

К. х. н. П. С. Соколов (✉), А. В. Аракчеев, И. Л. Михальчик,  
к. т. н. Л. А. Плясункова, А. В. Ткачѳв, к. ф.-м. н. С. А. Анучин,  
к. ф.-м. н. М. Н. Кордо, к. ф.-м. н. А. В. Ланин, к. ф.-м. н. А. О. Забейайлов,  
к. т. н. И. Ю. Келина (✉), д. т. н. М. Ю. Русин

АО «ОНПП «Технология» им. А. Г. Ромашина», г. Обнинск  
Калужской обл., Россия

УДК 661.8...61+546.281'261]:66.091

## СВЕРХВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ $ZrB_2-SiC$ : ПОЛУЧЕНИЕ И ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА

Методом горячего прессования из коммерчески доступных порошков получена плотная керамика на основе  $ZrB_2-SiC$  с различными добавками ( $Si_3N_4$ ,  $TiSi_2$ ,  $ZrSi_2$ ,  $MoSi_2$ ). На макрообразцах измерены основные физико-механические показатели: предел прочности при статическом трехточечном изгибе при комнатной температуре 400–600 МПа, микротвердость по Виккерсу до 15 ГПа, критический коэффициент интенсивности напряжений до  $5,9 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ . Определены средний ТКЛР, тепло- и температуропроводность, стойкость к окислению в широком диапазоне температур. По совокупности характеристик полученная керамика находится на уровне показателей, описанных в литературе.

**Ключевые слова:** сверхвысокотемпературные керамические материалы (СВТКМ), керамика на основе  $ZrB_2-SiC$ , горячее прессование (ГП), диборид циркония, карбид кремния.

### ВВЕДЕНИЕ

В начале 1960-х гг. в СССР, а затем и в США были начаты системные и обширные исследования свойств тугоплавких ( $T_{пл} > 1600 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и сверхвысокотемпературных керамических материалов (СВТКМ,  $T_{пл} > 3000 \text{ }^\circ\text{C}$ ), таких как бориды, карбиды, нитриды, силициды, фосфиды и др. [1–3]. Кроме тугоплавкости, многие из этих соединений обладают другими уникальными показателями: высокой химической стойкостью в различных агрессивных средах, жаропрочностью и огнестойкостью. Исследовательские работы велись для поиска и отработки технологии перспективных материалов под задачи передовых отраслей промышленности: химической, атомной, космической, металлургической, микроэлектроники, а также для создания гиперзвуковых летательных аппаратов (ЛА). В СССР такого рода работы были сконцентрированы в Институте проблем материаловедения (Киев, Украина) и на ряде предприятий атомной промышленности. Производство порошков СВТКМ было налажено на Донецком заводе химических реактивов. После распада СССР работы по этим тематикам были свернуты, а затем практически целиком прекращены.

С начала 2000-х годов во всем мире наблюдается возрождение интереса к СВТКМ и их технологиям [3–5]. Исследования вышли на новый качествен-

ный уровень, используется новое аналитическое и синтетическое оборудование, появились широкие международные объединения ученых, создаются консорциумы организаций различных форм собственности, и, самое главное, снова появилась финансовая поддержка таких работ. За рубежом финансирование идет по линии крупнейших государственных научных фондов и правительственных агентств космической или военной тематики. И только в России работы в этой важнейшей области науки и техники ведутся в малых коллективах академических институтов в инициативном порядке за счет внутренних резервов или за счет финансирования по линии РФФИ [5–9].

В последнее время, по данным системы Google.Scholar, наблюдается взрывной рост числа исследовательских работ [3–5], посвященных тематике СВТКМ на основе  $ZrB_2$  и  $HfB_2$ : с десятка работ в год в начале 2000-х годов до нескольких сотен в настоящий момент. Это связано с двумя факторами: с активизацией работ в традиционных центрах, занимающихся поиском и изучением материалов для экстремальных применений (в Европе, Японии и США), и со значительным расширением географии исследований, появлением новых центров интереса в иных странах (Китай, Индия, Иран, Турция и пр.). В последние 2–3 года наблюдается явное смещение тематики публикуемых статей из чисто академической плоскости в практическую. Например, обсуждаются технологические вопросы эффективного формования «сырцов» (в том числе с применением аддитивных технологий), механической обработки керамики, сварки и прочих рациональных методов соединения СВТКМ.



П. С. Соколов  
E-mail: sokolov-petr@yandex.ru

И. Ю. Келина  
E-mail: kelina@technologiya.ru

Исследователей привлекают явные преимущества СВТКМ на основе  $ZrB_2$  и  $HfB_2$  по сравнению с традиционными тугоплавкими материалами: рабочие температуры выше  $1800\text{ }^\circ\text{C}$  и металлический характер связи, обуславливающий высокую электро- и теплопроводность, отличную термостойкость и жаропрочность, умеренное термическое расширение, высокую твердость, приемлемые трещиностойкость и износостойкость. В то же время есть несколько сдерживающих факторов, все еще препятствующих повсеместному распространению работ с СВТКМ. Прежде всего, это дефицитность и дороговизна исходного сырья<sup>\*1</sup>. Другой важный фактор — сложность аппаратной части, связанной с получением порошков и плотной керамики (массивные высокотемпературные вакуумные печи, установки горячего прессования и пр.), а также трудности с испытанием свойств керамики.

Ввиду технической сложности получения монолитной керамики из чистых порошков  $ZrB_2$  и  $HfB_2$  обычно в качестве добавки, снижающей температуру спекания, используют SiC [3]. Карбид кремния (в количестве 20–30 об. %) в составе СВТКМ выполняет несколько важных функций: является ингибитором роста зерна целевой фазы, увеличивает стойкость к окислению, прочность и теплопроводность. В качестве спекающих добавок используют также нитриды, карбиды и силициды переходных металлов [3, 4].

Ранее в сотрудничестве с ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша» была успешно получена методом электроимпульсного плазменного спекания (SPS) плотная керамика (относительная плотность 92–93 %) составов  $ZrB_2 - 20\text{ мас. \% SiC}$  и  $ZrB_2 - 5\text{ мас. \% Si}_3\text{N}_4$  [7] в форме таблеток диаметром до 20 мм. На этих таблетках методом индентирования были измерены микротвердость ( $H_V = 10 \div 18\text{ ГПа}$ ) и критический коэффициент ин-

\*1 Любые соединения бора, циркония и гафния относятся к стратегическому сырью, на которое распространяются экспортно-импортные ограничения. Согласно [10], в России в настоящий момент практически отсутствует собственное производство циркониевых огнеупоров.

тенсивности напряжений ( $K_{Ic} = 3,5 \div 5,9\text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ ) при нагрузке 2 кг. Небольшой размер таблеток, лимитированный рабочим объемом установки электроимпульсного спекания, не позволил измерить другие конструкционные свойства керамики. Поэтому в качестве следующего шага были проведены дальнейшие эксперименты на установке горячего прессования (ГП) с большим рабочим объемом.

В настоящей работе в качестве объекта исследования выбрана керамика состава  $ZrB_2 - 30\text{ об. \% SiC}$  с различными добавками ( $Si_3N_4$ ,  $TiSi_2$ ,  $ZrSi_2$ ,  $MoSi_2$ ), получены экспериментальные данные об основных теплофизических и прочностных свойствах этой керамики в широком диапазоне температур.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Исходные материалы

Использовали тонкодисперсные порошки  $ZrB_2$  и дисилицидов титана, циркония и молибдена отечественного производства квалификации ч. В качестве второго основного компонента керамики выбраны абразивные порошки SiC технической чистоты. Микроструктуру и состав порошков изучали методами рентгенофазового анализа (РФА), оптической и электронной микроскопии. Экспресс-анализ химического состава порошков  $ZrB_2$  проводили методом рентгеноспектрального микроанализа (полуколичественный РСМА). Содержание примесей в порошках карбида кремния определяли методом количественного химического анализа. Удельную поверхность  $S_{уд}$  порошков измеряли методом газовой фильтрации [11] на приборе ПСХ-9. Пикнометрическую плотность  $\rho_n$  порошков оценивали на гелиевом пикнометре «Ассурек II 1340». Распределение частиц по размерам получали методом лазерной дифракции на приборе «Fritsch Analysette 22 Microtec plus». Измерения проводили в дистиллированной воде с добавлением ПАВ ультразвуковой обработкой. Расчет распределения вели по теории Ми. Основные характеристики исходного сырья приведены в табл. 1.

Таблица 1. Основные характеристики исходных порошков

Материал	Поставщик, марка, ТУ или ГОСТ	$\rho_n$ , г/см <sup>3</sup>	Фазовый состав	Размер частиц, мкм	$S_{уд}$ , см <sup>2</sup> /г	Основные примеси, мас. %
$ZrB_2$	ООО «КТМ», ТУ 6-09-03-46-75	5,623	$ZrO_2$ до 3 мас. %	1–40; $d_{50} = 9,2$	2200	Al 0,11, Cu 0,17, Hf 1,0, O 3,0, C 5,0
$ZrB_2$	ООО «Экос-Урал», ТУ 6-09-03-46-75	5,820	$ZrO_2$ до 7 мас. %	1–40; $d_{50} = 9,4$	2800	Al 0,2, Cu 0,2, O 2,0, C 5,0
SiC	ООО «ЗАК», ККЗ, 64С, М5, ГОСТ 26327	—	$\alpha$ -SiC	2–18; $d_{50} = 7,2$	6675	C 0,27, Fe 0,09, O 0,65
SiC	АО «ВЗ», ККЗ, 64С, М5, ГОСТ 26327	—	$\alpha$ -SiC	1–13; $d_{50} = 4,8$	9898	C 0,04, Fe 0,2, O 0,5
$Si_3N_4$	ОАО «НЕОМАТ», ТУ 075-95 LR	—	$Si_3N_4$ аморф	0,05–0,10	$>20 \cdot 10^4$	Fe 0,1, Al 0,1, O 4,0
$TiSi_2$	ДЗХР (от 1988 г.), ТУ 6-09-03-370-74	3,973	Сл. $TiSi$ , Si	1–50	—	—
$MoSi_2$	ООО «ЕвроХимИнвест», ТУ 6-09-03-395-74	4,642	Сл. $Mo_5Si_3$	1–50	—	—
$ZrSi_2$	ООО «Экос-Урал», ТУ 6-09-03-15-75	6,027	$ZrO_2$ до 3 мас. %, сл. $ZrO$ , Si, $SiO_2$	1–50	—	—

\* ККЗ — карбид кремния зеленый; ЗАК — Запорожский абразивный комбинат; ВЗ — Волжский абразивный завод; ДЗХР — Донецкий завод химических реактивов; сл. — следы (<1 мас. %).

### Синтез

Исходные порошки были просеяны через латунное сито и отобраны рабочие фракции (<40 мкм для  $ZrB_2$ , <50 мкм для дисилицидов). Карбид кремния предварительно не просеивали. Затем проводили мокрое смешивание порошков в лабораторной планетарной мельнице с шарами и помольными стаканами из нитрида кремния в течение 24 ч при частоте вращения барабана 150 об/мин. Далее шихту извлекали из помольных стаканов, сушили и протирали через стальное сито с ячейкой 200 мкм. Все операции выполняли на воздухе. Полученные таким образом смеси помещали в установку ГП оригинальной конструкции с усилием до 10 т. Компактирование и одновременное спекание проводили в графитовых пресс-формах, смазанных нитридом бора. Давление прессования около 20 МПа, максимальная температура 1800–1900 °С, выдержка при максимальной температуре 30 мин.

Образцы № 1 и 2 были получены из порошка  $ZrB_2$  производства ООО «КТМ» ( $ZrO_2 < 3$  мас. %), остальные образцы — из  $ZrB_2$  производства ООО «Экос-Урал» ( $ZrO_2 \sim 7$  мас. %). В образце № 1 использованы волокна  $SiC_w$  (кубический  $\beta$ -SiC) [7]. Образцы № 3, 4, 5а и 6а были изготовлены из SiC Запорожского абразивного комбината, образцы № 5б и 6б — из SiC Волжского абразивного завода (см. табл. 1). Образец № 6а оказался неплотным, его синтез был остановлен при достижении температуры около 1700 °С без выдержки.

### Анализ и подготовка проб керамики

Фактическую плотность  $\rho_f$ , открытую пористость  $P$  и водопоглощение  $w$  измеряли методом гидростатического взвешивания с использованием дистиллированной воды при 20 °С. Теоретическую плотность  $\rho_t$  рассчитывали по смешиванию, принимая за плотность  $ZrB_2$ , SiC,  $Si_3N_4$ ,  $TiSi_2$ ,  $ZrSi_2$  и  $MoSi_2$  6,12, 3,21, 3,21, 4,02, 4,88 и 6,26 г/см<sup>3</sup> соответственно. Содержание примесей (главным образом  $ZrO_2$ ) в расчете  $\rho_t$  не учитывали. Относительную плотность рассчитывали из отношения  $\rho_f/\rho_t$ .

Для измерения предела прочности при статическом трехточечном изгибе  $\sigma_{изг}$  при разных температурах образцы разрезали на балки размерами 7,0×7,0×60,0 мм, а затем шлифовали до шероховатости  $Ra \sim 0,3$  мкм\*<sup>2</sup> алмазным инструментом. Фаски со всех балок снимали для минимизации эффекта концентрации напряжений. Испытания на изгиб проводили трехточечным методом согласно ГОСТ 24409 со скоростью нагружения 1,5 мм/мин и расстоянием между опорами 50 мм с использованием машин УММ-5, 9024 ДП 100/1500 и Р-0,5. Испытания при повы-

шенных температурах (1200 и 1400 °С) на воздухе проводили по схеме: образец помещали в нагретую печь, оставляли его на 10–15 мин для выравнивания температуры, а затем испытывали. Микротвердость измеряли при 20 °С методом Виккерса (нагрузка от 0,05 до 3 кг, время индентирования 10 с) на полированных поверхностях ( $Ra \sim 0,03$  мкм) с помощью твердомера «Struers DuraScan 50». Измерения проводили в трех точках при каждой нагрузке,  $K_{Ic}$  оценивали по методу Палмквиста через длину радиальных трещин, формирующихся около отпечатка алмазной пирамиды при нагрузке 3 кг. Фазовый состав керамики определяли на полированной поверхности с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-6 (Cu  $K_\alpha$ -излучение). Микроструктуру исследовали методами оптической и электронной микроскопии с приставкой РСМА.

Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) определяли на образцах размерами 4,0×4,0×50,0 мм на воздухе в диапазоне от 20 до 1100/1300 °С на dilatометре «Netzsch DIL 402С», предварительно откалиброванном с применением эталона из алюмооксидной керамики аналогичного размера. Измерения ТКЛР выполняли по ГОСТ 10978–2014; данные представляли как средний ТКЛР ( $\alpha_{20-t}$ ) в диапазоне от 20 °С до  $t$ . Теплопроводность  $\lambda$  рассчитывали как произведение  $\rho_f$ , теплоемкости  $c_p$  и температуропроводности  $a$ . При этом учитывали вклад термического расширения в изменение плотности. Методом лазерной вспышки  $a$  измеряли на образцах размерами 10×10×2,5 мм при температуре до 700/1100 °С на приборе «Netzsch LFA 457» на воздухе. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК)  $c_p$  измеряли на приборе «Netzsch DSC 204F1» от 20 до 700 °С в потоке азота с линейной экстраполяцией на высокие температуры. Стойкость к окислению образцов испытывали на приборе «Netzsch STA 449F1» в потоке азота технической чистоты при температуре до 1500 °С, а также в стационарной атмосфере муфельной печи сопотвращения в диапазоне 1300–1800 °С. Образцы СВТКМ нагревали со скоростью 10 °С/мин и выдерживали при максимальной температуре 30 мин, затем печь инерционно охлаждалась до комнатной температуры. Свойства полученной керамики приведены в табл. 2.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Исходные порошки

Согласно полученным результатам (см. табл. 1), у всех порошков измеренная  $\rho_n$  меньше, чем теоретическое значение. Для порошков  $ZrB_2$  это различие наиболее существенно (например,  $\rho_n = 5,62$  г/см<sup>3</sup> против  $\rho_t = 6,12$  г/см<sup>3</sup>), что может свидетельствовать о наличии в порошках менее плотных примесей, часто рентгеноаморфных.

\*<sup>2</sup> Шероховатость обработанной поверхности керамики измеряли на профилометре TR-200 по ГОСТ 2789.



Таблица 2. Основные свойства образцов спеченной керамики

Номер образца	Состав, об. %	$\rho_f$ , г/см <sup>3</sup>	$\rho_f/\rho_r$ , %	$P_r$ , %	w, %	$\sigma_{изг}$ , МПа	$H_v$ , ГПа	$K_{Ic}$ , МПа·м <sup>1/2</sup>	$\alpha_{20-1100}$ , 10 <sup>-6</sup> К <sup>-1</sup>	$\lambda$ , Вт/(м·К)
1	ZrB <sub>2</sub> -31SiC <sub>w</sub> -8Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	4,92	99,0	3,1	0,63	525	10,6	3,5	6,4	83,2
2	ZrB <sub>2</sub> -9Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	5,40	92,3	0,3	0,06	—	10,3	3,9	—	—
3	ZrB <sub>2</sub> -30SiC	5,13	98,0	0,32	0,06	635	14,6	5,4	6,2	90,2
4	ZrB <sub>2</sub> -29SiC-6TiSi <sub>2</sub>	5,09	98,8	0,28	0,03	400	13,0	5,8	—	—
5a	ZrB <sub>2</sub> -29SiC-5MoSi <sub>2</sub>	5,14	97,0	0,08	0,02	420	15,3	5,9	—	—
5б	ZrB <sub>2</sub> -29SiC-5MoSi <sub>2</sub>	5,08	96,0	0,32	0,06	535	14,5	4,8	6,3	53,8
6a	ZrB <sub>2</sub> -30SiC-5ZrSi <sub>2</sub>	4,49	86,5	11,93	2,65	320	7,3	5,1	—	—
6б	ZrB <sub>2</sub> -30SiC-5ZrSi <sub>2</sub>	5,03	97,0	0,29	0,05	590	14,3	5,5	—	—

Естественными примесями для боридов являются В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> и борные кислоты, а для силицидов переходных металлов — диоксид кремния. По совокупности с данными элементного анализа содержание В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> в порошках ZrB<sub>2</sub> находится на уровне от 3 до 6 мас. %\*<sup>3</sup>. Наличие примеси кислорода и довольно значительного количества углерода позволяет предположить, что порошки ZrB<sub>2</sub> получены путем угле- или боркарботермии (восстановлением оксидов).

Результаты РФА показали, что порошки ZrB<sub>2</sub> содержат ZrO<sub>2</sub> (бадделейт) в количестве от 3 до 7 мас. % (см. табл. 1). Каких-либо иных кристаллических примесей в порошках ZrB<sub>2</sub> обнаружено не было. Вычисленные параметры кристаллической решетки ZrB<sub>2</sub> обоих порошков в пределах погрешности ( $a = 3,167(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 3,529(1) \text{ \AA}$ ) хорошо совпадают с литературными данными ( $a = 3,168 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,530 \text{ \AA}$  [1–3]). По данным электронной микроскопии форма частиц исходных порошков ZrB<sub>2</sub> округлая, размер зерен 1–8 мкм. Частицы собраны в агломераты неопределенной формы размерами 10–40 мкм. Эти данные хорошо совпадают с результатами лазерной дифракции исходных порошков (см. табл. 1).

### Смеси после помола в планетарной мельнице

После помола порошковых смесей ZrB<sub>2</sub>-SiC в выбранных условиях средний размер частиц уменьшается от примерно 9 до около 4 мкм, а границы распределения частиц по размерам также смещаются в область меньших размеров (от 0,1 до 10 мкм). Каких-либо признаков формирования агрегатов частиц (>10 мкм) по результатам лазерной дифракции выявлено не было.

### Горячее прессование

Интенсивная усадка в условиях ГП обычно начиналась уже при 1300 °С и полностью завершилась при 1800 °С, что связано с образованием фаз пониженной вязкости в системе ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>. Следует отметить, что по данным [12–17]

\*<sup>3</sup> В ходе обработки под вакуумом на начальных стадиях ГП оксид бора частично испаряется. В настоящей работе его количественный остаток в керамике не оценивался.

усадка обычно начинается при 1400 °С. При температуре синтеза выше 1900 °С наблюдалось разложение дисилицидов, а выше 2000 °С в керамике ZrB<sub>2</sub>-SiC появлялись видимые неоднородности.

### Керамика после ГП

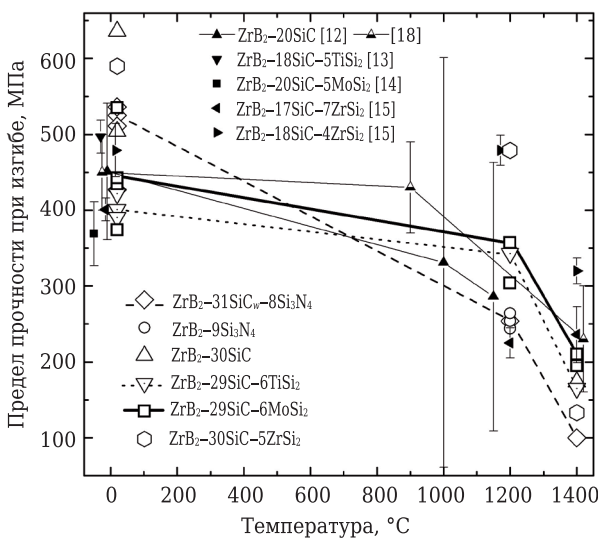
Согласно методу гидростатического взвешивания относительная плотность керамики составила 97–99 % (в зависимости от состава), в то же время открытая пористость — от 0,1 до 3,0 % (см. табл. 2). Минимальная пористость (< 0,1 %) была получена на образце с дисилицидом молибдена (№ 5a). Водопоглощение многих образцов на уровне сотых долей процента. Следует отметить, что в аналогичных условиях ГП (~1800 °С, ~ 20 МПа, выдержка 30 мин) порошок ZrB<sub>2</sub> производства «ЭкосУрал» без добавок спекается в монолит относительной плотностью не более 87 %. При этом образец покрыт сетью сквозных трещин, что делает невозможным испытание его свойств. Отдельные трещины в спеченной керамике наблюдались также в паре ZrB<sub>2</sub> («Экос-Урал») и SiC («ЗАК»), что связано с относительно большим содержанием примеси ZrO<sub>2</sub>.

Результаты оптической микроскопии показывают, что в матрице из ZrB<sub>2</sub> присутствуют изолированные зерна SiC. Размер зерен (неправильной формы) около 6,0 мкм для ZrB<sub>2</sub> и 4,8 мкм для SiC, т. е. существенного роста размера зерен основных фаз в ходе выбранного режима ГП не происходит. По данным электронной микроскопии практически во всех образцах видны зерна, идентифицированные как фаза ZrO<sub>2</sub> (с объемной долей до 4 %). В ходе приготовления шлифов выкрашивание идет преимущественно по зернам карбида кремния. Результаты РСМА показали, что в керамике присутствуют примеси Al, Ca, Fe и Cr (до 0,1 мас. %). По данным РФА все образцы керамики состоят из ZrB<sub>2</sub> (гекс.) и SiC (гекс. и куб.), в небольшом количестве наблюдается ZrO<sub>2</sub> (мон.). Присутствие каких-либо дополнительных фаз помимо исходного состава крайне маловероятно.

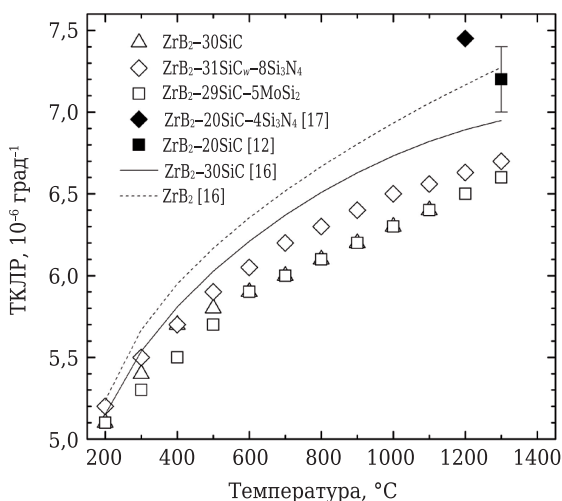
Ключевая характеристика композитной керамики на основе ZrB<sub>2</sub>-SiC — предел прочности при изгибе при комнатной и повышенных температурах; в настоящей работе он был измерен

при 20, 1200 и 1400 °С<sup>\*4</sup>. Резкое падение прочности при 1400 °С и наличие пластичности отдельных образцов объясняются размягчением аморфной фазы на границах зерен. Сохранить прочность при этих температурах можно, только уменьшив долю оксидных фаз в исходных порошках. Согласно [3, 18] стеклофаза явля-

<sup>\*4</sup> Температура 1400 °С для СВТКМ является своего рода «пограничной температурой». Выше 1400 °С происходят плавление кремния и существенное размягчение стеклофазы состава Zr-B-Si-O на границах зерен. Достижение высокой прочности при таких температурах технически возможно [3] и находится в настоящий момент на стадии изучения. Для применения в гиперзвуковых ЛА необходимо, чтобы СВТКМ имел предел прочности при изгибе не менее 200 МПа при температуре выше 1500 °С [3].



**Рис. 1.** Предел прочности при статическом изгибе образцов керамики на основе ZrB<sub>2</sub>-SiC с различными добавками: незалитые значки — данные авторов статьи (один значок — одно испытание); залитые значки — литературные данные (для удобства некоторые залитые значки при комнатной температуре сдвинуты влево)

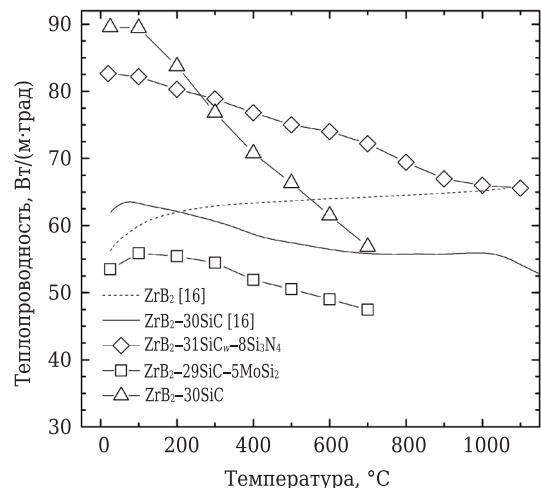


**Рис. 2.** Средний ТКЛР образцов керамики № 1, 3 и 5б (незалитые значки) в сравнении с литературными данными (залитые значки)

ется основным спекающим агентом в ходе ГП. Аналогичное поведение (падение прочности керамики > 1200 °С) наблюдали также зарубежные авторы ([12–18], рис. 1).

Данные по ТКЛР (рис. 2) хорошо согласуются с показателями, приведенными в работах [3, 12, 16, 17]. Так, величина ТКЛР мало чувствительна к изменению состава СВТКМ в пределах до 5 об. %. В пределах погрешности измерения температурный ход кривых термического расширения у образцов № 1, 3 и 5б совпадает. Полученные показатели близки к ТКЛР керамики на основе оксида алюминия ( $\alpha_{20-900} = 5 \cdot 10^{-6} \div 9 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup>), но в то же время они примерно в 2 раза меньше, чем у классических металлических жаропрочных сплавов, таких как Inconel 718 ( $\alpha_{20-600} = 14,9 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup>). У керамики на основе ZrB<sub>2</sub>-SiC при температуре выше 1300 °С рост ТКЛР фактически прекращается [3, 16].

Теплоемкость, измеренная на образцах № 1, 3 и 5б, резко возрастает от 0,45–0,47 до 0,68–0,73 Дж/(г·град) при 25 и 700 °С соответственно. Это в пределах 3 % погрешности метода совпадает с литературными данными для состава ZrB<sub>2</sub>-30 % SiC [16]. Температуропроводность в этой же группе образцов имеет существенный разброс значений в зависимости от использованного сырья. У образцов № 1 и 3 она резко снижается от 34–39 до 16–18 мм<sup>2</sup>/с при 25 и 700 °С соответственно, тогда как у образца с MoSi<sub>2</sub> (№ 5б) она уменьшается более плавно — от 22 до 13 мм<sup>2</sup>/с в том же температурном диапазоне. Температуропроводность при высоких температурах выходит на плато со значением около 15 мм<sup>2</sup>/с для состава ZrB<sub>2</sub>-30 % SiC [16]. У образца № 1 рассчитанная теплопроводность монотонно снижается от 83 до 65 Вт/(м·град) с ростом температуры от 20 до 1100 °С соответственно (рис. 3). Сравнивая температурную зависимость с данными, приведенными в работах [3, 16], следует отметить, что



**Рис. 3.** Зависимость теплопроводности образцов керамики на основе ZrB<sub>2</sub>-SiC с различными добавками (№ 1, 3, 5б) от температуры (незалитые значки) в сравнении с литературными данными (—, - - -)

величины, полученные в настоящей работе для состава с добавкой  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (№ 1), несколько выше ожидаемых. Относительно высокая теплопроводность образца № 1 объясняется, по-видимому, тремя факторами. Во-первых, его высокой относительной плотностью, во-вторых, относительно низкой примесью диоксида циркония, а также использованием в составе образца № 1 микроволокон карбида кремния. У образца № 5б теплопроводность несколько меньше, что связано с повышенным содержанием примеси  $\text{ZrO}_2$  в исходном сырье.

Микротвердость образца с добавкой  $\text{MoSi}_2$  (№ 5а) сравнима с микротвердостью твердого сплава ВК8 WC-8Co (рис. 4). У всех образцов керамики с добавками дисилицидов  $K_{Ic} > 4,8 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$  (даже у образца № 6а плотностью не более 86 %), что сравнимо с ранее полученными данными для керамики  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  [7], спеченной методом SPS. Значения  $K_{Ic}$ , полученные авторами настоящей статьи, существенно выше встречающихся в литературе величин для керамики  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ . Например, в публикациях [12, 18] указываются значения 4,3–4,6  $\text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ . Представленные в разных работах  $K_{Ic}$  весьма непросто сравнивать между собой

из-за существования нескольких независимых методов измерения и расчета трещиностойкости керамических материалов. Следует отметить, что размер зерен в керамике в 5–10 раз меньше, чем размер отпечатка индентора при нагрузке 1–3 кг, т. е. только испытания при повышенных нагрузках ( $\geq 9,8 \text{ Н}$ ) являются показательными.

В потоке азота технической чистоты полученные образцы СВТКМ имели прирост массы не более 0,3 мас. % до 1500 °С. При этом на кривой ДСК не было никаких особенностей, что свидетельствует об отсутствии фазовых переходов в образцах. Выдержка на воздухе до 1000 °С включительно не меняет внешнего вида образцов и их массы. В интервале от 1100 до 1300 °С на всех образцах наблюдается сплошная матовая пленка (состоящая из боросиликатного стекла); прирост массы не более 0,2 % ( $\sim 2 \text{ мг}/\text{см}^2$ ).

При 1400–1500 °С на образцах наблюдаются единичные неоднородности и вспучивания оксидной пленки. Прирост массы образцов № 1, 3, 4, 5а, 5б, 6б остается на уровне 0,2–0,3 %. При этом образец № 6а (с добавкой  $\text{ZrSi}_2$  и плотностью  $\sim 86 \%$ ) имеет существенно больший прирост массы — до 1 %. При 1600 °С прирост массы образца № 4 (с добавкой  $\text{TiSi}_2$ ) составил 2,6 %, у образца № 5а (с добавкой  $\text{MoSi}_2$ ) он увеличился до 0,5 %, у образца № 6а — до 1,6 %. Образцы № 4, 5а, 6а до и после окисления при 1700 °С показаны на рис. 5. Только у образца с добавкой  $\text{MoSi}_2$  сохраняется сплошность прозрачной оксидной пленки; у остальных образцов наблюдаются образование оксидной пленки белого цвета и ее отслоение. На поверхности образцов № 4 и 6а возникают локальные трещины и вздутия, что связано, видимо, с пониженной вязкостью образующихся фаз состава  $\text{Zr-Ti-Si-O-B}$ . Таким образом, добавки  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\text{TiSi}_2$  в количестве 5 об. % в состав СВТКМ существенно понижают стойкость к окислению при температуре выше 1700 °С. Добавка  $\text{MoSi}_2$ , напротив, улучшает стойкость к окислению по сравнению с базовым составом № 3 ( $\text{ZrB}_2 - 30 \%$  SiC). Полученный результат на качественном уровне совпадает с ранее полученными данными [3, 12–18].

При сравнении основных показателей ГП керамики со свойствами керамики, ранее полученной нами методом SPS [7], видно, что за счет увеличения относительной плотности от 92–93 до 97–99 % удалось существенно поднять микротвердость и  $K_{Ic}$ . Переход на более тонкий порошок SiC (с  $d_{50}$  от 7,2 до 4,8 мкм) позволил достичь лучших свойств при номинально том же составе. Дальнейшему улучшению показателей способствовали добавки  $\text{MoSi}_2$  и  $\text{ZrSi}_2$  в количестве 5 об. %. Использование тонкодисперсных порошков нитрида кремния как спекающего агента оказалось неоправданным — у керамики довольно низкие твердость и  $K_{Ic}$  (см. табл. 2).

Можно полагать, что улучшение химической и фазовой чистоты исходных порошков

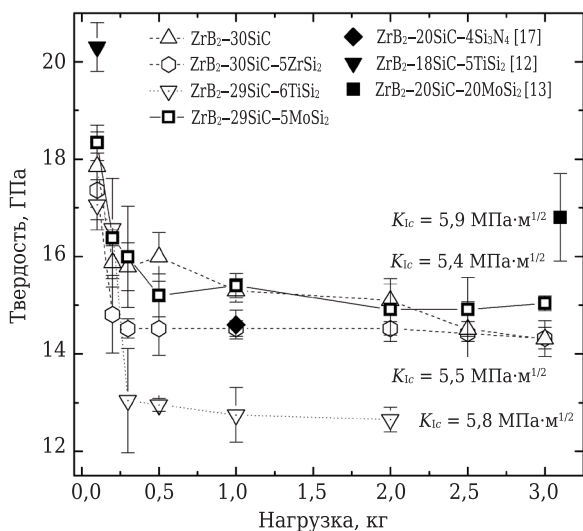


Рис. 4. Микротвердость по Виккерсу и  $K_{Ic}$  образцов керамики на основе  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  с различными добавками (№ 3, 6а, 4, 5а) в сравнении с литературными данными

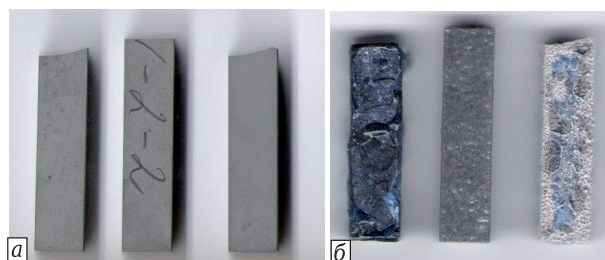


Рис. 5. Образцы керамики на основе  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  с добавками (слева направо)  $\text{TiSi}_2$  (№ 4),  $\text{MoSi}_2$  (№ 5а) и  $\text{ZrSi}_2$  (№ 6а) до (а) и после (б) окисления при 1700 °С с выдержкой при максимальной температуре 30 мин



ZrB<sub>2</sub> и SiC, дальнейшее уменьшение размера зерен SiC (до 1 мкм и менее) и оптимизация параметров ГП (для достижения  $\rho_f/\rho_r > 99,5\%$ ) позволят увеличить прочность керамики при умеренной и повышенной температурах.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Используя целиком отечественное сырье, можно получить плотную (> 97 %) керамику на основе ZrB<sub>2</sub>-SiC методом ГП. По совокупности свойств лучше всего себя показал состав ZrB<sub>2</sub> – 29 % и SiC – 5 % MoSi<sub>2</sub>. Эта керамика имеет высокие

твердость (~15 ГПа) и K<sub>1с</sub> (до 5,9 МПа·м<sup>1/2</sup>). При выдержке на воздухе при 1800 °С ее прирост массы составил менее 1 мас. % (<10 мг/см<sup>2</sup>). Однако с ростом температуры от комнатной до 1400 °С наблюдается резкое снижение прочности при трехточечном изгибе — от 500 до 200 МПа. Это происходит из-за присутствия в порошках ZrB<sub>2</sub> примесей (прежде всего кислорода).

\*\*\*

Авторы статьи выражают благодарность Р. А. Миронову, Т. А. Мишиной, Т. С. Фроловой, И. М. Рудыкину и Г. М. Багреевой за участие в работе.

## Библиографический список

1. Самсонов, Г. В. Бориды / Г. В. Самсонов, Т. И. Серебрякова, В. А. Неронов. — М. : Атомиздат, 1975. — 376 с.
2. Серебрякова, Т. И. Высокотемпературные бориды / Т. И. Серебрякова, В. А. Неронов, П. Д. Пешев. — М. : Металлургия, 1991. — 368 с.
3. Ultra-high temperature ceramics. Materials for extreme environment applications. Ed. by W. G. Fahrenholtz, E. J. Wuchina, W. E. Lee, Y. Zhou. — New Jersey : Wiley, 2014. — 441 с.
4. Sonber, J. K. Synthesis and consolidation of zirconium diboride: Review / J. K. Sonber, A. K. Suri // Adv. App. Ceram. — 2011. — Vol. 110, № 6. — С. 321–334.
5. 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.
6. Андриевский, Р. А. Наноструктурные дибориды титана, циркония и гафния: синтез, свойства, размерные эффекты и стабильность / Р. А. Андриевский // Успехи химии. — 2015. — Т. 84, № 5. — С. 540–554.
7. Чевыкалова, Л. А. Получение ультравысокотемпературного керамического материала на основе диборида циркония методом SPS / Л. А. Чевыкалова, И. Ю. Келина, И. Л. Михальчик [и др.] // Новые огнеупоры. — 2013. — № 11. — С. 31–38.
8. Chevykalova, L. A. Preparation of ultra-high temperature ceramic material based on zirconium boride by SPS method / L. A. Chevykalova, I. Yu. Kelina, I. L. Mikhal'chik [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2014. — Vol. 54, № 6. — P. 455–462.
9. Гращенко, Д. В. Особенности спекания тугоплавкой керамики на основе HfB<sub>2</sub> методом гибридного искрового плазменного спекания / Д. В. Гращенко, О. Ю. Сорокин, Ю. Е. Лебедева, М. Л. Ваганова // Журнал прикладной химии. — 2015. — Т. 88, № 3. — С. 379–386.
10. Grashchenkov, D. V. Specific features of sintering of HfB<sub>2</sub>-based refractory ceramic by hybrid spark plasma sintering / D. V. Grashchenkov, O. Yu. Sorokin, Yu. E. Lebedeva, M. L. Vaganova // Russian Journal of Applied Chemistry. — 2015. — Vol. 88, № 3. — P. 386–393.
11. Орданьян, С. С. Физико-химический базис создания новой керамики с участием борсодержащих тугоплавких соединений и практика его реализации / С. С. Орданьян, В. И. Румянцев, Д. Д. Несмелов, Д. В. Кораблев // Новые огнеупоры. — 2012. — № 3. — С. 153–156.

12. Ordan'yan, S. S. Physicochemical basis of creating new ceramics with participation of boron-containing refractory compounds and its practical implementation / S. S. Ordan'yan, V. I. Rumyantsev, D. D. Nesmelov, D. V. Korablev // Refractories and Industrial Ceramics. — 2012. — Vol. 53, № 2. — P. 108–111.
13. Соколов, В. А. Состояние производства и сырьевой базы цирконистых огнеупоров в России / В. А. Соколов // Новые огнеупоры. — 2013. — № 11. — С. 13–17.
14. Ходаков, Г. С. Метод измерения удельной поверхности высокодисперсных порошков по фильтрации газа / Г. С. Ходаков // Коллоидный журнал. — 1995. — Т. 57, № 2. — С. 280–282.
15. Justin, J. F. Ultra-high temperature ceramics: densification, properties and thermal stability / J. F. Justin, A. Jankowiak // Journal Aerospace Lab. — 2011. — № 3.
16. Gupta, N. Spark-plasma sintering of novel ZrB<sub>2</sub>-SiC-TiSi<sub>2</sub> composites with better mechanical properties / N. Gupta, A. Mukhopadhyay, K. Pavani, B. Basu // Mater. Sci. Eng. A. — 2012. — Vol. 534. — P. 111–118.
17. Guo, S.-Q. Mechanical properties of hot-pressed ZrB<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub>-SiC composite / S.-Q. Guo, T. Nishimura, T. Mizuguchi, Y. Kagawa // J. Europ. Ceram. Soc. — 2008. — Vol. 28. — P. 1891–1898.
18. Grigoriev, O. N. Mechanical properties of ZrB<sub>2</sub>-SiC (ZrSi<sub>2</sub>) ceramics / O. N. Grigoriev, B. A. Galanov, V. A. Kotenko [et al.] // J. Europ. Ceram. Soc. — 2010. — Vol. 30. — P. 2397–2405.
19. Zimmermann, J. W. Thermophysical properties of ZrB<sub>2</sub> and ZrB<sub>2</sub>-SiC ceramics / J. W. Zimmermann, G. E. Hilmas, W. G. Fahrenholtz [et al.] // J. Amer. Ceram. Soc. — 2008. — Vol. 91. — P. 1405–1411.
20. Monteverde, F. Advances in microstructure and mechanical properties of zirconium diboride based ceramics / F. Monteverde, S. Guicciardi, A. Bellosi // Mater. Sci. Eng. A. — 2003. — Vol. 346. — P. 310–319.
21. Loehman, R. Ultra high temperature ceramics for hypersonic applications : Sandia Report / R. Loehman, E. Corral, H. P. Dumm, P. Kotula, R. Tandon. — США, 2006. — 46 p. ■

Получено 22.09.16

© П. С. Соколов, А. В. Аракчеев, И. Л. Михальчик, Л. А. Плясункова, А. В. Ткачёв, С. А. Анучин, М. Н. Кордо, А. В. Ланин, А. О. Забежайлов, И. Ю. Келина, М. Ю. Русин, 2017 г.