

**Портнова Екатерина Николаевна**

**Получение ультравысокотемпературных керамических  
материалов на основе диборидов циркония и гафния**

Специальность 05.16.06 –

Порошковая металлургия и композиционные материалы

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Пермь – 2016

Работа выполнена на кафедре «Химические технологии» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» (ПНИПУ).

Научный руководитель: **Пойлов Владимир Зотович**  
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Левинский Юрий Валентинович**  
доктор технических наук, профессор,  
ведущий научный сотрудник  
ФГБУН Институт структурной макрокинетики и  
проблем материаловедения Российской академии  
наук (ИСМАН РАН)

**Буякова Светлана Петровна**  
доктор технических наук, профессор,  
главный научный сотрудник  
ФГБУН Институт физики прочности и  
материаловедения СО РАН (ИФПМ СО РАН)

Ведущая организация: **ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени  
Институт химии силикатов  
им. И.В. Гребенщикова  
Российской академии наук**

Защита диссертации состоится «26» декабря 2016 года в 10:00 ч на заседании диссертационного совета Д 212.188.10 при ФГБОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» по адресу: 614990, Пермский край, г. Пермь, Комсомольский проспект, д. 29, ауд. 423б.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» (<http://pstu.ru>).

Автореферат диссертации разослан « \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2016 года

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
доктор технических наук

Е.В. Матыгуллина

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** До конца 60-х годов XX века в аэрокосмической промышленности в качестве высокотемпературных теплозащитных материалов в основном применялись карбид и нитрид кремния. С развитием техники требования к материалам, выдерживающим экстремальные тепловые нагрузки, возрастали, и в настоящее время требуются материалы, работоспособные в окислительной среде при температурах более 2000°C. Дибориды циркония и гафния, входящие в группу, так называемых, ультравысокотемпературных керамических материалов (УВТК), представляют большой научный и практический интерес в данной области применения. Это обусловлено тем, что бориды циркония и гафния обладают относительно высокой теплопроводностью и стойкостью к высокотемпературному окислению.

Перспективным является применение метода искрового плазменного спекания (ИПС) для консолидации ультравысокотемпературной керамики, позволяющего спекать тугоплавкие материалы в течение нескольких минут при более низких температурах по сравнению с традиционными методами. При этом введение в композиции на основе диборидов циркония и гафния ультрадисперсных добавок тугоплавких оксидов и изучение их влияния на процесс спекания и микроструктуру УВТК представляется актуальным. Кроме того, следует изучить композиции, не содержащие широко применяемый в качестве добавки карбид кремния, который при температурах более 1600-1700°C окисляется с образованием летучих продуктов реакции, что может способствовать разрушению материала.

К настоящему времени в России свойства керамики на основе боридов циркония и гафния и технология ее получения изучены не достаточно глубоко, что является причиной для проведения исследовательских работ в данном направлении.

**Целью работы** являлась разработка способа получения ультравысокотемпературных керамических материалов на основе диборидов циркония и гафния и исследование их термоокислительной стойкости. Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1) Разработка составов УВТК и определение оптимальных режимов спекания композиций на основе боридов циркония и гафния методом искрового плазменного спекания с получением материала с низкой пористостью;

2) Исследование микроструктуры и фазового состава УВТК после искрового плазменного спекания, в том числе выявление с помощью термодинамических расчетов вероятности протекания реакций образования побочных фаз в процессе искрового плазменного спекания композиций на основе боридов циркония и гафния;

3) Газодинамические испытания (ГДИ) образцов УВТК под воздействием высокотемпературного газового потока в условиях термоудара. Установление наиболее вероятных реакций, протекающих при окислении боридов циркония и гафния в условиях воздействия высокотемпературного окислительного потока;

4) Исследование микроструктуры и фазового состава керамических материалов после ГДИ.

**Степень разработанности темы исследования.** УВТК материалы привлекают наиболее широкое внимание исследователей по всему миру последние 10-15 лет. Это связано с тем, что для создания техники нового поколения в аэрокосмической области необходимы материалы, работоспособные в экстремальных условиях в окислительной среде. Основными направлениями, которые освещаются в научных публикациях, являются увеличение высокотемпературной окислительной стойкости УВТК, повышение коэффициента трещиностойкости керамики путем введения армирующих добавок, а также исследование механизма окисления.

#### **Научная новизна:**

1. Разработаны составы композиций на основе боридов циркония и гафния с добавлением ультрадисперсных порошков тугоплавких оксидов ( $Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ), обеспечивающие высокую плотность, низкую пористость и высокую термическую стойкость материалов до  $2400^\circ C$  в окислительной среде.

2. На основании проведенных расчетов изменения энергии Гиббса реакций образования побочных фаз при искровом плазменном спекании изучаемых композиций на основе боридов циркония и гафния установлено, что на границах зерен борида циркония/гафния и карбида кремния возможно образование побочных фаз  $La_2O_3 \cdot 2ZrO_2$ ,  $La_2Si_2O_7$ ,  $ZrSiO_4$ , которые способствуют повышению окислительной стойкости керамики при температурах не менее  $1800^\circ C$ .

3. Установлено, что в условиях газодинамических испытаний при температуре не менее  $1680^\circ C$  на поверхности образца, первоначально содержащего диборид гафния, карбид кремния и оксиды иттрия и лантана, происходит изменение фазового состава с образованием оксида гафния, силиката гафния и стеклофазы, что приводит к образованию защитного барьера на поверхности керамики и препятствует дальнейшему окислению материала.

#### **Теоретическая значимость работы**

С помощью термодинамических расчетов спрогнозировано образование побочных фаз при ИПС композиций УВТК, а также проведена оценка стойкости диборидов циркония и гафния в окислительных средах.

#### **Практическая значимость работы**

Разработаны состав и способ получения ультравысокотемпературных керамических материалов на основе диборидов циркония и гафния с использованием метода ИПС. Определены оптимальные параметры и режимы искрового плазменного спекания композиций различного состава: температурные профили нагрева и охлаждения, режимы изменения давления, величины напряжения и тока. Получен патент на изобретение № 2588079 «Ультравысокотемпературный керамический материал и способ его получения».

Исследованы плотность, пористость, фазовый и элементный состав УВТК, спеченных методом искрового плазменного спекания.

Проведены газодинамические испытания спеченных керамических материалов на основе боридов циркония и гафния в лабораториях ОАО «УНИИКМ», ФГУП «ЦАГИ», ИПМех РАН, с помощью которых исследована термоокислительная стойкость УВТК. Испытания подтвердили возможность применения полученных УВТК в качестве высокотемпературного окислительно-стойкого материала при температурах более  $1800^\circ C$ .

### **Личный вклад автора**

Выполнены расчетные и экспериментальные исследования, проведена обработка и интерпретация расчетных и экспериментальных данных, сформулированы выводы и положения, выносимые на защиту, подготовлены основные публикации по выполненной работе.

### **Методология и методы исследования**

Методологическую базу исследования составили общенаучные методы исследования: эксперимент, практические наблюдения, группировка данных, метод сравнения и обобщения полученных результатов.

### **На защиту выносятся следующие положения:**

1. Составы композиций на основе боридов циркония и гафния с добавлением ультрадисперсных порошков тугоплавких оксидов ( $Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ) и способ получения ультравысокотемпературных керамических материалов на их основе.
2. Результаты исследования побочных фаз, образующихся при искровом пламенном спекании композиций на основе боридов циркония и гафния.
3. Оценка стойкости боридов циркония и гафния в окислительных средах ( $O$ ,  $O_2$ ,  $NO$ ).
4. Результаты комплексных исследований структуры и свойств спеченных УВТК до и после газодинамических испытаний.

### **Степень достоверности и апробация результатов работы**

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием современного оборудования и стандартных методик исследований. Полученные экспериментальные данные не противоречат результатам работ других авторов и сопоставимы с ними.

Основные аспекты и результаты исследований докладывались и обсуждались на всероссийских и международных конференциях, в том числе на III Международной научной конференции «Инновационные процессы в исследовательской и образовательной деятельности», г. Пермь, 2014г.; Всероссийской (с международным участием) научно-практической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Актуальные проблемы современной науки и техники», г. Пермь, 2015г.; V Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», г. Суздаль, 2014г.; XVIII International conference on the methods of aerophysical research, Perm, 2016; III Всероссийской научно-технической конференции «Роль фундаментальных исследований при реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года», г. Москва, 2016г.

Также материалы диссертационной работы опубликованы в сборниках тезисов докладов XIV Всероссийской научно-технической конференции «Аэрокосмическая техника, высокие технологии и инновации», г. Пермь, 2013г.; сборнике материалов Всероссийской молодежной научной конференции «Новые материалы и технологии: состояние вопроса и перспективы развития», г. Саратов, 2014г.; сборнике тезисов докладов XXII Всероссийского совещания по неорганическим и органосиликатным покрытиям, СПб.: ООО «Издательство «ЛЕМА», 2014г.

По теме диссертационной работы опубликовано 5 тезисов докладов, 6 статей, из них 3 статьи опубликованы в изданиях, включенных в Перечень рецензи-

руемых научных изданий (2 статьи опубликованы в журнале, входящем в международную базу цитирования Scopus). Получен патент на изобретение № 2588079.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературы и 1 приложения. Работа изложена на 137 страницах машинописного текста, содержит 66 рисунков и 11 таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность диссертационной работы, показаны научная новизна и практическая значимость работы, сформулированы цели и задачи исследования.

В **первой главе** приведен обзор научно-технической литературы по теме диссертации. Рассмотрены перспективы применения ультравысокотемпературной керамики, описаны особенности выбора состава УВТК. Выявлено, что УВТК на основе боридов циркония и гафния являются более устойчивыми к окислению в экстремальных условиях и наиболее перспективны в качестве материалов теплонагруженных элементов различных конструкций. Проведен анализ методов спекания ультравысокотемпературной керамики на основе диборидов циркония и гафния. Показаны преимущества метода ИПС по сравнению с традиционными методами спекания. Приведены физико-механические и теплофизические свойства УВТК различного состава, а также описано влияние добавок на окислительную стойкость УВТК. Многие авторы считают, что добавки кремнийсодержащих соединений при создании УВТК способствуют повышению окислительной стойкости спеченной керамики за счет образования при окислении плотного слоя боросиликатного стекла, который препятствует дальнейшему окислению материала. Однако в некоторых работах отмечается, что, в связи с активным окислением карбида кремния при температурах выше 1600°C, представляет интерес исследование УВТК, не содержащих соединений кремния.

На основании анализа литературных данных определены цель и задачи исследований.

Во **второй главе** представлено описание методик, приборов и установок, использованных при проведении исследований.

Размер частиц исходных порошков исследовали с помощью лазерного анализатора размеров частиц Mastersizer 2000, а наноразмерных порошков с использованием прибора Zetasizer NanoZS фирмы «Malvern». Фазовый состав определяли на дифрактометре ДРОН-3 (CuK $\alpha$ -излучение) в ОАО «УНИИКМ» (г. Пермь). Исследования микроструктуры и элементный анализ проводили с использованием электронного микроскопа высокого разрешения S-3400N фирмы Hitachi (Япония) и приставки к микроскопу фирмы «Bruker Quantax X-Flash 4010» для рентгеноспектрального анализа.

Механоактивацию порошковых композиций проводили в среде этанола или изопропанола с использованием высокоэнергетической планетарной мельницы «Активатор-2SL» (Россия), оснащенной проточным водяным охлаждением. Материал помольных кювет и мелющих тел (шаров) – нержавеющая сталь. Смешивание проводили в течение 2 минут при частоте 30 Гц. Соотношение по массе шихта/мелющие тела/спирт для диборида циркония составило 1/5/1, а в случае с диборидом гафния 1/3/0,5. Смесь сушили в сушильном шкафу при 80°C до постоянной массы. Композиции на основе диборидов циркония и гафния спекали ме-

тодом искрового плазменного спекания в Институте гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН (г. Новосибирск) на установке LABOX-1575 (Sinter Land Inc., Япония). Спекание проводили до максимального уплотнения порошков.

Кажущуюся плотность и кажущуюся (открытую) пористость спеченных образцов УВТК определяли в ОАО «УНИИКМ» методом гидростатического взвешивания в соответствии с ГОСТ 473.4-81. Для рентгеномографических исследований применялась система промышленной рентгеноскопии и компьютерной томографии на базе рентгеновской установки фирмы «Nikon Metrology» ХТ Н 225. Для оценки стойкости полученных образцов УВТК воздействию высокотемпературного окислительного потока проводили газодинамические испытания керамики в ОАО «УНИИКМ» на установке АКС-1 в соответствии с методикой № 934.051-2014М «Проведение газодинамических испытаний на установке АКС-1», а также в Институте проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН (г. Москва) на высокочастотном индукционном плазмотроне ВГУ-4 по методике МИИ ИПМех РАН № 2010-3 и в ФГУП «ЦАГИ» (г. Жуковский) в аэродинамической трубе (АДТ) ВАТ-104 согласно методике МПИ ЦАГИ 08-17-3-09.

В **третьей главе** приведены результаты исследования исходных порошков, процессов механоактивации порошковых композиций, искрового плазменного спекания УВТК и исследования фазового состава и микроструктуры спеченной керамики. Для спекания ультравысокотемпературной керамики, основываясь на результатах анализа литературных данных, были разработаны 6 композиций на основе диборидов циркония и гафния, имеющие следующие составы и условные обозначения:

- 1)  $ZrB_2$  80об.%,  $SiC$  20об.% с добавками  $Y_2O_3$  3масс.%,  $La_2O_3$  2масс.% (ZrSiYLa);
- 2)  $ZrB_2$  80об.%,  $SiC$  20об.% с добавками  $Y_2O_3$  3масс.%,  $Al_2O_3$  2масс.% (ZrSiYAl);
- 3)  $ZrB_2 - La_2O_3$  2масс.% (ZrLa);
- 4)  $HfB_2$  80об.%,  $SiC$  20об.% с добавками  $Y_2O_3$  3масс.%,  $La_2O_3$  2масс.% (HfSiYLa);
- 5)  $HfB_2$  80 об.%,  $SiC$  20 об.%, с добавками  $Y_2O_3$  3масс.%,  $La_2O_3$  2масс.%,  $Co_3O_4$  2масс.% (HfSiYLaCo);
- 6)  $HfB_2 - La_2O_3$  2масс.% (HfLa).

Ультрадисперсные порошки оксидов алюминия  $Al_2O_3$  и иттрия  $Y_2O_3$  были получены методом плазмохимического синтеза в компании Neomat Co (Латвия). Средний объемный диаметр порошков, определенный на лазерном анализаторе размеров частиц, и фазовый состав, полученный при рентгенофазовом анализе, представлены в таблице 1.

Анализ дисперсного состава и исследование микроструктуры порошков с помощью электронного микроскопа показали, что порошки  $ZrB_2$ ,  $HfB_2$ ,  $La_2O_3$ ,  $Co_3O_4$  представляют собой конгломераты частиц. Порошок карбида кремния состоит из отдельных частиц, распределение частиц порошка  $SiC$  по размерам узкое и мономодальное. Порошки  $Y_2O_3$  и  $Al_2O_3$  состоят из сферических частиц различного размера до 10 мкм, в том числе наноразмерных – менее 100 нм (рисунок 1), собранных в конгломераты.

Таблица 1 – Характеристики исходных порошков

| № | Наименование порошка           | $d_{cp}$ , мкм | Фазовый состав   |
|---|--------------------------------|----------------|--|
| 1 | ZrB <sub>2</sub>               | 13             | основная фаза ZrB <sub>2</sub> гекс.;<br>ZrO <sub>2</sub> монокл.                          |
| 2 | HfB <sub>2</sub>               | 16             | основная фаза HfB <sub>2</sub> гекс.;<br>ZrO <sub>2</sub> монокл.                          |
| 3 | SiC                            | 4              | основная фаза $\alpha$ -SiC; $\beta$ -SiC  |
| 4 | La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2              | основная фаза La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> гекс.;<br>La(OH) <sub>3</sub>                 |
| 5 | Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | 29             | Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> куб.  |
| 6 | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0,98           | основная фаза Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> куб.;<br>Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> монокл. |
| 7 | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,32           | $\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; $\Theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>        |

$d_{cp}$  – средний объемный диаметр, мкм

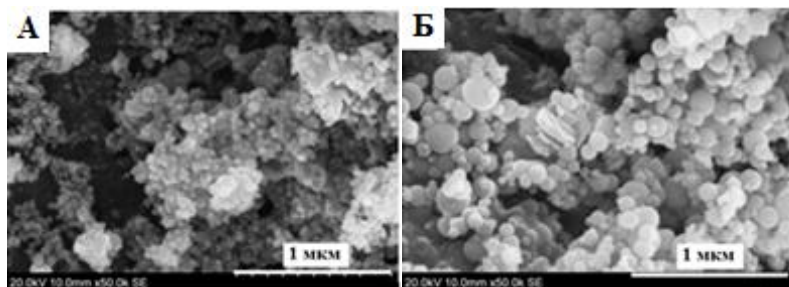


Рисунок 1 – Порошки Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (А) и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Б)

Результаты анализа дисперсного состава композиций после смешивания (таблица 2), а также изображения частиц порошков после смешивания на микрофотографиях (рисунок 2) иллюстрируют разрушение конгломератов частиц исходных порошков после механоактивации.

Таблица 2 – Дисперсный состав композиций после механоактивации

| № | Наименование композиции | $d_{cp}$ , мкм | Объемная доля частиц, % |         |          |           |            |          |
|---|-------------------------|----------------|-------------------------|---------|----------|-----------|------------|----------|
|   |                         |                | <1 мкм                  | 1-5 мкм | 5-10 мкм | 10-50 мкм | 50-100 мкм | >100 мкм |
| 1 | ZrSiYLa                 | 8              | -                       | 42      | 31       | 26        | -          | -        |
| 2 | ZrSiYAl                 | 9              | -                       | 39      | 30       | 31        | -          | -        |
| 3 | ZrLa                    | 7              | -                       | 46      | 33       | 21        | -          | -        |
| 4 | HfSiYLa                 | 6              | 1                       | 59      | 27       | 13        | -          | -        |
| 5 | HfSiYLaCo               | 18             | 1                       | 56      | 24       | 11        | 1          | 7        |
| 6 | HfLa                    | 5              | 2                       | 64      | 27       | 8         | -          | -        |

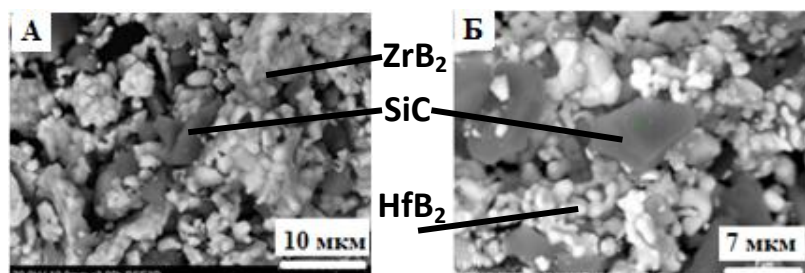


Рисунок 2 – Микрофотографии композиций ZrSiYLa (А) и HfSiYLa (Б) после механоактивации

Для определения оптимальных режимов спекания каждой композиции искровое плазменное спекание проводили в ручном режиме с регулировкой силы тока до достижения максимального уплотнения порошка, при этом опреде-



ляли температуру завершения уплотнения (усадки) порошка, которое контролировали по кривой смещения. В момент завершения усадки порошка кривая смещения выходила на горизонтальную прямую и проводилась высокотемпературная выдержка в течение 3-4-х минут.

Были определены оптимальные параметры спекания порошковых композиций ZrSiYLa, ZrSiYAl, ZrLa, HfSiYLa, HfSiYLaCo. Порошковые композиции ZrSiYLa и ZrSiYAl спекаются до остаточной пористости менее 0,7% и 1,3%, соответственно, при температурах не более 1800°C. Добавки SiC, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в сочетании друг с другом значительно уменьшают температуру спекания, что позволяет получать материал с более высокой плотностью близкой к 100%. Порошковая композиция ZrLa спекается до остаточной пористости менее 3% при температурах не более 1900°C и давлении 40МПа. Порошковые композиции на основе диборида гафния HfSiYLa и HfSiYAl спекаются до пористости 3-4,5 % при температурах не более 1750°C. Введение ультрадисперсных добавок оксида алюминия и оксида иттрия совместно с добавкой карбида кремния позволило получить керамический материал на основе диборида циркония общей пористостью менее 2% при температуре спекания 1630-1700°C с выдержкой в течение 3-х минут методом ИПС. При одинаковом содержании добавок в композициях на основе диборида циркония и диборида гафния керамика на основе ZrB<sub>2</sub> спекается лучше с формированием керамического материала с меньшей пористостью. Параметры процесса спекания композиций и свойства (относительная плотность, общая пористость) полученных УВТК представлены на диаграмме (рисунок 3).

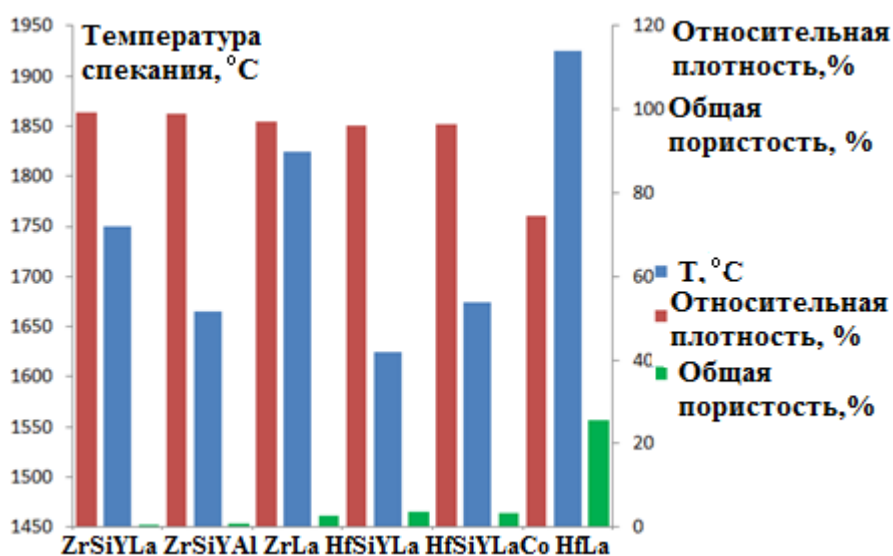
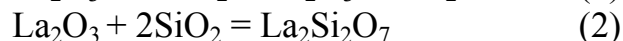


Рисунок 3 – Диаграмма изменения температуры спекания (Т, °C), относительной плотности и общей пористости керамики в зависимости от состава композиции

Показано, что керамика состава ZrSiYLa и ZrSiYAl имеет близкие значения плотности и пористости, несмотря на то, что температура спекания композиции ZrSiYAl ниже. Из-за небольшого содержания добавки La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> керамика состава ZrLa обладает более высокой общей пористостью по сравнению с другими керамическими образцами на основе диборида циркония. В группе УВТК на основе диборида гафния образцы состава HfSiYLa и HfSiYLaCo близки по характеристикам плотности и пористости при близких параметрах спекания. Наличие крупных частиц в композиции HfSiYLaCo не повлияло негативным образом на спекаемость данного порошка. Образец состава HfLa при наиболее высо-

кой температуре спекания до 2000°C имеет наибольшую пористость из-за низкого содержания добавки и плохой спекаемости диборида гафния.

Представлены результаты исследования фазового состава полученных УВТК. В связи с тем, что в условиях искрового плазменного спекания между частицами спекаемого порошка при высоких локальных температурах происходит возникновение искровой плазмы, в объеме спекаемого материала могут протекать реакции с образованием новых фаз, присутствие которых в спеченном материале может повлиять на свойства керамики: трещиностойкость, прочность и высокотемпературную окислительную стойкость. Проводили оценку вероятности протекания реакций образования различных фаз при спекании керамики в диапазоне температур 0-5000°C расчетным методом с помощью программы HSC Chemistry 6.0. Из-за наличия в порошках боридов циркония и гафния и карбида кремния оксидных пленок при расчетах учитывали реакции компонентов с оксидами  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$ ,  $SiO_2$ . Также проводили исследование микроструктуры спеченных материалов методами сканирующей электронной микроскопии и компьютерной томографии и определяли элементный состав присутствующих фаз. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов УВТК после спекания показал, что в спеченной керамике присутствуют в основном фазы  $ZrB_2$ ,  $HfB_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $\alpha$ - и  $\beta$ - $SiC$ ,  $La_2O_3$ . В образцах  $ZrLa$  и  $HfSiYLa$  регистрируются фазы сложных оксидов  $LaBO_3$  и  $LaYO_3$ . На основании расчетов изменения энергии Гиббса реакций, протекающих при спекании составов  $ZrSiYLa$ ,  $ZrSiYAl$ ,  $ZrLa$  можно заключить, что наиболее возможными являются реакции с образованием сложного оксида  $La_2O_3 \cdot 2ZrO_2$  и силиката лантана  $La_2Si_2O_7$ :



Кроме того, возможно образование силикатов алюминия и циркония и сложного оксида  $Y_2O_3 \cdot 2ZrO_2$ .

Из термодинамических расчетов следует, что наиболее возможными реакциями при искровом плазменном спекании составов  $HfSiYLa$ ,  $HfSiYLaCo$  являются реакции, протекающие с образованием  $La_2Si_2O_7$ , боридов кобальта  $CoB$  и  $Co_2B$ , карбида кобальта  $Co_2C$ , оксида кобальта  $CoO$ , сложных оксидов кобальта и лантана  $CoLa_2O_4$ ,  $Co_3La_4O_{10}$ . В таблице 3 представлены сводные результаты термодинамических расчетов образования новых фаз при искровом плазменном спекании УВТК и рентгенофазового анализа спеченных керамических материалов.

Анализ микроструктуры и элементного состава спеченной керамики также подтверждает наличие в образцах составов  $ZrSiYAl$ ,  $HfSiYLa$  и  $HfSiYLaCo$  пограничных фаз, содержащих оксидные фазы лантана, иттрия, алюминия или кобальта (рисунок 4). В таблице 4 представлено массовое содержание элементов в данных фазах.

По результатам расчетов и рентгенофазового анализа установлено, что при искровом плазменном спекании составов  $ZrSiYLa$ ,  $ZrSiYAl$ ,  $ZrLa$  возможно образование побочных фаз  $La_2O_3 \cdot 2ZrO_2$ ,  $La_2Si_2O_7$ ,  $Y_2O_3 \cdot 2ZrO_2$ ,  $ZrSiO_4$  и силикатов алюминия. При ИПС состава  $HfSiYLa$  возможно образование фаз  $La_2Si_2O_7$ ,  $LaYO_3$ , а при спекании состава  $HfSiYLaCo$  возможно образование таких побочных фаз, как  $La_2Si_2O_7$ ,  $CoB$ ,  $Co_2B$ ,  $Co_2C$ ,  $CoO$ ,  $CoLa_2O_4$  и  $Co_3La_4O_{10}$ .

Таблица 3 – Основные и побочные фазы спеченной керамики, выявленные по результатам термодинамических расчетов и РФА

| Образец                                  | ZrSiYLa  | ZrSiYAl   | ZrLa  | HfSiYLa  | HfSiYLaCo   | HfLa  |
|--|--|---|---|--|---|---|
| Фазы, выявленные по результатам расчетов | $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$<br>$\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$<br>Возможно,<br>$\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ | Возможно,<br>$\text{ZrSiO}_4$ , силикаты алюминия и<br>$\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ | $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$   | $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$   | $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$<br>CoB, $\text{Co}_2\text{B}$ ,<br>$\text{Co}_2\text{C}$ , CoO,<br>CoLa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ,<br>Co <sub>3</sub> La <sub>4</sub> O <sub>10</sub> | -   |
| Фазы, выявленные РФА                     | ZrB <sub>2</sub><br>$\alpha$ -SiC<br>Возможно,<br>ZrO <sub>2</sub>   | ZrB <sub>2</sub><br>$\alpha$ -SiC<br>Возможно,<br>$\beta$ -SiC и<br>ZrO <sub>2</sub>              | ZrB <sub>2</sub><br>ZrO <sub>2</sub><br>Возможно,<br>$\text{La}_2\text{O}_3$ и<br>LaBO <sub>3</sub> | HfB <sub>2</sub><br>$\alpha$ -SiC<br>$\text{La}_2\text{O}_3$<br>Возможно,<br>$\beta$ -SiC<br>и LaYO <sub>3</sub> | HfB <sub>2</sub><br>$\alpha$ -SiC<br>$\text{La}_2\text{O}_3$<br>Возможно,<br>$\beta$ -SiC   | HfB <sub>2</sub><br>$\text{La}_2\text{O}_3$ |

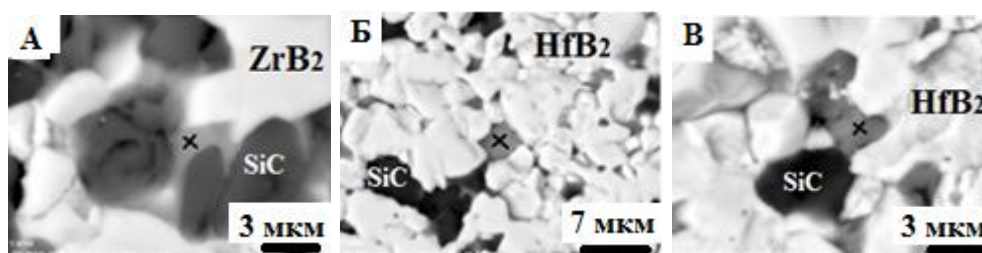


Рисунок 4 – Микрофотографии образцов составов ZrSiYAl (А), HfSiYLa (Б) и HfSiYLaCo (В) после искрового плазменного спекания

Таблица 4 – Массовое содержание элементов в пограничных фазах, выявленных рентгеноспектральным анализом

|   | Образец/Элемент | Массовое содержание элементов в пограничной фазе, % |       |       |       |       |      |      |       |       |       |
|---|-----------------|---|-------|-------|-------|-------|------|------|-------|-------|-------|
|   |                 | Zr  | Hf    | Si    | La    | Y     | Al   | Co   | B     | C     | O     |
| A | ZrSiYAl         | 10,79   | -     | 10,18 | -     | 4,72  | 1,60 | -    | 34,39 | 29,68 | 8,66  |
| Б | HfSiYLa         | -   | 20,13 | -     | 19,73 | 30,66 | -    | -    | -     | -     | 29,48 |
| В | HfSiYLaCo       | -   | 20,54 | 4,54  | 12,39 | 14,91 | -    | 0,59 | 0,11  | 28,23 | 18,69 |

Наличие фаз  $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ,  $\text{ZrSiO}_4$  может способствовать повышению окислительной стойкости керамики за счет образования тугоплавкого газо-непроницаемого барьера.

В четвертой главе представлены результаты термодинамических расчетов реакций окисления диборидов циркония и гафния в условиях горения смеси ацетилена и кислорода, а также продуктами рекомбинации молекул кислорода и азота воздуха ( $\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}$ ) при температурах до  $2500^\circ\text{C}$  с помощью программы HSC Chemistry 6.0.

По результатам термодинамических расчетов реакций окисления диборидов циркония и гафния установлено:

1. Наиболее вероятны реакции окисления диборидов циркония и гафния атомарным кислородом при температурах до  $2500^\circ\text{C}$ .

2. Характер зависимостей изменения термодинамического потенциала окисления боридов гафния под действием окислителей ( $\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}$ ) аналогичен за-

висимостям для реакций окисления борида циркония, однако, кривые зависимостей  $\Delta G$  окисления  $HfB_2$  от температуры уходят в более отрицательную область потенциалов. Это указывает на более высокую вероятность окисления диборида гафния, чем диборида циркония.

3. Наиболее высокой термодинамической вероятностью характеризуются реакции взаимодействия борида циркония и гафния с окислителями, протекающие с образованием твердых оксидов циркония или гафния и конденсированного и газообразного оксида бора  $B_2O_3$ .

Приведены результаты газодинамических испытаний УВТК под воздействием высокотемпературного окислительного потока в условиях термоудара. В таблице 5 представлены параметры, при которых проводили газодинамические испытания образцов. Данные по изменению массы образцов УВТК при различных условиях ГДИ приведены на диаграмме (рисунок 5). Во время испытания образца  $ZrSiYLa$  на установке ВГУ-4 при достижении температуры  $\sim 2400^\circ C$  стеклообразная фаза, образующаяся при окислении образца  $ZrSiYLa$ , плавится и уносится под действием газового потока, что сопровождается уменьшением массы материала на 3,5% в течение 780с.

Таблица 5 – Параметры газодинамических испытаний образцов УВТК

| № | Состав УВТК | Установка для испытаний    | Максимальная температура при ГДИ, $^\circ C$ | Общая длительность испытания, с | Место проведения испытаний |
|---|-------------|----------------------------|--|---------------------------------|----------------------------|
| 1 | $ZrSiYLa$   | ВГУ-4                      | ступенчатый нагрев до 2670                   | 780                             | ИПМех РАН                  |
| 2 | $ZrSiYAl$   | АКС-1                      | 1800   | 900                             | УНИИКМ                     |
| 3 | $ZrLa$      | АКС-1                      | 1800   | 600                             | УНИИКМ                     |
| 4 | $HfSiYLa$   | АДТ ВАТ-104<br>Испытание 1 | 1500   | 1090                            | ЦАГИ                       |
|   |             | АДТ ВАТ-104<br>Испытание 2 | 1680 (температура нерабочей поверхности)     | 620                             | ЦАГИ                       |
| 5 | $HfSiYLaCo$ | АКС-1                      | 1800   | 900                             | УНИИКМ                     |
| 6 | $HfLa$      | АКС-1                      | 1800   | 600                             | УНИИКМ                     |

Образцы  $ZrSiYAl$  и  $HfSiYLaCo$  испытывали в одинаковых условиях ( $1800^\circ C$ , 900 с), при этом образец состава  $ZrSiYAl$  характеризуется привесом массы, тогда как образец  $HfSiYLaCo$  имеет незначительный массовый унос менее 0,5%, вероятно, из-за уноса расплавленных соединений кобальта (оксида кобальта). Привес массы возникает при окислении борида циркония/гафния и карбида кремния, которое сопровождается замещением атомов бора и углерода на более тяжелый атом кислорода с образованием оксида циркония/гафния и оксида кремния, если при этом убыль массы за счет уноса материала не превышает ее увеличение.

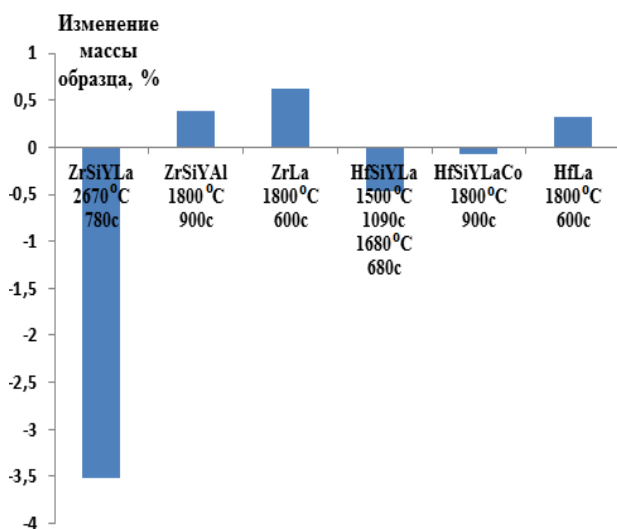


Рисунок 5 – Изменение массы образцов УВТК при ГДИ

ГДИ. В окисленном слое образцов керамики составов ZrSiYAl, HfSiYLaCo, ZrLa и HfLa наблюдаются поры и небольшие вздутия из-за выделения газообразных продуктов реакций окисления боридов циркония/гафния и карбида кремния:  $B_2O_3$ , CO,  $CO_2$ , SiO (рисунок 6).

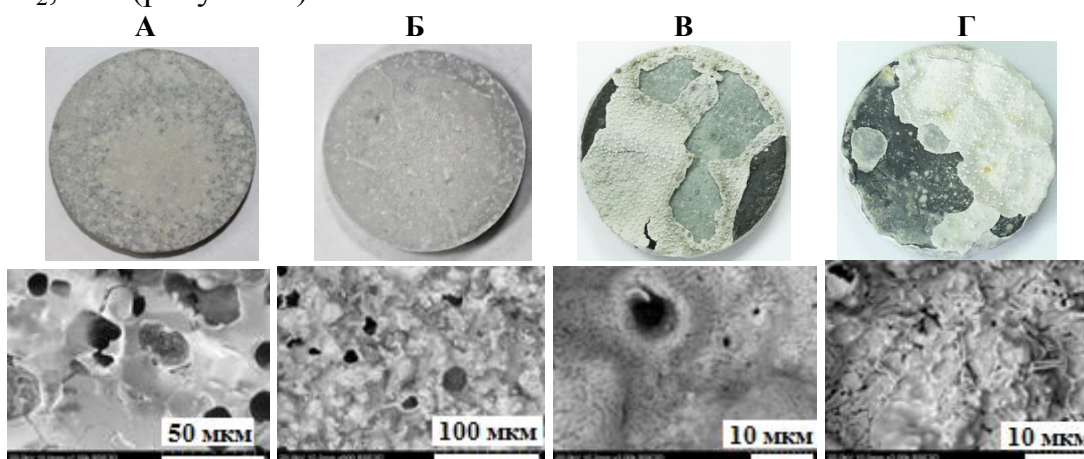


Рисунок 6 – Внешний вид и микроструктура окисленного слоя образцов ZrSiYAl (А), HfSiYLaCo (Б), ZrLa (В) и HfLa (Г)

Соединения кремния на рабочей поверхности данных образцов не были обнаружены, что указывает на активное окисление карбида кремния на поверхности УВТК в данных условиях ГДИ. Образование стекла, как промежуточного продукта окисления карбида кремния подтверждается наличием  $SiO_2$  на нерабочей поверхности образца ZrSiYAl. Исследование поперечного сечения окисленного слоя образцов ZrSiYAl, HfSiYLaCo показало, что окисление кремнийсодержащей керамики сопровождается образованием оксидных слоев, плотно прилегающих к основному материалу. При окислении образцов ZrLa и HfLa окисленный слой имеет больше вздутий и отделяется от поверхности основного материала при остывании (рисунок 7). На образце ZrSiYLa после ГДИ наблюдаются область белого цвета (1) и область с желтоватым оттенком (2) на рисунке 8, видны следы уноса материала в области 2 в виде радиальных полос. Рентгеноспектральный анализ зерна в области 1 показал, что элементами, входящими в его состав, являются цирконий Zr и кислород O.



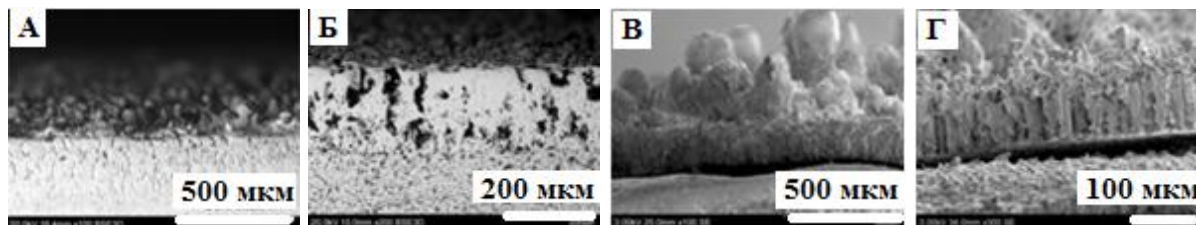


Рисунок 7 – Микроструктура поперечного сечения окисленного слоя образцов ZrSiYAl (А), HfSiYLaCo (Б), ZrLa (В) и HfLa (Г)

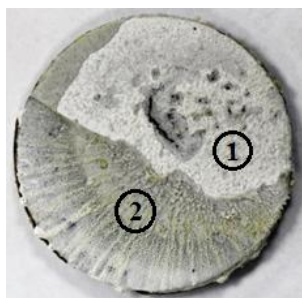


Рисунок 8 – Внешний вид образца ZrSiYLa после ГДИ

Область 2 представлена участками из пористого оксида циркония и аморфной стеклообразной фазой (рисунок 9), элементный состав которой: Si и O. На поверхности образца в областях 1 и 2 с помощью рентгенофазового анализа обнаружены фазы  $ZrO_2$  и  $La_2O_3$ .

Образец состава HfSiYLa испытывали в ФГУП «ЦАГИ» на установке ВАТ-104. Образец был испытан дважды. К концу испытания №1 температура на поверхности образца составила  $1500^\circ\text{C}$ , при этом не произошло видимых изменений в геометрии образца. После чего провели повторное испытание на этом образце (испытание № 2) при более высоких тепловых потоках. К концу испытания температура нерабочей поверхности образца достигла значения  $1680^\circ\text{C}$ .

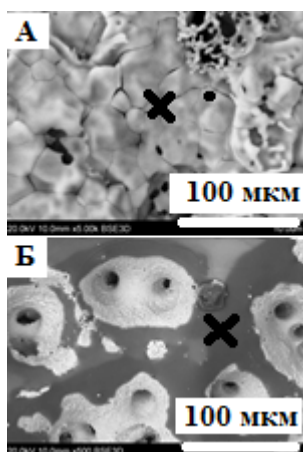


Рисунок 9 – Микроструктура и рентгеноспектральный анализ поверхности образца ZrSiYLa в области 1 (А) и 2 (Б) после ГДИ

| № | Содержание элементов, % масс. |       |
|---|-------------------------------|-------|
|   | O                             | Zr    |
| 1 | 67,23                         | 32,77 |

| № | Содержание элементов, % масс. |       |
|---|-------------------------------|-------|
|   | O                             | Si    |
| 1 | 69,22                         | 30,78 |

Анализ поперечного шлифа образца HfSiYLa после испытаний показал, что окисленный слой имеет толщину порядка 160 мкм. Окисленный слой не отслаивается от основного материала (рисунок 10). В окисленном слое различаются три фазы:

- Фаза 1 по большей части представляет собой диоксид гафния;
- Фаза 2, вероятнее всего, является силикатом гафния  $HfSiO_4$  (по данным элементного анализа, см. таблицу 6);
- Фаза 3 представляет собой стеклообразную фазу, насыщенную кремнием и кислородом и заполняющую поровое пространство.

Таблица 6 – Элементный состав окисленного слоя образца HfSiYLa

| Фаза | Содержание элементов, % масс. |       |       |      |      |       |
|------|-------------------------------|-------|-------|------|------|-------|
|      | C                             | O     | Si    | Y    | La   | Hf    |
| 1    | 10,77                         | 16,04 | -     | 5,99 | -    | 67,20 |
| 2    | 11,42                         | 19,41 | 10,09 | 2,14 | -    | 56,95 |
| 3    | 15,72                         | 33,59 | 30,54 | -    | 0,56 | 19,59 |

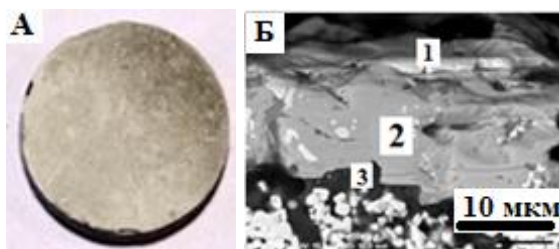


Рисунок 10 – Внешний вид образца HfSiYLa после ГДИ (А) и микрофотография поперечного шлифа образца с фазами 1, 2, 3 в окисленном слое (Б)

РФА образца состава HfSiYLa после ГДИ показал наличие на окисленной поверхности HfO<sub>2</sub> и подтвердил присутствие в окисленном слое силиката гафния HfSiO<sub>4</sub>.

Таким образом, при данных условиях ГДИ ( $T_{\text{нерабочей поверхности}} = 1680^{\circ}\text{C}$ ) в АДТ ВАТ-104 образец состава HfSiYLa окисляется с образованием оксида гафния и силиката гафния, а также стекловидной фазы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны составы на основе боридов циркония и гафния и способ получения ультравысокотемпературных керамических материалов методом искрового плазменного спекания. По результатам обработки режимов ИПС выявлено, что введение ультрадисперсных добавок оксидов алюминия и иттрия совместно с добавкой карбида кремния в порошковые композиции позволяет получить керамический материал на основе диборидов циркония и гафния с низкой пористостью при более низких температурах спекания 1600-1800 °С по сравнению с композициями с малым содержанием добавок ZrB<sub>2</sub> - 2 масс.% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и HfB<sub>2</sub> - 2 масс.% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

2. Термодинамические расчеты, элементный и рентгенофазовый анализ спеченной керамики показали, что при ИПС исследуемых керамических материалов возможно образование побочных фаз La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•2ZrO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•2ZrO<sub>2</sub>, ZrSiO<sub>4</sub>, силикатов алюминия, LaYO<sub>3</sub>, CoB, Co<sub>2</sub>B, Co<sub>2</sub>C, CoO, CoLa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и Co<sub>3</sub>La<sub>4</sub>O<sub>10</sub>. Вторичные фазы располагаются по границам зерен боридов циркония/гафния и карбида кремния.

3. Установлено, что более высокой термодинамической вероятностью характеризуются реакции взаимодействия боридов циркония и гафния с окислителями (O, O<sub>2</sub>, NO), протекающие с образованием оксидов циркония/гафния и конденсированного и газообразного оксида бора B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, при этом окисление атомарным кислородом является наиболее вероятным.

4. Выявлено, что в результате воздействия окислительного газового потока на образцы состава ZrSiYAl, HfSiYLaCo, ZrLa и HfLa при температуре 1800°С на поверхности УВТК образуется пористый слой из диоксида циркония или гафния и протекает активное окисление карбида кремния на поверхности УВТК с образованием газообразного монооксида SiO. Окисление кремнийсодержащей керамики ZrSiYAl, HfSiYLaCo сопровождается образованием оксидных слоев, плотно прилегающих к основному материалу. Образование стекла, как промежуточного продукта окисления карбида кремния, при испытаниях УВТК составов ZrSiYAl, HfSiYLaCo подтверждается наличием SiO<sub>2</sub> на нерабочей поверхности образца ZrSiYAl.

5. Установлено, что при высокотемпературном окислении керамики состава ZrSiYLa при достижении температуры ~ 2400 °С происходит активный унос расплавленного стекла, при этом на поверхности керамики сохраняется слой пористого диоксида циркония.

6. Выявлено, что в условиях ГДИ при повышенной температуре образец состава  $\text{HfSiYLa}$  окисляется с образованием оксида гафния, силиката гафния и стеклофазы.

7. В результате проведения исследований получены ультравысокотемпературные керамические материалы, работоспособные в экстремальной высокотемпературной окислительной среде в условиях термоудара при градиенте температуры до 1800 °С.

**Перспективы дальнейшей разработки темы:**

- проведение исследований закономерностей влияния порошковых добавок на теплофизические и физико-механические свойства УВТК;

- изучение влияния порошковых добавок на кинетику окисления УВТК на основе диборидов циркония и гафния;

- исследование совместимости УВТК с другими композиционными материалами при воздействии экстремальных тепловых нагрузок.

**Основные публикации по теме диссертации**

**В изданиях, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий:**

1. Прямилова (Портнова) Е.Н. Термодинамика окисления боридов циркония и гафния / В.З. Пойлов, Е.Н. Прямилова // Журнал неорганической химии. – 2016. – Т. 61. – № 1. – С. 59-62. (входит в базу Scopus)
2. Прямилова (Портнова) Е.Н. Синтез керамики на основе боридов циркония и гафния методом искрового плазменного спекания и исследование ее термоокислительной стойкости / Ю.Б. Лямин, В.З. Пойлов, Е.Н. Прямилова, А.А. Ефимов, В.И. Мали, А.Г. Анисимов // Журнал неорганической химии. – 2016. – Т. 61. – № 2. – С. 160-166. (входит в базу Scopus)
3. Прямилова (Портнова) Е.Н. Получение ультравысокотемпературных материалов спеканием композиций на основе боридов циркония и гафния / Е.Н. Прямилова, В.З. Пойлов, Ю.Б. Лямин, О.В. Жакова // «Вестник ПНИПУ. Машиностроение». – 2016г. – Т.18. - №1. – С. 147-158. (входит в перечень ВАК)

**В других изданиях:**

4. Прямилова (Портнова) Е.Н. Термохимическая стойкость керамики на основе боридов циркония и гафния / Е.Н. Прямилова, В.З. Пойлов, Ю.Б. Лямин // «Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология». – 2014. - № 4. – С. 55-67.
5. Прямилова (Портнова) Е.Н. Исследование фаз, образующихся при искровом плазменном спекании композиций на основе боридов циркония и гафния / Е.Н. Прямилова, В.З. Пойлов, Ю.Б. Лямин, О.В. Жакова // «Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология». – 2015. - №3. – С. 91-103.
6. Прямилова (Портнова) Е.Н. Технология получения и микроструктура керамики на основе боридов циркония / Е.Н. Прямилова, Ю.Б. Лямин, В.З. Пойлов // Master's Journal. Пермь. – 2015. –№ 1. – С. 107-111.

**Патенты:**

7. Пат. 2588079 Российская Федерация, МПК С04В 35/58, С04В 35/645. Ультравысокотемпературный керамический материал и способ его получения / Ю.Б. Лямин, В.З. Пойлов, Е.Н. Прямилова (Портнова), В.И. Мали, А.Г. Анисимов. № 2015106084/03; заявл. 20.02.2015; опубл. 27.06.2015.