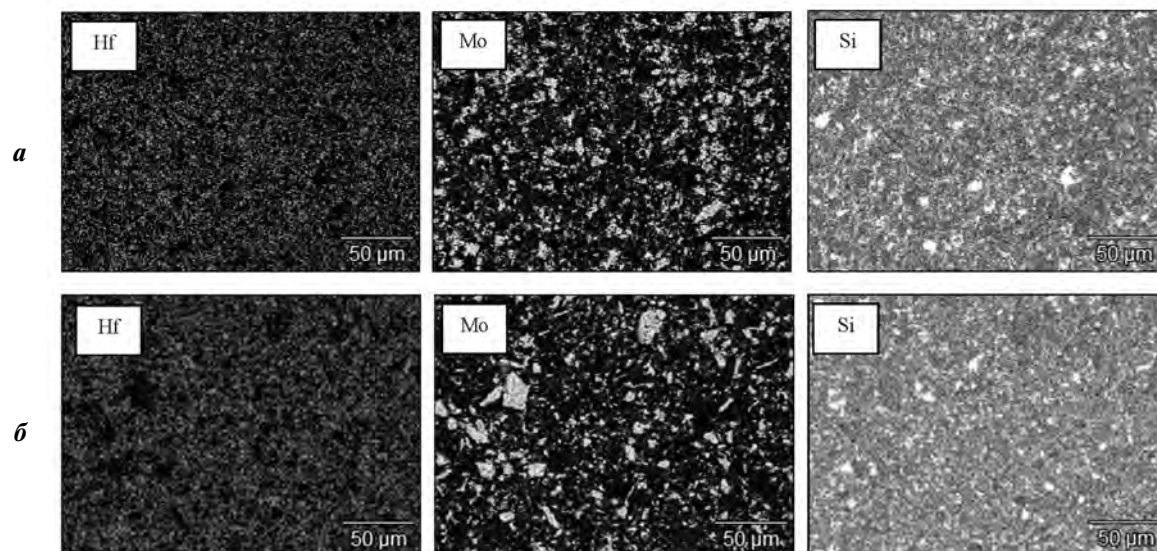


Рис. 6. Карты распределения основных элементов в ГП-образцах составов 1 (а) и 2 (б)

HfSi₂/Si и MoSi₂, является перспективным конструкционным материалом для создания теплонагруженных элементов конструкций, работающих в условиях интенсивных потоков окислительного газа.

Выводы

1. Методом СВС по схеме магнийтермического синтеза получены керамические порошки состава, %: 14–63 HfB₂, 18–22 MoSi₂, 0–56 HfSi₂, 8–19 Si, характеризующиеся средним размером частиц ~6 мкм при максимальном размере до 26 мкм.

2. СВС-порошки использованы для получения методом горячего прессования гетерофазных керамических материалов, состоящих из ограниченных зерен HfB₂ вытянутой формы размером 0,5–10,0 мкм, HfSi₂ и MoSi₂ полиэдрической формы размером до 8–10 мкм и кремниевой прослойки.

3. Керамические материалы обладают структурной и химической однородностью, остаточной пористостью 1,1–1,7 %, твердостью 11,7–12,6 ГПа и высокой теплопроводностью 62–87 Вт/(м·К).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 19-19-00117.

Литература/References

1. Wang P., Li H., Yuan R., Wang H., Zhang Y., Zhao Z. The oxidation resistance of two-temperature synthetic HfB₂–SiC coating for the SiC coated C/C composites. *J. Alloys Compd.* 2018. Vol. 747. P. 438–446.
2. Nasser M.M. Comparison of HfB₂ and ZrB₂ behaviors for using in nuclear industry. *Ann. Nucl. Energy.* 2018. Vol. 114. P. 603–606.
3. Pavese M., Fino P., Badini C., Ortona A., Marino G. HfB₂/SiC as a protective coating for 2D Cf/SiC composites: Effect of high temperature oxidation on mechanical properties. *Surf. Coat. Technol.* 2008. Vol. 202. P. 2059–2067.
4. Mattia D., Desmaison-Brut M., Dimovski S., Gogotsi Y., Desmaison J. Oxidation behaviour of an aluminium nitride–hafnium diboride ceramic composite. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2005. Vol. 25. P. 1789–1796.
5. Zhang Wu-zhuang, Zeng Yi, Gbolagah Lemuel, Xiong Xiang, Huang Bai-yun. Preparation and oxidation property of ZrB₂–MoSi₂/SiC coating on carbon/carbon composites. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China.* 2011. Vol. 21. P. 1538–1544.
6. Пойлов В.З., Пряникова Е.Н. Термодинамика окисления боридов циркония и гафния. *Журн. неорганической химии.* 2016. Т. 61. № 1. С. 59–62.

- Poilov V.Z., Pryamilova E.N. Oxidation thermodynamics of boride zirconium and hafnium. *Zhurnal neorganicheskoi khimii*. 2016. Vol. 61. No. 1. P. 59—62 (In Russ.).
7. Ren J., Zhang Y., Fu Y., Zhang P., Tian S., Zhang L. Effects of the second phase on the microstructure and ablation resistance of HfC coating on C/C composites. *Surf. Coat. Technol.* 2018. Vol. 344. P. 250—258.
 8. Xiong X., Wanga Y., Li G., Chen Z., Sun W., Wang Z. HfC/ZrC ablation protective coating for carbon/carbon composites. *Corros. Sci.* 2013. Vol. 77. P. 25—30.
 9. Zhuiykov S. An investigation of conductivity, microstructure and stability of $\text{HfO}_2\text{—ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$ electrolyte compositions for high-temperature oxygen measurement. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2000. Vol. 20. P. 967—976.
 10. Guo S., Liu T., Ping D., Nishimura T. Enhanced high-temperature strength of $\text{HfB}_2\text{—SiC}$ composite up to 1600°C. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2018. Vol. 38. P. 1152—1157.
 11. Sciti D., Balbo A., Bellosi A. Oxidation behaviour of a pressureless sintered $\text{HfB}_2\text{—MoSi}_2$ composite. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2009. Vol. 29. P. 1809—1815.
 12. Mashayekh S., Baharvandi H.R. Effects of SiC or MoSi_2 second phase on the oxide layers structure of HfB_2 -based composites. *Ceram. Int.* 2017. Vol. 43. P. 15053—15059.
 13. Wang P., Li H., Ren X., Yuan R., Hou X., Zhang Y. $\text{HfB}_2\text{—SiC—MoSi}_2$ oxidation resistance coating fabricated through in-situ synthesis for SiC coated C/C composites. *J. Alloys Compd.* 2017. Vol. 722. P. 69—76.
 14. Wang P., Li H., Sun J., Yuan R., Zhang L., Zhang Y., Li T. The effect of HfB_2 content on the oxidation and thermal shock resistance of SiC coating. *Surf. Coat. Technol.* 2018. Vol. 339. P. 124—131.
 15. Wang T., Luo R. Oxidation protection and mechanism of the $\text{HfB}_2\text{—SiC—Si/SiC}$ coatings modified by in-situ strengthening of SiC whiskers for C/C composites. *Ceram. Int.* 2018. Vol. 44. P. 12370—12380.
 16. Ren X., Mo H., Wang W., Feng P., Guo L., Li Z. Ultrahigh temperature ceramic $\text{HfB}_2\text{—SiC}$ coating by liquid phase sintering method to protect carbon materials from oxidation. *Mater. Chem. Phys.* 2018. Vol. 217. P. 504—512.
 17. Sciti D., Balbo A., Bellosi A. Oxidation behaviour of a pressureless sintered $\text{HfB}_2\text{—MoSi}_2$ composite. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2009. Vol. 29. P. 1809—1815.
 18. Cook J., Khan A., Lee E., Mahapatra R. Oxidation of MoSi_2 -based composites. *Mater. Sci. Eng. A*. 1992. Vol. 155. P. 183—198.
 19. Enneti R.K., Carney C., Park S., Atre S.V. Taguchi analysis on the effect of process parameters on densification during spark plasma sintering of $\text{HfB}_2\text{—20SiC}$. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2012. Vol. 31. P. 293—296.
 20. Venugopal S., Paul A., Vaidhyanathan B., Binner J.G.P., Heaton A., Brown P.M. Synthesis and spark plasma sintering of sub-micron HfB_2 : Effect of various carbon sources. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2014. Vol. 34. P. 1471—1479.
 21. Licheri R., Orrù R., Musa C., Mario Locci A., Cao G. Consolidation via spark plasma sintering of HfB_2/SiC and $\text{HfB}_2/\text{HfC}/\text{SiC}$ composite powders obtained by self-propagating high-temperature synthesis. *J. Alloys Compd.* 2009. Vol. 478. P. 572—578.
 22. Wang H., Lee S., Feng L. $\text{HfB}_2\text{—SiC}$ composite prepared by reactive spark plasma sintering. *Ceram. Int.* 2014. Vol. 40. P. 11009—11013.
 23. Gürçan K., Ayas E. In-situ synthesis and densification of HfB_2 ceramics by the spark plasma sintering technique. *Ceram. Int.* 2017. Vol. 43. P. 3547—3555.
 24. Monteverde F. Ultra-high temperature $\text{HfB}_2\text{—SiC}$ ceramics consolidated by hot-pressing and spark plasma sintering. *J. Alloys Compd.* 2007. Vol. 428. P. 197—205.
 25. Mallik M., Ray K.K., Mitra R. Oxidation behavior of hot pressed $\text{ZrB}_2\text{—SiC}$ and $\text{HfB}_2\text{—SiC}$ composites. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2011. Vol. 31. P. 199—215.
 26. Borovinskaya I.P., Gromov A.A., Levashov E.A., Maksimov Y.M., Mukasyan A.S., Rogachev A.S. (Eds.). Concise encyclopedia of self-propagating high-temperature synthesis. history, theory, technology, and products. Elsevier, 2017.
 27. Orrù R., Cao G. Spark plasma sintering of SHS powders. In: *Concise encyclopedia of self-propagating high-temperature synthesis. History, theory, technology, and products*. Elsevier, 2017. P. 349—351.
 28. Mishra S.K., Das S., Pathak L.C. Defect structures in zirconium diboride powder prepared by self-propagating high-temperature synthesis. *Mater. Sci. Eng. A*. 2004. Vol. 364. P. 249—255.
 29. Licheri R., Orrù R., Musa C., Locci A. M., Cao G. Spark plasma sintering of UHTC powders obtained by self-propagating high-temperature synthesis. *J. Mater. Sci.* 2008. Vol. 43. P. 6406—6413.
 30. Mossino P. Some aspects in self-propagating high-temperature synthesis. *Ceram. Int.* 2004. Vol. 30. P. 311—332.
 31. Левинский М.И., Мазанко А.Ф., Новиков И.Н. Хлористый водород и соляная кислота. М.: Химия, 1985.
Levinskiy M.I., Mazanko A.F., Novikov I.N. Chloride hydrogen and hydrochloric acid. Moscow: Khimiya, 1985 (In Russ.).
 32. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия. Т. 1 и 2. Химия металлов. М.: Мир, 1972.
Ripan R., Chetyanu I. Inorganic chemistry. Vol. 1 and 2. Metals chemistry. Moscow: Mir, 1972 (In Russ.).
 33. Gokhale A.B., Abbeschian G.J. The Hf—Si (hafnium-silicon) system. *Bull. Alloy Phase Diagrams*. 1989. Vol. 10. No. 4. P. 390—393.
 34. Vorotilo S., Potanin A.Yu., Pogozhev Yu.S., Levashov E.A., Kochetov N.A., Kovalev D.Yu. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced ceramics $\text{MoSi}_2\text{—HfB}_2\text{—MoB}$. *Ceram. Int.* 2019. Vol. 45. P. 96—107.