



К. т. н. Д. Д. Несмелов¹(✉), И. Д. Шабалкин¹, к. т. н. А. С. Лысенков²,
д. т. н. С. С. Орданьян¹

¹ ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»,
Санкт-Петербург, Россия

² ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения
РАН им. А. А. Байкова», Москва, Россия

УДК 666.3;54.03

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГОРЯЧЕПРЕССОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ ZrB_2 –TaC–SiC

Высокоплотные (с относительной плотностью до 98,8 %) сверхвысокотемпературные керамические материалы (УНТС) на основе системы ZrB_2 –TaC–SiC были получены горячим прессованием при 2000 °С с выдержкой 15 мин и под давлением 30 МПа в атмосфере аргона. Исследованы фазовый состав, параметры кристаллической решетки, микроструктура, предел прочности при изгибе, твердость по Виккерсу и трещиностойкость. Максимальные значения предела прочности, твердости и трещиностойкости составили 440 МПа, 20,3 ГПа и 5,3 МПа·м^{1/2} соответственно. Установлено влияние соотношения ZrB_2 /TaC на постоянные решетки и механические свойства материала.

Ключевые слова: карбид тантала TaC, диборид циркония ZrB_2 , горячее прессование, сверхвысокотемпературная керамика, твердый раствор.

ВВЕДЕНИЕ

В разработке новых сверхвысокотемпературных керамик (Ultra-High Temperature Ceramics — УНТС) в последние годы наблюдается тенденция к усложнению их фазового и химического состава, созданию многокомпонентных материалов с участием тугоплавких боридов, карбидов, силицидов, нитридов переходных металлов, а также ковалентных соединений (SiC, B_4C , Si_3N_4) [1–11]. Это связано с тем, что возможности дальнейшего улучшения высокотемпературных свойств (стойкости к окислению, теплопроводности, термостойкости и др.) материалов, состоящих из индивидуальных соединений (тугоплавких боридов и карбидов ZrB_2 , HfB_2 , ZrC, HfC, TaC, NbC), практически исчерпаны. Один из примеров — переход от материалов на основе уже ставшей классической квазибинарной системы ZrB_2 –SiC к керамкам на основе квазитройной системы ZrB_2 –ZrC–SiC [5, 7, 12–17], который позволил существенно повысить

стойкость материалов к окислению за счет уменьшения количества легкоплавкого и быстро испаряющегося B_2O_3 в составе поверхностного окисленного слоя. На основе гетерофазных систем ZrB_2 –ZrC–SiC, ZrB_2 –TaC–SiC, TaB_2 –TaC–SiC в ряде работ разработаны защитные покрытия для С/С материалов [18–20]. Подобные композиты с высокими физико-механическими свойствами представляют интерес для применения в авиационно-космической технике вследствие низкой относительной плотности.

Основой гетерогенных тугоплавких керамик, как правило, являются квазибинарные и квазитройные системы, взаимодействие в которых описывается эвтектическими диаграммами состояния [21, 22]. Характерное для таких систем снижение температуры появления жидкой фазы (табл. 1) способствует интенсификации уплотнения при спекании (горячем прессовании, SPS).

Ускорение диффузионных процессов в твердом теле, вызванное приближением к точке плавления (в данном случае — к $T_{эвт}$) в эвтектических системах происходит при существенно более низких температурах, чем при спекании индивидуальных фаз тугоплавких соединений, а также систем с не взаимодействующими компонентами или неограниченным рядом твердых



Д. Д. Несмелов
E-mail: dnesmelov@yandex.ru

Таблица 1. Состав и температура эвтектики в некоторых системах с участием тугоплавких Me^dV_2 и Me^dC по данным работ [21–31]

Система А–В*	Температура эвтектики $T_{эвт}$, °С	Концентрация фазы А в эвтектике $X_{эвт}$, мол. %	Температура плавления фазы А $T_{пл}$, °С	Снижение температуры плавления $\Delta T = T_{пл,А} - T_{эвт}$, °С
ZrB ₂ –SiC	2280 ± 40	28	3250	970
HfB ₂ –SiC	2360 ± 40	24	3380	1020
TaB ₂ –SiC	2300 ± 40	35	3100	800
ZrC–ZrB ₂	2660 ± 40	43	3427	767
HfC–HfB ₂	2980 ± 40	48	3959	979
TaC–TaB ₂	2730 ± 40	35	3768	1038
C–ZrC	2882 ± 1	67 C – 33 Zr (ат. %)	4500 при 10–100 МПа	1618

* Фаза А — более тугоплавкая.

растворов. В работе [32] показано, что при горячем прессовании однофазного TaC при 2300 °С может быть достигнута относительная плотность не более 94 %, тогда как горячим прессованием TaC с добавкой B₄C (с образованием in situ третьего компонента TaB₂) можно получить керамику плотностью более 98 % уже при 2100 °С.

При достижении $T_{эвт}$ активация спекания осуществляется по жидкофазному механизму, причем в процессе кристаллизации расплава могут формироваться специфические структуры, армирующие керамику и повышающие ее физико-механические свойства (предельный случай — направленная кристаллизация [33–35]). Однако у УНТС на основе эвтектических систем есть и существенный недостаток — сниженная по сравнению с индивидуальными соединениями тугоплавкость.

С другой стороны, еще одним направлением развития УНТС является создание смешанных карбидов типа $Me_xMe'_{1-x}C$ и $Me_xMe'_{1-x}(C,B)$ [36–39], в которых замещение атомов может приводить к повышению температуры плавления по сравнению с индивидуальными карбидами и боридами. В связи с этим следует отметить, что до недавнего времени наиболее тугоплавким соединением считался смешанный карбид Ta₄HfC₅ ($T_{пл} = 3990–4050$ °С) [40, 41]. Однако в 2016 г. в работе [25] было проведено экспериментальное исследование температуры плавления индивидуальных и смешанных карбидов в системе Ta–Hf–C бестигельным методом импульсного лазерного нагрева. Было получено следующее соотношение температур плавления, К: TaC (4041±77), HfC (4232±84), Ta₄HfC₅ (4178±82), TaHfC₂ (4077±78), TaHf₄C₅ (4120±80). Таким образом, на концентрационной зависимости температуры плавления есть локальный максимум, соответствующий составу Ta₄HfC₅ и общий максимум, соответствующий индивидуальному HfC с разницей между температурами плавления HfC и Ta₄HfC₅ $\Delta T = 54$ К. Также в связи с вероятностью наличия максимумов на концентрационной зависимости температуры плавления отметим перспективность исследования системы Hf–C–N, в которой было теоретически предсказано существование фаз с температурой плавления около 4200–4400 К [40]. Помимо максимумов температуры плавления, большой интерес представ-

ляют и другие концентрационные зависимости с наличием экстремумов: окислительной стойкости, высокотемпературной прочности, крипа и др. [39, 42–45].

При создании сверхвысокотемпературной керамики сочетание двух описанных подходов (предпочтительность эвтектического типа систем и влияние замещения атомов металлов в кристаллической решетке на свойства материала) может способствовать одновременному проявлению таких эффектов, как увеличение стойкости к окислению, повышение физико-механических характеристик, ограничение роста зерен при спекании и сохранение высокого уровня тугоплавкости. Представляет интерес расширение круга объектов за счет рассмотрения систем вида не только MeB_2 – MeC , но и MeB_2 – $Me'C$, MeC – $Me'C$, где Me и Me' — различные переходные металлы IV–V групп Периодической системы, способные замещать друг друга в кристаллической решетке соответствующих карбидов и боридов. Отчасти такое сочетание подходов уже реализовано при создании материалов в системах ZrB₂–ZrC–SiC [5, 7, 12–17], ZrB₂–SiC–TaC [45] и TiB₂–TaC [46]. В работе [47] показано, что реакционно-спеченная при 2000 °С керамика системы TiB₂–TaC демонстрирует предел прочности при изгибе 480 МПа, при 1600 °С, тогда как предел прочности однофазных TaC и TiB₂ при 1600 °С вследствие высокотемпературного крипа не превышает 210 МПа.

В качестве объекта исследования была выбрана квазитройная система ZrB₂–TaC–SiC. Растворимость Me^dV_2 в карбидах переходных металлов пятой группы Периодической системы составляет около 7 мол. %, тогда как в карбидах металлов четвертой группы растворяется лишь 2–3 мол. % диборида [26]. Это позволяет ожидать, что изменение параметров решетки TaC при замещении атомов Ta атомами Zr будет проявляться весьма заметно, что даст возможность оценки влияния такого замещения на свойства материалов. Фазовые равновесия в системе ZrB₂–TaC–SiC на сегодняшний день не исследованы, однако можно предположить однотипность характера взаимодействия с системой TiB₂–TiC–SiC [47]. Это предположение базируется на близости кристаллического строения, термодинамических характеристик и физико-

химических свойств соединений-аналогов. С учетом отмеченных особенностей объекта исследования целью настоящей работы было получение высокоплотной керамики системы ZrB_2 -TaC-SiC, определение ее основных физико-механических характеристик и сопоставление полученных результатов с параметрами структуры, в том числе с постоянными кристаллической решетки образующихся твердых растворов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали коммерческие порошки TaC (средний диаметр частиц $d_{50} = 30$ мкм) и ZrB_2 ($d_{50} = 10$ мкм) квалификации ч. производства ОАО ДЗХР и порошок SiC Sika Tech GC13 фирмы Saint-Gobain (99,5 % SiC, $d_{50} = 13$ мкм). Концентрации компонентов в экспериментальных составах указаны в табл. 2.

Порошки измельчали совместно в атриторе Union Process HD-01 при частоте вращения вала 400 об/мин в течение 14 ч в среде высокоочищенного бензина БР-2 с использованием оснастки и мелющих тел из SiC. Увеличение массы порошка за счет износа мелющих тел составляло в среднем 13 мас. %, что было учтено при приготовлении навесок (см. табл. 2). Измельченный порошок просеивали через сито с размером ячейки 50 мкм. После измельчения средний размер частиц гетерофазной порошковой смеси составлял 0,65 мкм (рис. 1).

Экспериментальные образцы формовали на горячем прессе Thermal Technology HP20-3560-20 при температуре изотермической выдержки 2000 °C и давлении 30 МПа в течение 15 мин в среде аргона в графитовых пресс-формах с защитным покрытием из гексагонального BN. Затем образцы очищали на алмазном шлифовальном круге от внешнего слоя толщиной ~1 мм, насыщенного углеродом, бором и азотом.

Плотность горячепрессованных образцов определяли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде. Относительную

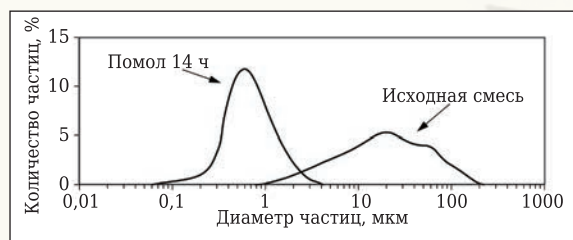


Рис. 1. Объемное распределение частиц смеси ZTS1 по размерам до и после измельчения

плотность $\rho_{отн}$ рассчитывали как отношение гидростатической плотности к теоретическому значению: $\rho_{гидр}/\rho_{теор}$. Значение теоретической плотности рассчитывали по правилу аддитивности.

Рентгенофазовый анализ исходных порошков и горячепрессованных образцов (с шлифованной поверхности) проводили на многофункциональном порошковом дифрактометре Rigaku SmartLab 3 в диапазоне углов 2θ 10–80° (Cu K_α -излучение, Ni-фильтр, шаг 0,01°). Дифрактограммы расшифровывали с использованием программы Crystallographica Search-Match 3.1 и базы дифракционных стандартов ICDD PDF-2. Параметры кристаллической решетки оценивали с использованием условия Вульфа – Брэгга: $\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$ (где $\lambda = 1,540593$; Å — длина волны рентгеновских лучей; d_{hkl} — расстояние между параллельными плоскостями узлов пространственной решетки кристалла; θ — угол между отражающей плоскостью и падающим лучом) и формул для расчета параметров элементарной ячейки кубической (уравнение (1)) и гексагональной (уравнение (2)) сингонии:

$$1/d_{hkl}^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2, \quad (1)$$

$$1/d_{hkl}^2 = 4/3(h^2 + hk + k^2)/a^2 + l^2/c^2, \quad (2)$$

где h, k, l — дифракционные индексы отражения; a, c — постоянные решетки.

Объемное распределение частиц исходных и измельченных порошков по размерам определяли методом лазерной дифракции в жидкости с использованием прибора Shimadzu Sald-7500 Nano. Микроструктуру горячепрессованных материалов и морфологию изломов анализировали с помощью РЭМ Tescan Vega 3SBH, микрорентгеноспектральный анализ элементного состава образцов осуществляли с помощью рентгеновского энергодисперсионного микроанализатора Aztec Energy Advanced (Oxford Instruments). Статистическую оценку размера зерен спеченных образцов проводили с помощью программного комплекса анализа изображений Thixomet Lite.

Твердость HV горячепрессованных образцов определяли методом индентирования алмазной пирамиды Виккерса с нагрузкой 10–15 Н с использованием усовершенствованного твердомера PMT-3 и твердомера ТП с нагрузкой 15–20 Н и рассчитывали по формуле:

$$HV = 1,854 \frac{P}{D^2}, \quad (3)$$

где P — нагрузка, Н; D — диагональ отпечатка, мкм.

Таблица 2. Концентрации компонентов в экспериментальных составах

Смесь	ZrB ₂			TaC			SiC		
	мол. %	мас. %	об. %	мол. %	мас. %	об. %	мол. %	мас. %	об. %
ZTS1	37,4	42,2	46,3	21,4	41,3	19,3	41,2	16,5	34,4
ZTS2	24,3	25,2	31,5	33,3	59,2	31,5	42,4	15,6	37,0
ZTS3	13,2	12,8	17,8	43,4	72,2	42,7	43,4	15,0	39,5

Критический коэффициент интенсивности напряжений K_{Ic} (трещиностойкость) определяли по длине радиальных трещин, образовавшихся при нагрузке на индентор 15–20 Н по формуле:

$$K_{Ic} = 0,0889 \sqrt{\frac{HV \cdot P}{4l}}, \quad (4)$$

где l — длина трещины от вершины отпечатка.

Предел прочности $\sigma_{изг}$ определяли методом трехточечного изгиба согласно ГОСТ 20019–74 [48] на испытательной машине Shimadzu AG-50kNXD.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате горячего прессования были получены высокоплотные образцы трех составов. РЭМ-снимки структуры материалов показаны на рис. 2, значения плотности и физико-механических характеристик сведены в табл. 3. В качестве параметра, характеризующего концентрацию компонентов, введено объемное соотношение содержания ZrB_2 и TaC, так как концентрация SiC во всех трех составах изменяется незначительно (в пределах 34,3–39,5 об. %). Для справки в табл. 3 приводятся литературные данные о физико-механических свойствах однофазного TaC, полученного свободным спеканием высокодисперсного порошка без активирующих добавок при 2300 °C [49] и TaC, полученного горячим прессованием при 2000 °C, давлении 40 МПа и выдержке 45 мин [50].

На снимках (см. рис. 2), сделанных в комбинированном режиме вторичных и обратно-рассеянных электронов, хорошо заметны три

фазы — ZrB_2 (серая фаза), TaC (светло-серая фаза) и SiC (темно-серая фаза), что подтверждено данными микрорентгеноспектрального анализа. Результаты усредненного элементного EDX-анализа по площади образцов представлены в табл. 4 (без учета легких элементов — бора и углерода). Соотношение элементов в смесях близко к заданному (см. табл. 2), но зафиксированы заметные примеси кислорода (до 2,6 мас. %) и титана (до 0,29 мас. %). Концентрация Ti коррелирует с концентрацией Zr, поскольку примесь титана содержалась в исходном порошке ZrB_2 .

Распределение зерен различных фаз в объеме равномерное, однако наблюдаются некоторые локальные отклонения. Например, на рис. 2, а в нижней части видны крупные (около 5 мкм в диаметре) двухфазные области ZrB_2 –TaC, что связано, вероятно, с формированием агломератов на стадии перемешивания. Однако это не привело к аномальному росту зерен, по-видимому, из-за относительно короткой изотермической выдержки (15 мин). По данным статистической обработки изображений в программе Thixomet Light, значения среднего размера частиц всех фаз во всех образцах близки и составляют 3,3–3,6 мкм. Хорошо видны поры, сосредоточенные в основном на межфазных границах вокруг зерен SiC (см. рис. 2, а). Происхождение этих пор, судя по острым краям и осколочной форме, связано с выкрашиванием при подготовке шлифов. Отметим, что наибольшим количеством пор осколочной формы характеризуется состав ZTS1, имеющий самую низкую трещиностойкость. Также присутствуют мелкие (менее 0,5 мкм) сферические поры, по-видимому — диффузионные, связанные с формированием твердых растворов (см. рис. 2, а).

Таблица 3. Плотность и физико-механические характеристики горячепрессованных образцов в системе ZrB_2 –TaC–SiC

Образец*	Объемное соотношение ZrB_2 /TaC	$\rho_{отн}$, %	$\sigma_{изг}$, МПа	HV, ГПа	K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}
ZTS1	2,4	98,8	292	20,3	4,3
ZTS2	1,0	96,8	441	20,1	4,6
ZTS3	0,4	98,7	417	17,0	5,3
T_{PS}	–	97,5	338	–	–
T_{HP}	–	97,8	–	15,7	4,1

* TPS — свободно спеченный TaC [49]; HP — горячепрессованный TaC [50].

Таблица 4. Элементный состав горячепрессованных образцов в системе ZrB_2 –TaC–SiC

Элемент	Концентрация X, мас. %		
	ZTS1	ZTS2	ZTS3
O	2,60	0,87	2,10
Si	16,15	16,09	13,79
Ti	0,29	0,18	0,09
Zr	32,88	18,30	8,95
Ta	48,08	64,56	75,08

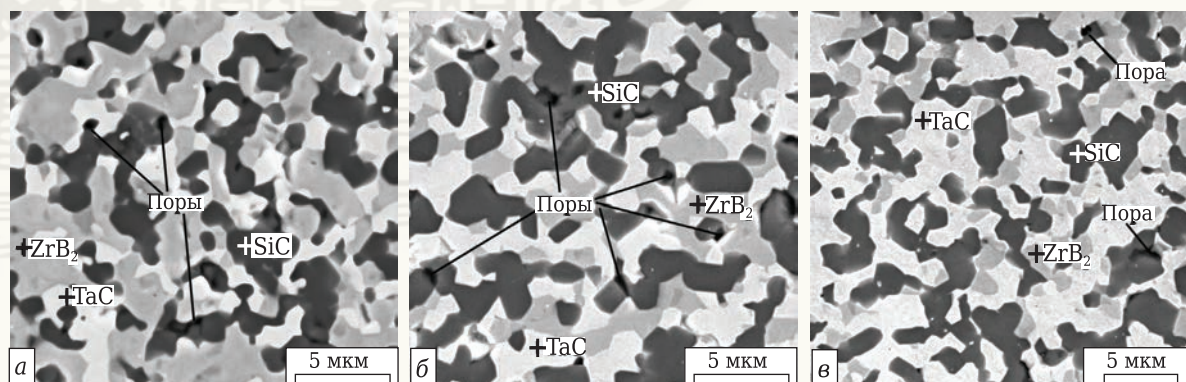


Рис. 2. Структура горячепрессованных материалов: а — ZTS1; б — ZTS2; в — ZTS3. Области точечного анализа помечены маркерами +

На рис. 3, а показан снимок трещины, образовавшейся в структуре образца ZTS3 при индентировании. Путь распространения трещины свидетельствует о смешанном транс- и интеркристаллитном механизме разрушения. На участке 1 трещина (в левой части) огибает зерно ZrB_2 , а затем проходит через него (либо по стыку двух зерен ZrB_2). На участке 2 трещина огибает зерно SiC , при этом отделив от него небольшой фрагмент. Характер поверхности излома после испытания образца ZTS3 на изгиб (рис. 3, б), свидетельствует о преобладании растрескивания по границам зерен, то есть интеркристаллитного разрушения. В отдельных областях (рис. 3, в) можно наблюдать характерный для транскристаллитного разрушения ступенчатый рельеф. Аналогичный характер разрушения наблюдался во всех трех составах.

Несмотря на то, что образцы всех трех составов имеют близкие $\rho_{отн}$ и характеризуются практически одинаковым размером зерен и их распределением в объеме, физико-механические свойства заметно отличаются (см. табл. 3 и рис. 4). Наилучшим сочетанием HV (20,1 ГПа), $\sigma_{изг}$ (441 МПа) и K_{Ic} (4,6 МПа·м^{1/2}) обладает состав ZTS2 (рис. 4, а). Состав ZTS3 демонстрирует самое высокое значение K_{Ic} (5,3 МПа·м^{1/2}), однако его $\sigma_{изг}$ и HV несколько ниже — 414 МПа и 17 ГПа соответственно. Самые

низкие $\sigma_{изг}$ (292 МПа) и K_{Ic} (4,3 МПа·м^{1/2}) имеет наиболее твердый (20,3 ГПа) образец состава ZTS1.

На рис. 4, б, в прослеживается определенная взаимосвязь концентрационного соотношения ZrB_2 и TaC с физико-механическими свойствами образцов. Монотонное возрастание HV с увеличением соотношения ZrB_2/TaC (см. рис. 4, б) связано с уменьшением концентрации наименее твердого компонента TaC , микротвердость которого составляет 17 ГПа (SiC — 31 ГПа, ZrB_2 — 27,5 ГПа). Более сложный характер зависимости $\sigma_{изг}$ с наличием максимума для образца состава ZTS2 (см. рис. 4, б) и монотонное снижение K_{Ic} (см. рис. 4, в), сопровождающие уменьшение концентрации TaC (и, соответственно, увеличение концентрации ZrB_2), вероятно, связано с образованием твердых растворов.

На рис. 5 показаны спектры рентгеновской дифракции материалов системы ZrB_2 – TaC – SiC . Положение дифракционных максимумов гексагонального ZrB_2 , кубического TaC и гексагонального 4H- SiC в исходных смесях совпадает с кристаллографическими стандартами PDF 000-34-0423, 000-35-0801 и 000-49-1428 соответственно. При измельчении смесей в атриторе происходит заметное уширение и снижение интенсивности пиков, связанное как с уменьшением областей когерентного рассеяния, так и с деформацией кристаллической

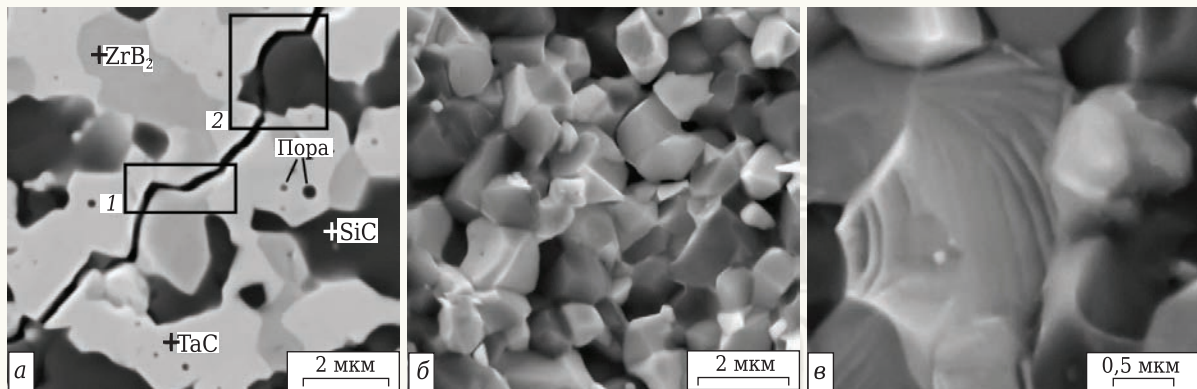


Рис. 3. Микроструктура образца ZTS3: а — распространение трещины; б — излом; в — фрагмент излома со следами транскристаллитного разрушения

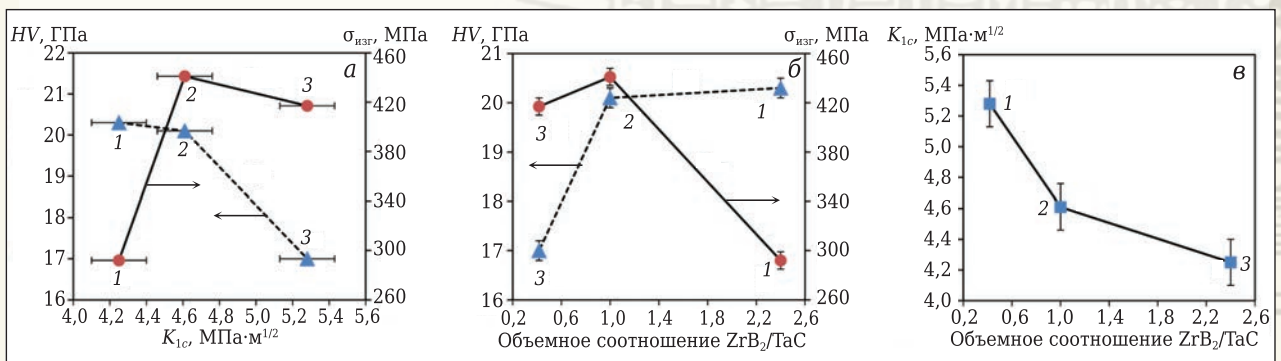


Рис. 4. Взаимосвязь HV , $\sigma_{изг}$ и K_{Ic} (а), концентрационные зависимости HV и $\sigma_{изг}$ (б) и K_{Ic} (в) материалов в системе ZrB_2 – TaC – SiC : 1 — состав ZTS1; 2 — состав ZTS2; 3 — состав ZTS3

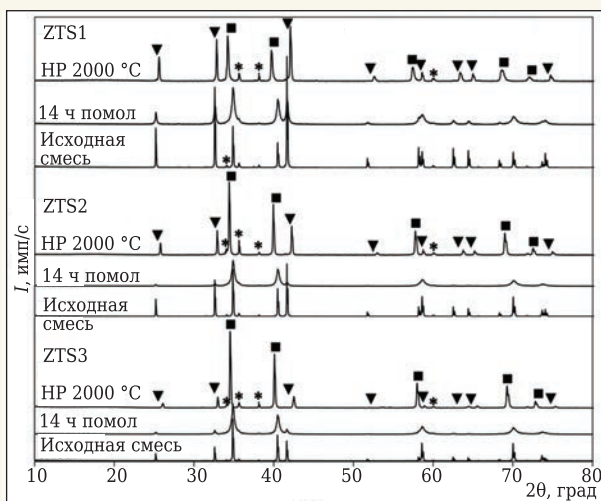


Рис. 5. Спектры рентгеновской дифракции материалов в системе $\text{ZrB}_2\text{-TaC-SiC}$: ▼ — ZrB_2 ; ■ — TaC; * — SiC

решетки фаз. Последующее заострение пиков горячепрессованного материала по сравнению с измельченной смесью связано со снижением дефектности решетки в результате диффузионных процессов при 2000 °C и ростом зерен (а следовательно, и областей когерентного рассеяния) спекаемого материала. В спектрах горячепрессованных составов наблюдается сдвиг положений дифракционных максимумов по оси 2θ , причем пики ZrB_2 смещаются в сторону увеличения угла 2θ , а пики TaC в сторону его уменьшения (рис. 6, а). Величина сдвига положения рефлексов TaC снижается в ряду ZTS1 → ZTS2 → ZTS3, а сдвиг рефлексов ZrB_2 — возрастает. При этом положение пиков SiC остается практически неизменным. Расщепление дублетов $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$ выражено слабо во всех горячепрессованных составах, однако на больших углах ($2\theta > 60^\circ$) заметно, что для линий TaC расщепление становится более выраженным в ряду ZTS1 → ZTS2 → ZTS3, а для линий ZrB_2 — менее выраженным (рис. 6, б). Это свидетельствует о флуктуации периодов идентичности кристаллической решетки твердых растворов — различной концентрации растворенного вещества в разных точках твердого раствора. Для твердого раствора на основе TaC неравновесность возрастает с увеличением концен-

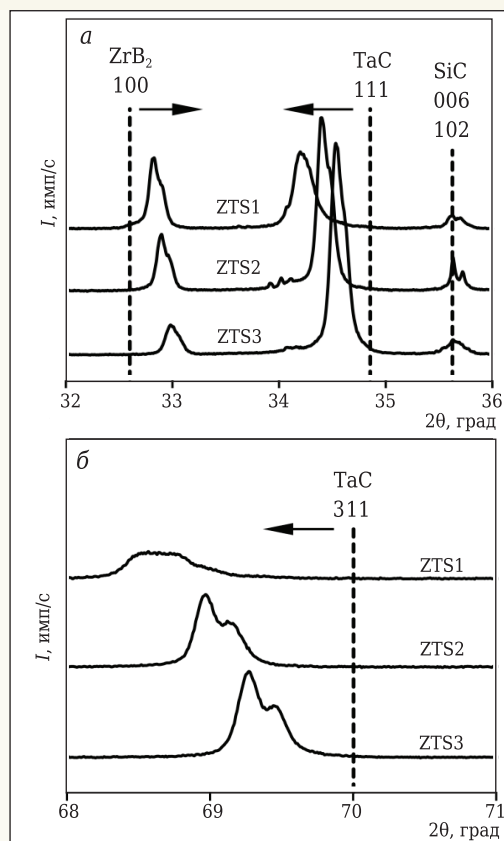


Рис. 6. Смещение рефлексов ZrB_2 и TaC в области средних углов (а) и больших углов (б)

трации ZrB_2 в образце, и аналогичным образом неравновесность твердого раствора на основе ZrB_2 возрастает с увеличением концентрации TaC. Неравновесность полученных твердых растворов в первую очередь связана с малой продолжительностью изотермической выдержки (15 мин). Этого времени недостаточно для завершения процесса выравнивания концентраций.

Расчет параметров элементарной ячейки по межплоскостным расстояниям TaC и ZrB_2 (рис. 7) показал, что их изменение в зависимости от объемного соотношения ZrB_2/TaC носит характер, близкий к линейному, что соответствует правилу Вегарда для твердых растворов. Максимальное

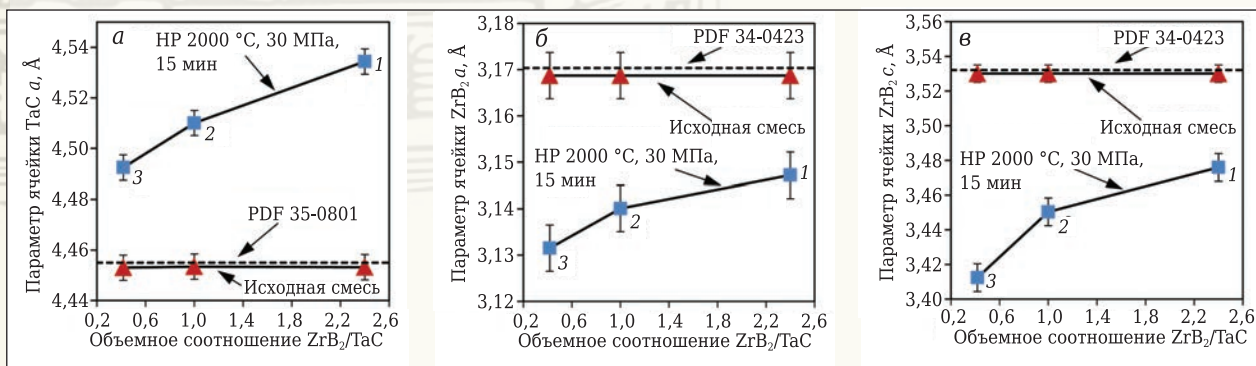


Рис. 7. Зависимость параметра ячейки a TaC (а) и параметров a и c ZrB_2 (б, в) от соотношения ZrB_2/TaC

возрастание параметра a элементарной ячейки кубического TaC соответствует наибольшей концентрации растворенного диборида циркония в кристаллической решетке карбида тантала (образец состава ZTS1). Аналогичная зависимость прослеживается для параметров a и c элементарной ячейки гексагонального ZrB_2 — их максимальное снижение наблюдается для образца состава ZTS3 с наибольшим содержанием TaC.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом горячего прессования при 2000 °C, давлении 30 МПа и времени выдержки 15 мин механически измельченных смесей (средний диаметр частиц 0,65 мкм) системы ZrB_2 –TaC–SiC получены образцы плотностью до 98,6 % от теоретической. Физико-механические свойства ($\sigma_{изг}$, HV и K_{Ic}) имеют выраженную концентрационную зависимость. Оптимальным сочетанием значений HV (20,1 ГПа), $\sigma_{изг}$ (441 МПа) и K_{Ic} (4,6 МПа·м^{1/2}) обладает образец состава ZTS2 с эквивалентным содержанием ZrB_2 и TaC 31,5 и 31,5 об. % соответственно и 37,0 об. % SiC. Наибольшим K_{Ic} (5,3 МПа·м^{1/2}) обладает образец состава ZTS3 (содержание, об. %: ZrB_2 17,8, TaC 42,7, SiC 39,5). Наименьшими $\sigma_{изг}$ (292 МПа) и K_{Ic} (4,3 МПа·м^{1/2}), но при этом максимальным HV (20,3 ГПа) обладает образ-

зец состава ZTS1 с максимальным содержанием ZrB_2 (содержание, об. %: ZrB_2 46,3, TaC 19,3, SiC 34,4). Все исследованные образцы демонстрируют смешанный транс- и интеркристаллитный характер разрушения с преобладанием последнего.

Характерное смещение дифракционных максимумов и изменение параметров элементарной ячейки двух фаз ZrB_2 и TaC после горячего прессования при 2000 °C свидетельствует об образовании твердых растворов как на основе TaC, так и на основе ZrB_2 . Параметры ячейки SiC при этом практически не изменяются. Вследствие короткого времени выдержки (15 мин) при 2000 °C твердые растворы находятся в неравновесном состоянии. Прослеживается взаимосвязь состава и физико-механических свойств материалов на основе системы ZrB_2 –TaC–SiC: образцы составов ZTS2 и ZTS3 с относительно низким содержанием твердого раствора на основе ZrB_2 обладают более высокими $\sigma_{изг}$ и K_{Ic} по сравнению с составом ZTS1, содержащим большее количество твердого раствора на основе ZrB_2 , вероятно, более хрупкого, чем твердый раствор на основе TaC.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 18-53-18014 Болг_а) с использованием оборудования инжинирингового центра СПбГТИ (ТУ).

Библиографический список

1. **Fahrenholtz, W. G.** Ultra-high temperature ceramics: materials for extreme environments / W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas // Scripta Mater. — 2017. — Vol. 129. — P. 94–99.
2. **Андреевский, Р. А.** Тугоплавкие соединения: новые подходы и результаты / Р. А. Андреевский // Успехи физических наук. — 2017. — Т. 187, № 3. — С. 296–310.
3. **Andrievski, R. A.** High-melting-point compounds: new approaches and new results / R. A. Andrievski // Physics-Uspokhi. — 2017. — Vol. 60, № 3. — P. 276.
4. **Simonenko, E. P.** Promising ultra-high-temperature ceramic materials for aerospace applications / E. P. Simonenko, D. V. Sevast'yanov, N. P. Simonenko [et al.] // Russian Journal of Inorganic Chemistry. — 2013. — Vol. 58, № 14. — P. 1669–1693.
5. **Talmy, I. G.** Synthesis, processing and properties of TaC–TaB₂–C ceramics / I. G. Talmy, J. A. Zaykoski, M. M. Opeka // J. Eur. Ceram. Soc. — 2010. — Vol. 30, № 11. — P. 2253–2263.
6. **Guo, S. Q.** Mechanical and physical behavior of spark plasma sintered ZrC–ZrB₂–SiC composites / S. Q. Guo, Y. Kagawa, T. Nishimura [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2008. — Vol. 28, № 6. — P. 1279–1285.
7. **Shabalin, I. L.** Physicomechanical properties of ultrahigh temperature heteromodule ceramics based on group 4 transition metal carbides / I. L. Shabalin, Y. Wang, A. V. Kryukin [et al.] // Advances in Applied Ceramics. — 2010. — Vol. 109, № 7. — P. 405–415.
8. **Medri, V.** Comparison of ZrB₂–ZrC–SiC composites fabricated by spark plasma sintering and hot pressing / V. Medri, F. Monteverde, A. Balbo [et al.] // Adv. Eng. Mater. — 2005. — Vol. 7, № 3. — P. 159–163.
9. **Popov, O.** Structure formation of TiB₂–TiC–B₄C–C hetero-module ceramics via reaction hot pressing / O. Popov, S. Chornobuk, V. Vishnyakov // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. — 2017. — Vol. 64. — P. 106–112.
10. **Sciti, D.** Processing, mechanical properties and oxidation behavior of TaC and HfC composites containing 15 vol. % TaSi₂ or MoSi₂ / D.

Sciti, L. Silvestroni, S. Guicciardi, D. Dalle Fabbrie, A. Bellosi // J. Mater. Res. — 2009. — Vol. 24, № 6. — С. 2056–2065.

10. **Ghaffari, S. A.** Spark plasma sintering of TaC–HfC UHTC via disilicides sintering aids / S. A. Ghaffari, M. A. Faghihi-Sani, F. Golestani-Fard, H. Mandal // J. Eur. Ceram. Soc. — 2013. — Vol. 33, № 8. — P. 1479–1484.

11. **Соколов, П. С.** Сверхвысокотемпературная керамика на основе ZrB_2 –SiC: получение и основные свойства / П. С. Соколов, А. В. Аракчеев, И. Л. Михальчик [и др.] // Новые огнеупоры. — 2017. — № 1. — С. 33–39.

Sokolov, P. S. Ultrahigh-temperature ceramic based on ZrB_2 –SiC: preparation and main properties / P. S. Sokolov, A. V. Arakcheev, I. L. Mikhailchik [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2017. — Vol. 58, № 1. — P. 46–52.

12. **Inoue, R.** Initial oxidation behaviors of ZrB_2 –SiC–ZrC ternary composites above 2000 °C / R. Inoue, Y. Arai, Y. Kubota, Y. Kogo, K. Goto // J. Alloys Compd. — 2018. — Vol. 731. — P. 310–317.

13. **Arai, Y.** In-situ observation of oxidation behavior in ZrB_2 –SiC–ZrC ternary composites up to 1500 °C using high-temperature observation system / Y. Arai, R. Inoue, H. Tanaka, Y. Kogo, K. Goto // J. Ceram. Soc. Jpn. — 2016. — Vol. 124, № 9. — P. 890–897.

14. **Kubota, Y.** Oxidation behavior of ZrB_2 –SiC–ZrC at 1700 °C / Y. Kubota, H. Tanaka, Y. Arai [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2017. — Vol. 37, № 4. — P. 1187–1194.

15. **Akin, I.** Mechanical and oxidation behavior of spark plasma sintered ZrB_2 –ZrC–SiC composites / I. Akin, G. Goller // J. Ceram. Soc. Jpn. — 2012. — Vol. 120, № 1400. — P. 143–149.

16. **Wang, Z.** The oxidation behaviors of a ZrB_2 –SiC–ZrC ceramic / Z. Wang, Z. Wu, G. Shi // Solid State Sciences. — 2011. — Vol. 13, № 3. — P. 534–538.

17. **Wu, Z.** Effect of surface oxidation on thermal shock resistance of the ZrB_2 –SiC–ZrC ceramic / Z. Wu, Z. Wang, G. Shi, J. Sheng // Composites Science and Technology. — 2011. — Vol. 71, № 12. — P. 1501–1506.

18. **Wu, H.** Fabrication and properties of 2D C/C–ZrB₂–ZrC–SiC composites by hybrid precursor infiltration and pyrolysis / *H. Wu, C. Xie, W. Zhang* [et al.] // *Advances in Applied Ceramics*. — 2013. — Vol. 112, № 6. — P. 366–373.
19. **Li, L.** Preparation and properties of 2D C/SiC–ZrB₂–TaC composites / *L. Li, Y. Wang, L. Cheng, L. Zhang* // *Ceram. Int.* — 2011. — Vol. 37, № 3. — P. 891–896.
20. **Ren, X.** Ultra-high temperature ceramic TaB₂–TaC–SiC coating for oxidation protection of SiC-coated carbon/carbon composites / *X. Ren, H. Li, Q. Fu, K. Li* // *Ceram. Int.* — 2014. — Vol. 40, № 7. — P. 9419–9425.
21. **Орданьян, С. С.** О строении систем SiC–B₄C–MeⁿB₂ и перспективах создания композиционных керамических материалов на их основе / *С. С. Орданьян, Д. Д. Несмелов, Д. П. Данилович, Ю. П. Удалов* // *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. — 2016. — № 4. — С. 41–50.
22. **Ordanyan, S. S.** Revisiting the Structure of SiC–B₄C–MeⁿB₂ systems and prospects for the development of composite ceramic materials based on them / *S. S. Ordanyan, D. D. Nesmelov, D. P. Danilovich, Yu. P. Udalov* // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. — 2017. — Vol. 58, № 5. — P. 545–551.
23. **Ordanyan, S. S.** Nonoxide high-melting point compounds as materials for extreme conditions / *S. S. Ordanyan, S. V. Vikhman, D. D. Nesmelov* [et al.] // *Advances in Science and Technology*. — 2014. — Vol. 89. — С. 47–56.
24. **Орданьян, С. С.** Взаимодействие в системе ZrC–ZrB₂ / *С. С. Орданьян, В. И. Унрод* // *Порошковая металлургия*. — 1975. — № 5 (149). — С. 61–64.
25. **Ordanyan, S. S.** Reactions in the system ZrC–ZrB₂ / *S. S. Ordanyan, V. I. Unrod* // *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. — 1975. — Vol. 14, № 5. — С. 393–395.
26. **Орданьян, С. С.** Взаимодействие в системе TaC–TaB₂ / *С. С. Орданьян, В. И. Унрод, В. С. Полищук, Н. М. Сторонкина* // *Порошковая металлургия*. — 1976. — № 9 (165). — С. 40–43.
27. **Ordanyan, S. S.** Reactions in the system TaC–TaB₂ / *S. S. Ordanyan, V. I. Unrod, V. S. Polishchuk, N. M. Storonkina* // *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. — 1976. — Vol. 15, № 9. — P. 692–695.
28. **Орданьян, С. С.** Взаимодействие в системе HfC–HfB₂ / *С. С. Орданьян, В. И. Унрод, А. Е. Луценко* // *Неорганические материалы*. — 1977. — Т. 13, № 3. — С. 546, 547.
29. **Орданьян, С. С.** О закономерностях взаимодействия в системах M^{IV}VC–M^{IV}VB₂ / *С. С. Орданьян* // *Неорганические материалы*. — 1980. — Т. 16, № 8. — С. 1407–1411.
30. **Cedillos-Barraza, O.** Investigating the highest melting temperature materials: a laser melting study of the TaC–HfC system / *O. Cedillos-Barraza, D. Manara, K. Boboridis* [et al.] // *Scientific reports*. — 2016. — Vol. 6. — Article 37962.
31. **Jackson, H. F.** Laser melting of spark plasma-sintered zirconium carbide: thermophysical properties of a generation IV very high-temperature reactor material / *H. F. Jackson, D. J. Daniel, W. J. Clegg* [et al.] // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. — 2010. — Vol. 7, № 3. — P. 316–326.
32. **Manara, D.** The ZrC–C eutectic structure and melting behaviour: a high-temperature radiance spectroscopy study / *D. Manara, H. F. Jackson, C. Perinetti-Casoni* [et al.] // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2013. — Vol. 33, № 7. — P. 1349–1361.
33. **Shabalin, I. L.** Carbon (Graphene/Graphite) / *I. L. Shabalin* // *Ultra-High Temperature Materials I*. — Springer, Dordrecht, 2014. — P. 7–235.
34. **Savvatimskiy, A. I.** Measurements of the melting point of graphite and the properties of liquid carbon (a review for 1963–2003) / *A. I. Savvatimskiy* // *Carbon*. — 2005. — Vol. 43, № 6. — P. 1115–1142.
35. **Zhang X.** Densification and mechanical properties of TaC-based ceramics / *X. Zhang, G. E. Hilmas, W. G. Fahrenholtz* // *Mater. Sci. Eng. A*. — 2009. — Vol. 501, № 1/2. — P. 37–43.
36. **Sorrell, C. C.** Mechanical properties of ZrC–ZrB₂ and ZrC–TiB₂ directionally solidified eutectics / *C. C. Sorrell, V. S. Stubican, R. C. Bradt* // *J. Am. Ceram. Soc.* — 1986. — Vol. 69, № 4. — P. 317–321.
37. **Sorrell, C. C.** Directional solidification of (Ti, Zr) carbide – (Ti, Zr) diboride eutectics / *C. C. Sorrell, H. R. Beratan, R. C. Bradt, V. S. Stubican* // *J. Am. Ceram. Soc.* — 1984. — Vol. 67, № 3. — P. 190–194.
38. **Bogomol, I.** The bending strength temperature dependence of the directionally solidified eutectic LaB₆–ZrB₂ composite / *I. Bogomol, T. Nishimura, Y. Nesterenko* [et al.] // *J. Alloys Compd.* — 2011. — Vol. 509, № 20. — P. 6123–6129.
39. **Castle, E.** Processing and properties of high-entropy ultra-high temperature carbides / *E. Castle, T. Csanádi, S. Grasso* [et al.] // *Scientific Reports*. — 2018. — Vol. 8, № 1. — Article 8609.
40. **Dusza, J.** Microstructure of (Hf–Ta–Zr–Nb) C high-entropy carbide at micro and nano/atomic level / *J. Dusza, P. Švec, V. Gorman* [et al.] // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2018. — Vol. 38, № 12. — P. 4303–4307.
41. **Simonenko, E. P.** Synthesis of highly dispersed super-refractory tantalum-zirconium carbide Ta₄ZrC₅ and tantalum-hafnium carbide Ta₄HfC₅ via sol-gel technology / *E. P. Simonenko, N. A. Ignatov, N. P. Simonenko* [et al.] // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. — 2011. — Vol. 56, № 11. — P. 1681–1687.
42. **Zeng, Y.** Ablation-resistant carbide Zr_{0.8}Ti_{0.2}C_{0.74}B_{0.26} for oxidizing environments up to 3,000 °C / *Y. Zeng, D. Wang, X. Xiong* [et al.] // *Nature Communications*. — 2017. — Vol. 8. — Article 15836.
43. **Hong, Q. J.** Prediction of the material with highest known melting point from ab initio molecular dynamics calculations / *Q. J. Hong, A. van de Walle* // *Phys. Rev. B. Condens. Mater.* — 2015. — Vol. 92, № 2. — P. 020104.
44. **Arblaster, J.** Solution to highest melting point challenge / *J. Arblaster* // *Analytical and bioanalytical chemistry*. — 2015. — Vol. 407, № 22. — Article 6589.
45. **Kau, C. M.** Ползучесть сплавов систем ZrC–ZrB₂ и TiC–TiB₂ при сжатии / *С. М. Кау, С. С. Орданьян, В. И. Унрод* // *Порошковая металлургия*. — 1981. — № 12 (228). — С. 70–75.
46. **Kats, S. M.** Compressive creep of alloys of the ZrC–ZrB₂ and TiC–TiB₂ systems / *S. M. Kats, S. S. Ordanyan, V. I. Unrod* // *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. — 1981. — Vol. 20, № 12. — С. 886–890.
47. **Smith, C. J.** Phase, hardness, and deformation slip behavior in mixed Hf₂Ta_{1-x}C / *C. J. Smith, X. X. Yu, Q. Guo* [et al.] // *Acta Mater.* — 2018. — Vol. 145. — P. 142–153.
48. **Wang, X. G.** Effect of solid solution formation on densification of hot-pressed ZrC ceramics with MC (M = V, Nb, and Ta) additions / *X. G. Wang, J. X. Liu, Y. M. Kan* [et al.] // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2012. — Vol. 32, № 8. — P. 1795–1802.
49. **Wang, Y.** Oxidation behavior of ZrB₂–SiC–TaC Ceramics / *Y. Wang, B. Ma, L. Li, L. An* // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2012. — Vol. 95, № 1. — P. 374–378.
50. **Demirskiy, D.** High-strength TiB₂–TaC ceramic composites prepared using reactive spark plasma consolidation / *D. Demirskiy, T. Nishimura, Y. Sakka, O. Vasylykiv* // *Ceram. Int.* — 2016. — Vol. 42, № 1. — P. 1298–1306.
51. **Данилович, Д. П.** Система SiC–TiC–TiB₂ как основа керамоматричных композиционных материалов / *Д. П. Данилович, В. И. Румянцев, С. С. Орданьян* // *Вопросы материаловедения*. — 2009. — № 4. — С. 42–47.
52. **ГОСТ 20019–74.** Сплавы твердые спеченные. Метод определения предела прочности при поперечном изгибе (с изменениями № 1, 2, 3). — Введ. 01.01.1976. — М.: Изд-во стандартов, 1986. — 49 с.
53. **Liu, J. X.** Pressureless sintering of tantalum carbide ceramics without additives / *J. X. Liu, Y. M. Kan, G. J. Zhang* // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2010. — Vol. 93, № 2. — P. 370–373.
54. **Rezaei, F.** Densification, microstructure and mechanical properties of hot pressed tantalum carbide / *F. Rezaei, M. G. Kakroudi, V. Shahedifar* [et al.] // *Ceram. Int.* — 2017. — Vol. 43, № 4. — P. 3489–3494. ■

Получено 13.08.18

© Д. Д. Несмелов, И. Д. Шабалин, А. С. Лысенков, С. С. Орданьян, 2018 г.