

К. х. н. П. С. Соколов (✉), А. В. Аракчеев, И. Л. Михальчик, к. т. н. Л. А. Плясункова, И. Ф. Георгиу, Т. С. Фролова, Р. А. Миронов, к. ф.-м. н. А. В. Ланин, к. ф.-м. н. А. О. Забейжайлов, к. т. н. И. Ю. Келина (✉), д. т. н. М. Ю. Русин

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

УДК 661.881.2+546.281'261]:66.091

СВЕРХВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ HfB_2 – 30 % SiC : ПОЛУЧЕНИЕ И ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА

Методом горячего прессования из коммерчески доступных порошков получена плотная керамика HfB_2 – 30 об. % SiC . Измерены ее основные физико-механические свойства: предел прочности при изгибе при комнатной температуре составил 300–700 МПа, микротвердость по Виккерсу до 20 ГПа, критический коэффициент интенсивности напряжений — до 5,9 МПа·м^{1/2}. Измерены температурное расширение и стойкость к окислению в широком диапазоне температур.

Ключевые слова: сверхвысокотемпературная керамика (СВТК), керамика на основе HfB_2 – SiC , горячее прессование (ГП), диборид гафния, карбид кремния.

ВВЕДЕНИЕ

Разработка новых тугоплавких и жаростойких керамических композиционных материалов для авиакосмической промышленности является важной и актуальной задачей. Большую проблему представляет защита носовых частей и острых кромок крыльев гиперзвуковых летательных аппаратов (ГЛА). Традиционные авиационные материалы, такие как жаростойкие сплавы на основе титана и никеля, углерод-углеродные композиты и керамика на основе карбида кремния, работают только до 1650 °С и уже не в состоянии отвечать возросшим требованиям. Сверхвысокотемпературная керамика (СВТК) на основе диборидов циркония и гафния является перспективным классом конструкционных материалов [1]. Высокая температура плавления ZrB_2 и HfB_2 (>3000 °С) в совокупности с их фазовой стабильностью, высокой твердостью, способностью в ходе эксплуатации при экстремальных температурах образовывать барьерные оксидные покрытия делает их потенциальным кандидатом для длительной работы при температурах выше 1800 °С.

Ключевые свойства (модуль Юнга, микротвердость, ТКЛР, тепло- и электропроводность) керамики на основе ZrB_2 и HfB_2 в целом близки

[1–3]. В то же время у диборида гафния есть несколько важных преимуществ. Во-первых, кинетическая стойкость к окислению у HfB_2 примерно в 2–3 раза выше, чем у ZrB_2 . Во-вторых, температуры плавления HfB_2 и HfO_2 примерно на 130 °С выше, чем у ZrB_2 и ZrO_2 соответственно*. В-третьих, энергия ионизации и стойкость в вакууме у HfB_2 также выше, чем у ZrB_2 . И, наконец, принципиальное различие ядерных свойств — сечения захвата тепловых нейтронов у соединений гафния на 3 порядка выше, чем у соединений циркония.

К недостаткам материалов на основе соединений гафния можно отнести только его сравнительно малую распространенность и рассеянность в земной коре. Гафний не образует самостоятельных минералов и обычно сопутствует цирконию. В циркониевых рудах его содержание составляет порядка 2–4 % от доли циркония. Коммерчески доступные порошки HfB_2 очень дороги, в силу этого исследований свойств керамики на его основе относительно мало по сравнению с диборидом циркония**. Относительно высокая плотность HfB_2 (11,20 versus 6,12 г/см³ у ZrB_2), по мнению авторов [2], не является недостатком, так как, напротив,



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

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

*1 Данный факт приводит также к тому, что температура эвтектик HfB_2 – MoSi_2 , HfB_2 – SiC , HfB_2 – B_4C , HfB_2 – C , HfB_2 – HfC строго выше на 100–200 °С, чем в соответствующих парах с диборидом циркония.

**2 За последние пять лет было опубликовано не более 200 исследовательских работ, посвященных синтезу исходных порошков, спеканию и изучению свойств керамики на основе HfB_2 .

может оказаться полезной для выноса центра тяжести ГЛА вперед в некоторых аэродинамических схемах*³. В настоящей работе в качестве объекта исследования была выбрана керамика состава HfB_2 – 30 об. % SiC , полученная методом горячего прессования. Ниже представлены экспериментальные данные об основных свойствах в широком диапазоне температур.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные материалы

Использованы тонкодисперсные порошки борида гафния отечественного производства квалификации ч. В качестве второго компонента керамики брали абразивные порошки карбида кремния технической чистоты. Фазовый состав и микроструктуру исходных порошков HfB_2 изучали методами рентгенофазового анализа (РФА), оптической и электронной микроскопии. Экспресс-анализ химического состава порошков HfB_2 проводили рентгеноспектральным методом (полуколичественный РСМА) с помощью энергодисперсионной приставки Quantax Bruker. Содержание примесей в порошках карбида кремния определяли количественными химическими методами анализа.

Удельную поверхность $S_{уд}$ порошков измеряли методом газовой фильтрации на приборе ПСХ-9, пикнометрическую плотность ρ_n оценивали на гелиевом пикнометре «Ассурек II 1340», распределение частиц по размерам — методом лазерной дифракции на приборе «Fritsch Analysette 22 Microtec plus». Измерение проводили в дистиллированной воде с добавкой ПАВ и при обработке ультразвуком. Расчет распределения вели по теории Фраунгофера.

Синтез

Порошки HfB_2 были просеяны через латунное сито, отобраны рабочие фракции (<40 мкм). Для SiC предварительный просев не использовали. Затем порошки смешивали мокрым способом в лабораторной планетарной мельнице с шарами и помольными стаканами из нитрида кремния. Длительность перемешивания в изопропиловом спирте при 150 об/мин составляла 24 ч. Затем шихту извлекали из помольных стаканов, сушили и протирали через латунное сито с ячейкой 100 мкм. Все операции выполняли на воздухе. Образцы № 1 и 2 были получены из порошка HfB_2 от ООО КТМ, № 3 и 4 из HfB_2 от «Экос-Урал». В образцах № 1, 3 использовали SiC Запорожского абразивного комбината (ЗАК), № 2, 4 Волжского абразивного завода (ВАЗ).

Полученные смеси помещали в установку горячего прессования (ГП) оригинальной кон-

струкции. Компактирование и одновременное спекание проводили в графитовой пресс-форме с внутренним сечением 70×32 мм², смазанной нитридом бора. Максимальное давление прессования около 20 МПа, температура 1900–2000 °С. После ГП производили механическую обработку керамики алмазным инструментом (образцы № 1–3) или электроэрозионной проволочной резкой (№ 4).

Анализ и подготовка проб керамики

Фактическую плотность ρ_f , открытую пористость P , водопоглощение W измеряли методом гидростатического взвешивания с использованием дистиллированной воды при 20 °С; геометрический метод также использовали для подтверждения полученных результатов. Теоретическую плотность (для состава HfB_2 – 30 % SiC $\rho_t = 8,80$ г/см³) рассчитывали по правилу смесей, принимая плотность HfB_2 и SiC 11,20 и 3,21 г/см³ соответственно. Содержание примесей HfO_2 и B_2O_3 в расчете ρ_t не учитывали. Относительную плотность считали из отношения ρ_f/ρ_t .

Для измерения предела прочности при статическом четырехточечном изгибе $\sigma_{изг}$ при комнатной температуре керамику сначала резали на заготовки размерами $3,5 \times 4,5 \times 47,0$ мм. Затем заготовки шлифовали вдоль длинной стороны до шероховатости $Ra \sim 0,3$ мкм⁴ алмазным инструментом (100/80 мкм) и конечного размера балок $3,0 \times 4,0 \times 45,0$ мм. Фаски со всех балок снимали для минимизации эффекта концентрации напряжений. Испытания на $\sigma_{изг}$ проводили согласно ASTM C1161-13 с использованием машин «Walter+Bai AG LFM-50» и LFM-100. Скорость нагружения 1,5 мм/мин, расстояние между опорными элементами 40 мм, между верхними пуансонами 20 мм. Часть образцов была предварительно окислена при 1400 °С в течение 1 ч, а затем испытана при комнатной температуре. Всего были испытаны 40 образцов. Микротвердость HV 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 «EmcoTest DuraScan 50». Измерения проводили в трех точках при каждой нагрузке. Критический коэффициент интенсивности напряжений K_{Ic} оценивали методом индентирования по длине радиальных трещин (трещин Палмквиста), формирующихся около углов отпечатка алмазной пирамиды при нагрузке 3 кг в 16 точках.

Фазовый состав керамики определяли на полированной поверхности с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-6 ($\text{Cu } K_\alpha$ -излучение). Микроструктуру исследовали методами опти-

*³ Плотность HfB_2 близка к плотности молибдена (10,2 г/см³) и жаропрочных сплавов на его основе.

*⁴ Шероховатость обработанной поверхности керамики измеряли на профилометре TR-200 по ГОСТ 2789.

ческой и электронной микроскопии с приставкой РСМА на оптическом микроскопе AXIO Observer (Zeiss) и растровом микроскопе EVO 40 XVP (Zeiss). Для характеристики образцов изучали распределение зерен по размерам с помощью программного пакета ImageJ. Температурный коэффициент линейного расширения ТКЛР (α) измеряли по ГОСТ 10978–2014 на образцах размерами 4,0×4,0×50,0 мм на воздухе в диапазоне от 20 до 1100 °С на dilatометре «Netzsch DIL 402С», предварительно откалиброванном с использованием эталона из алюмооксидной керамики аналогичного размера. Данные представляли как средний ТКЛР в диапазоне от 20 °С до t . Стойкость к окислению образцов исследовали в стационарной атмосфере муфельной печи сопротивления в диапазоне 1000–1800 °С с использованием тиглей из Al₂O₃. Образец СВТК нагревали со скоростью 10 °С/мин и выдерживали при максимальной температуре 30 мин, затем печь инерционно охлаждалась до комнатной температуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходные порошки

Основные характеристики исходного сырья представлены в табл. 1. Согласно полученным результатам у порошков HfB₂ производства КТМ измеренная ρ_n меньше, чем теоретическое значение ($\rho_n = 6,906$ против $\rho_T = 11,20$ г/см³). Это может свидетельствовать о наличии в порошке

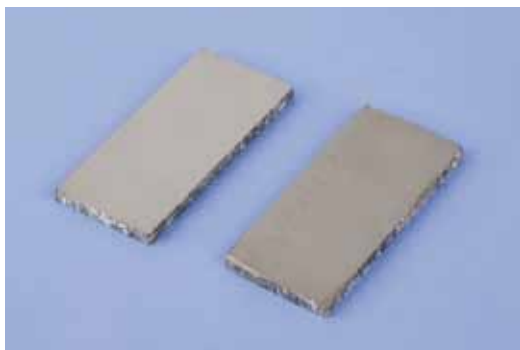


Рис. 1. Керамика HfB₂ – 30 % SiC после ГП и механической обработки: слева — после полировки; справа — после шлифовки

примесей оксида бора и борных кислот. По совокупности с данными элементного анализа можно оценить содержание В₂O₃ в порошках HfB₂ на уровне от 4 до 8 мас. %. Малое содержание примеси кислорода и углерода позволяет предположить, что исходные порошки HfB₂ были получены путем взаимодействия элементов или боротермией (восстановлением HfO₂ бором).

По данным РФА, порошки HfB₂ содержат HfO₂ (мон.) в количестве не более 1 мас. % (см. табл. 1). Каких-либо иных кристаллических примесей в порошках HfB₂ обнаружено не было. Вычисленные параметры кристаллической решетки HfB₂ обоих порошков в пределах погрешности ($a = 3,141(2)$ Å, $c = 3,474(2)$ Å) хорошо совпадают с литературными данными ($a = 3,139$ Å, $c = 3,473$ Å [1]). Электронная микроскопия показала, что форма частиц в порошках HfB₂ близка к сферической диаметром 1–4 мкм. Частицы собраны в агломераты неопределенной формы размерами 10–40 мкм. Эти данные хорошо совпадают с результатами лазерной дифракции. По совокупности характеристик (дисперсность, химическая и фазовая чистота) используемые нами порошки HfB₂ близки к порошкам, описанным в статьях [4–6]. Исходные порошки SiC технической чистоты*⁵ содержат допустимое количество кислорода и железа (см. табл. 1).

Ход ГП

Интенсивная усадка в условиях ГП обычно начиналась уже при 1300 °С и полностью завершилась при 1800 °С, что, видимо, связано с образованием фаз пониженной вязкости в системе HfO₂–SiO₂–В₂O₃. При выходе на высокую температуру фактическая плотность керамики не увеличивалась.

Керамика после ГП

Типичный вид керамики после ГП, шлифовки и полировки показан на рис. 1. Видно, что была успешно получена монолитная керамика без видимых трещин и включений. По данным гидростатического взвешивания, относительная

*⁵ Для ГП лучше использовать специальные марки высокодисперсных порошков SiC.

Таблица 1. Основные характеристики исходных порошков

Материал	Поставщик; марка; стандарт	ρ_n , г/см ³	Фазовый состав* ²	Размер частиц, мкм	$S_{уд}$, см ² /г (ПСХ-9)	Основные примеси, мас. %
HfB ₂	КТМ; ТУ 6-09-03-418–76	6,906* ¹	HfB ₂ , слаб. сл. HfO ₂	1–40, $d_{50} = 8,86$	1900 ($d = 2,80$)	Hf 83; В 11; Cu 0,7; O 5,3; C 1,0
	«Экос-Урал»; ТУ 6-09-03-418–76	10,914	HfB ₂ , слаб. сл. HfO ₂	1–40, $d_{50} = 9,40$	—	Hf 88; В 8,0; O 3,0; C 1,0
SiC	ЗАК; ККЗ, 64С, М5; ГОСТ 26327	—	α -SiC	2–18, $d_{50} = 7,21$	6675 ($d = 2,78$)	$C_{своб}$ 0,27; Fe 0,09; O 0,65
	ВАЗ; ККЗ, 64С, М5; ГОСТ 26327	—	α -SiC	1–13, $d_{50} = 4,97$	9898 ($d = 1,87$)	$C_{своб}$ 0,04; Fe 0,2; O 0,5

*¹ Может означать присутствие до 8 мас. % В₂O₃.

*² Слаб. сл. — слабые следы (< 1 мас. %).

Таблица 2. Основные свойства* спеченной керамики (ГП: 20 МПа, 1800–2000 °С, выдержка 30 мин, длительность 2 ч)

Образец	Состав, об. %	ρ_f , г/см ³	$\rho_f/\rho_{т.}$, %	P , %	W , %	$\sigma_{изг}$, МПа	$HV_{1,0}$, ГПа	K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}	$\alpha_{20-1100}$, 10 ⁻⁶ К ⁻¹
№ 1	HfB ₂ (КТМ) – 30SiC (ЗАК)	8,40	96,0	0,09	0,01	314–361	17,3±0,6	4,6±0,5	6,6
№ 2	HfB ₂ (КТМ) – 30SiC (БАЗ)	8,53	96,9	0,43	0,05	281–702	19,6±0,6	5,1±0,3	—
№ 3	HfB ₂ («ЭкосУрал») – 30SiC (ЗАК)	8,61	97,8	0,48	0,05	275–360	19,4±0,2	5,9±0,6	—
№ 4	HfB ₂ («ЭкосУрал») – 30SiC (БАЗ)	8,79	99,9	0,09	0,01	286–556	21,4±0,9	5,5±0,5	6,6

* $HV_{1,0}$ при нагрузке 1 кг (9,8 N); K_{Ic} при нагрузке 3 кг при 20 °С.

плотность керамики составила 97–99 % (табл. 2). Немного меньшее значение ρ_f у образцов № 1 и 2 можно объяснить присутствием в исходном порошке HfB₂ (КТМ) большей доли В₂О₃. Минимальная пористость менее 0,1 % была получена у образцов № 1 и 4 (измерена на брусках 70×32×4,5 мм); у образцов № 2 и 3 пористость (~0,4 %) измерена на балках размерами 3,0×4,0×45,0 мм. Водопоглощение всех образцов на уровне сотых долей процента.

Согласно результатам оптической микроскопии (рис. 2) в матрице HfB₂ керамики присутствуют изолированные зерна SiC. Средний размер зерен неправильной формы (4,6 ± 0,3) мкм для HfB₂ (КТМ), (4,8 ± 0,5) мкм для SiC (ЗАК), (4,5 ± 0,3) мкм для HfB₂ («ЭкосУрал») и (2,9 ± 0,3) мкм для SiC (БАЗ). Средняя площадь зерен 13 мкм² для HfB₂ (КТМ) и 14,3 мкм² для SiC (ЗАК), 12 мкм² для HfB₂ («ЭкосУрал») и 5,7 мкм² для SiC (БАЗ). Таким образом, существенного роста размера зерен в ходе выбранного режима ГП не происходит. У образца № 3 обнаружено формирование отдельных агрегатов из зерен SiC размерами 40–60 мкм. Скорее всего, агрегаты образуются на стадии высыхания растворителя после помолла. Возможно, УЗ-диспергирование, перемешивание в другом

растворителе и/или использование ПАВ, специальных технологий удаления растворителя из шихты (сублимационная сушка, использование роторного испарителя и пр.) позволят добиться более равномерного распределения частиц SiC в матрице HfB₂. Наличие большого количества агрегатов SiC в керамике может привести к ухудшению ее механических свойств [1].

По данным оптической микроскопии (до ×1000) присутствия каких-либо включений иных фаз, пор и трещин на шлифах обнаружено не было, что указывает на хорошее качество исходного сырья. Объемная доля SiC была оценена как 30–40 об. %, что соответствует исходному количеству. По результатам РФА все образцы имеют идентичный фазовый состав и состоят из HfB₂ (гекс.) и SiC (гекс. 6H с примесью ромб. 57R); в небольшом количестве наблюдается HfO₂ (смесь орторомб. и тетр. не более 1 мас. %). Присутствие иных фаз помимо исходного состава маловероятно. Доля SiC, исходя из РФА, около 11,0 мас. %, что соответствует исходному количеству.

ТКЛР (см. табл. 2) хорошо согласуется с данными, доступными в литературе [3]. В пределах погрешности измерения (~3 %) температурный ход кривых термического расширения образцов

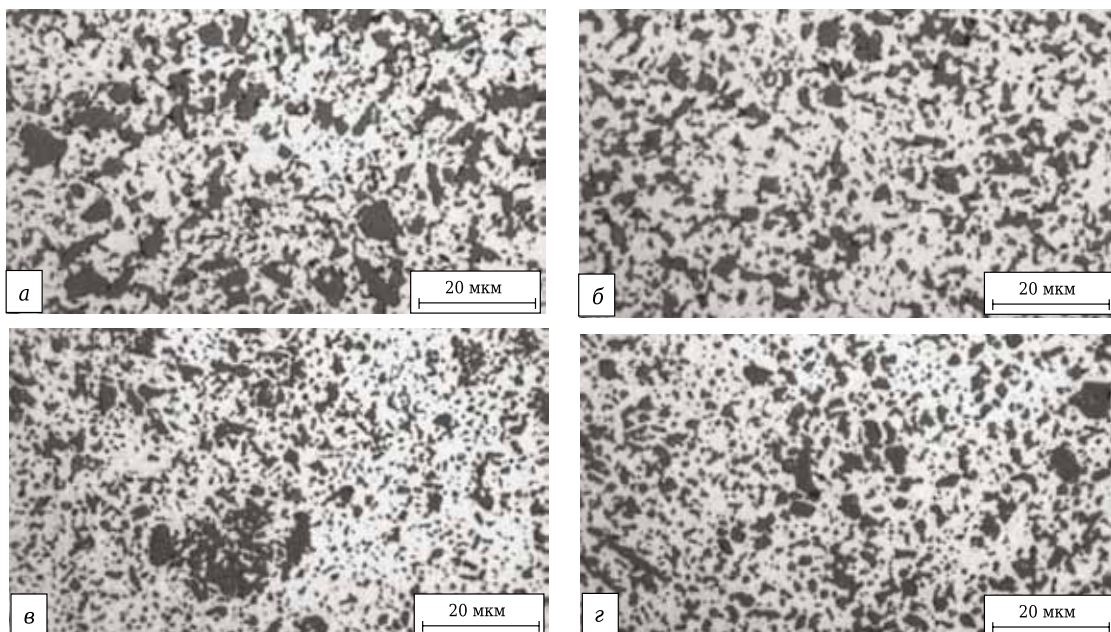


Рис. 2. Оптические фотографии (×1000) поверхности полированной керамики HfB₂ – 30 % SiC: а–г — соответственно образцы № 1–4; светлое — HfB₂, темное — SiC

№ 1 и 4 полностью совпадает. Средний ТКЛР резко возрастает от $5,2 \cdot 10^{-6}$ до $6,6 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹ в диапазоне от 20 до 200 °С и от 20 до 1100 °С соответственно. Это обуславливает уменьшение плотности керамики от 8,79 до 8,61 г/см³ при 20 и 1100 °С. Полученные величины весьма близки к ТКЛР керамики на основе ZrB₂ – 30 % SiC [3, 7].

Микротвердость всех образцов сравнима с твердостью сапфира (α-Al₂O₃). Из рис. 3 и табл. 2 видны две закономерности: повышение относительной плотности керамики и уменьшение размера зерен HfB₂ и SiC (при номинально том же составе) увеличивают микротвердость; такая же тенденция наблюдалась и ранее [12]. Микротвердость керамики HfB₂–SiC существенно (на 5–6 ГПа) выше, чем ранее измеренная у СВТК ZrB₂–SiC [7, 8]. Это можно объяснить высокой химической чистотой исходных порошков HfB₂. Полученная величина HV ~20 ГПа является типичной для горячепрессованной керамики HfB₂–SiC с размерами зерен, составляющими единицы микрометров (см. табл. 3 и рис. 3) [4–6, 9–14]. Вместе с тем в единичных работах по керамике HfB₂–SiC, по-

лученной методом электроимпульсного плазменного спекания (SPS), приводятся значения HV (26,0 ± 1,0) ГПа ($d_{HfB_2} \sim 2$ мкм, $d_{SiC} \sim 1$ мкм) [13] и даже (27,0 ± 0,6) ГПа ($d_{HfB_2} \sim 6,2$ мкм, $d_{SiC} \sim 1$ мкм) [9], однако эти значения HV могут быть существенно завышенными из-за значительных термических напряжений, характерных для керамики, закаленной методом SPS. Следует отметить, что размер зерен в нашей керамике примерно в 2 раза больше, чем в указанной в табл. 3 [4–6, 9–14]. Таким образом, у нас остается еще существенный задел для дальнейшего увеличения микротвердости.

У всех образцов керамики $K_{Ic} > 4,6$ МПа·м^{1/2}, что сравнимо с трещиностойкостью керамики на основе ZrB₂–SiC, спеченной методами ГП и SPS [7, 8]. В то же время наши данные K_{Ic} существенно превышают ряд значений, встречающихся в литературе по керамике HfB₂–SiC (см. табл. 3). Дальнейшее увеличение микротвердости и K_{Ic} возможно при существенном уменьшении размера зерна HfB₂ и SiC до 1 мкм (и менее) или путем введения добавки, например В₄С [5] (что, возможно, ухудшит стойкость к окислению и уменьшит теплопроводность).

Фрактографический анализ

Ключевая конструкционная характеристика композиционной керамики на основе HfB₂–SiC — это статический предел прочности при изгибе $\sigma_{изг}$. У образцов после механической обработки $\sigma_{изг}$ составил 300–500 МПа при 20 °С (см. табл. 2). При этом верхняя граница прочности образцов № 2 и 4 с мелким SiC (ВАЗ) выше, чем у образцов № 1 и 3 с относительно крупным SiC (ЗАК). Образцы обычно разрушались на 2–3 куска. При этом зависимости прочности от анизотропии образцов (вдоль и перпендикулярно оси приложения давления в ходе ГП) не наблюдались. Типичное значение $\sigma_{изг}$ горячепрессованной СВТК HfB₂–SiC 500–700 МПа (см. табл. 3) [5–6, 9–14]. Однако в работе [11] приводится значение $\sigma_{изг}$ до 1 ГПа.

Согласно результатам фрактографического анализа (табл. 4) причина большого разброса значений прочности заключается в наличии крупных дефектов, содержащих молибден размерами до 150 мкм в приповерхностном объеме керамики. Дефект обычно находится на рассто-

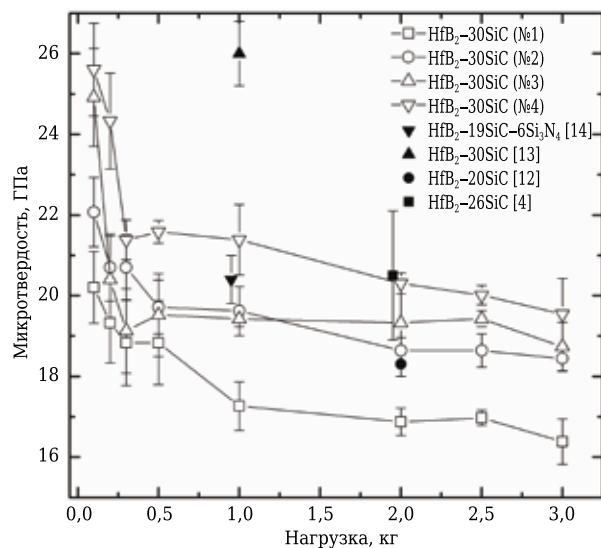


Рис. 3. Микротвердость по Виккерсу образцов № 1–4: незалитые значки — данные авторов статьи (один значок — 3 испытания); залитые значки — литературные данные. Для удобства данные для каждого образца соединены ломаной линией

Таблица 3. Сравнение характеристик горячепрессованной керамики по данным авторов и литературным данным

Состав, об. %	d_{HfB_2} , мкм	d_{SiC} , мкм	$\rho_{отн}$, %	$\sigma_{изг}$, МПа	HV, ГПа	K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}	Ссылка
HfB ₂ –30SiC	4,5	2,9	99,9	300–700	21,4 ± 0,9	5,5 ± 0,5	По данным авторов, № 4
HfB ₂ –26SiC	5,0	3,0	99,8	692 ± 58	18,3 ± 0,3	5,23 ± 0,1	[12]
HfB ₂ –20SiC	2,5	2,0	98,6	526 ± 86	19,5 ± 0,8	3,95 ± 0,4	[6]
HfB ₂ –20SiC	2,0	~1	—	993 ± 90	20,2 ± 0,1	6,29 ± 0,65	[11]
HfB ₂ –20SiC–2B ₄ C	3,5	~2	99,6	771 ± 30	21,6 ± 0,8	7,06 ± 0,4	[5]
HfB ₂ –20SiC–5WC	1,5	1,5	99	544 ± 135	22,3 ± 1,5	3,76 ± 0,7	[6]
HfB ₂ –19SiC–6Si ₃ N ₄	~2	~1	95,5	560 ± 100	20,4 ± 0,6	4,3 ± 0,1	[14]
HfB ₂ –20SiC–2TaSi ₂	~2	~1	—	665 ± 75	—	3,6 ± 0,5	[10]
HfB ₂ –30SiC (SPS)	~2	~1	>99	590 ± 50	26,0 ± 1,0	3,9 ± 0,1	[13]
HfB ₂ –20SiC (SPS)	6,2	~1	>99	620 ± 50	27,0 ± 0,6	5,0 ± 0,4	[9]

Таблица 4. Результаты фрактографического анализа ключевых образцов СВТК HfB₂-SiC*

Образец	$\sigma_{изг}$, МПа	Вид дефекта, инициирующего разрушение	Расположение дефекта	Расстояние до фаски, мкм	Размер дефекта, мкм	Примечание
№ 1	329	Включение Мо	У поверхности	У фаски	70×70	Без окисления
№ 2	281	Включение Мо, Fe, O	» »	1500	50×60	» »
№ 2	500	Включение Zr, Ca, O	» »	850	30×40	» »
№ 4	275	Включение Мо, Fe, S, O, Cl	» »	1300	90×90	» »
№ 4	499	Включение Al, O	» »	1100	30×40	» »
№ 4	302	Включение Мо, Fe, Cr, O, C	В объеме, 250 мкм от грани	1700	150×200	» »
№ 1	342	Включение Мо, S	В объеме, 400 мкм от грани	1200	120×150	C окислением
№ 2	624	Включение Zr	В объеме, 450 мкм от грани	1400	50×70	» »
№ 3	338	Область с наличием S	В объеме, 360 мкм от грани	1700	90×100	» »
№ 4	697	Включение Zr	В объеме, 270 мкм от грани	1200	50×60	» »
№ 4	790	Включение Zr	В объеме, 290 мкм от грани	1200	40×40	» »

* Состав примесей согласно РСМА. Характеристические линии Hf и Si близки. Определение легких элементов (от бора до кислорода) затруднено.

янии около 20 мкм от поверхности. При этом в областях вокруг дефектов согласно РСМА часто встречаются натрий и калий. Другой тип дефекта — трещины, идущие от поверхности внутрь образца на глубину 20–100 мкм. Следует отметить, что присутствие меди и цинка (основных компонентов латуни — материала протирочного сита) в дефектах керамики не наблюдалось.

По данным Т. И. Серебряковой [15], в диборидах циркония и гафния, полученных боротермическим способом, типичными примесями являются Al, Ni и Fe (до 0,28 мас. %), C (до 0,25 мас. %), Ti (до 0,13 мас. %), Mg (до 0,15 мас. %) и S (до 0,03 мас. %). По данным Г. Г. Гнесина [16], в карбиде кремния технической чистоты могут содержаться примеси сложного состава в форме микроскопических включений. Большинство включений представляют собой силициды и карбиды железа, а также более сложные системы (Si-Fe-Mn-Ni; Al-Si-Ca и др.). Брутто-содержание Fe, Al на уровне десятых долей процента, Mg, Ti, Ca, Zr, Ni, Cr — на уровне сотых долей процента. Металлические примеси вносятся в SiC из исходного сырья: кремнезема, углеродистой золы и поваренной соли [16], а также от помольных тел, применяемых для дробления порошков. Таким образом, примесь молибдена является нетипичной для компонентов СВТК. Возможно, это случайная (непреднамеренная) примесь. Следует отметить, что есть ряд работ, в которых добавки элементного молибдена [17] и его соединений (например, MoSi₂) [1] целенаправленно вводят в СВТК для улучшения ее свойств (прочности, твердости, K_{1с} и пр.). Кроме того, сплавы на основе молибдена рекомендуют использовать как специальные припои для соединения СВТК [18].

При проведении предварительного окисления образцов и последующего их испытания при комнатной температуре (табл. 4) $\sigma_{изг}$ возрос (338–842 МПа). Предел прочности при изгибе

образца № 4 при 20 °С после предварительного окисления при 1400 °С (60 мин) и при других температурах (30 мин) приведен ниже:

T, °С.....	Без	1400	1500	1600	1700	1800
$\sigma_{изг}$, МПа....	286–556	603–790	690	459	206	235

В этом случае дефекты, инициирующие разрушение, находятся исключительно в объеме керамики (см. табл. 4). Испытуемые образцы разрушались уже на 5–9 кусков. Положительный эффект термообработки неоднократно отмечался ранее для ряда тугоплавких систем: TiN-TiB₂ [19], ZrB₂-SiC и HfB₂-SiC [9, 20]. В ходе отжига на воздухе происходит образование сплошной оксидной пленки, которая залечивает микротрещины на поверхности керамики. Кроме того, термообработка частично снимает микронапряжения. Таким образом, собственная прочность керамики (без крупных случайных дефектов и дефектов, введенных при шлифовании) довольно велика.

Можно полагать, что улучшение химической и фазовой чистоты исходных порошков HfB₂ и SiC, дальнейшее снижение размера зерен SiC (возможно, переход на марки М3 и М1) и оптимизация технологии приготовления шихты и параметров ГП позволят увеличить прочность керамики. Для избавления от самых крупных включений (дефектов) керамики можно рекомендовать следующие шаги: вести предварительный просев карбида кремния; использовать для помола шары из карбида вольфрама размерами менее 5 мм; использовать сита с меньшим размером ячейки для просева после помола; снизить температуру ГП до 1800–1900 °С с увеличением выдержки при этой температуре.

Стойкость к окислению

Выдержка на воздухе до 1000 °С включительно не меняет внешнего вида образцов и их массы.

В интервале от 1100 до 1300 °С на образцах образуется темное матовое покрытие. Взаимодействия (прилипания) образцов $\text{HfB}_2 - 30\% \text{ SiC}$ с керамикой на основе Al_2O_3 и SiC при совместном обжиге на воздухе не наблюдалось в интервале температур до 1300 °С включительно.

При выдержке на воздухе 1 ч в муфельной печи при 1400 °С прирост массы СВТК составил $(0,099 \pm 0,007)$ мас. % $(0,75 \pm 0,09 \text{ мг/см}^2)^{*6}$; по данным электронной микроскопии, толщина образующегося сплошного однородного стеклообразного оксидного слоя 3–4 мкм^{*7}. Полученная пленка выступает барьером для дальнейшего окисления, при повторном окислении в тех же условиях изменения массы зафиксировано не было. Толщина слоя «обедненного SiC» не более 15 мкм. Ниже, на 20 мкм вглубь, располагается неокисленная керамика (кроме случая наличия трещин на поверхности). При 1500–1600 °С (выдержка 30 мин) на образцах наблюдаются единичные неоднородности и вспучивания оксидной пленки, прирост массы 0,18–0,26 %, или 1,5–1,9 мг/см². При 1500 °С под стеклообразным слоем уже появляется прослойка из оксида гафния (рис. 4, а) толщиной 1–2 мкм. При 1600 °С толщина стеклообразного слоя 5–6 мкм, а слоя из HfO_2 6–7 мкм (рис. 4, б). При 1700 °С прирост массы составляет 0,37 % ($\sim 2,6 \text{ мг/см}^2$), а толщи-

на слоя из HfO_2 возрастает до 25–27 мкм (рис. 4, в). При 1800 °С прирост массы составляет 0,44 % ($\sim 3,2 \text{ мг/см}^2$), оксидный слой приобретает сложную структуру с многочисленными пузырьками, микротрещинами, отслоениями и включениями оксида гафния. Суммарная толщина рыхлого оксидного слоя достигает 30 мкм (рис. 4, г). Зерна оксида гафния размерами до 5–7 мкм ориентированы в колонны. В полостях между колоннами находится стеклообразный расплав. Толщину слоя «обедненного SiC» (между неокисленным объемом керамики и слоем HfO_2) оценить довольно сложно. В любом случае его толщина не более 20 мкм при 1500–1600 °С и 30–40 мкм при 1700–1800 °С. Окисленные образцы (при ≥ 1600 °С) приобретают серый цвет более светлого оттенка с повышением температуры.

Наблюдаемая картина на качественном уровне и полученные количественные величины хорошо совпадают с ранее описанными в литературе. Например, в диссертации [21] приводится прирост массы 0,14 % у $\text{HfB}_2 - 30\% \text{ SiC}$ после выдержки при 1400 °С, в статье [9] у керамики $\text{HfB}_2 - 20\% \text{ SiC}$ после окисления при 1400 °С в течение 1 ч $(0,60 \pm 0,03) \text{ мг/см}^2$, а в статье [10] после окисления при 1450 °С $0,79 \text{ мг/см}^2$. В статье [12] после окисления при 1500 °С в течение 30 мин керамики $\text{HfB}_2 - 26\% \text{ SiC}$ ($\rho_{\text{ф}} = 9,12 \text{ г/см}^3$) толщина оксидной пленки около 3 мкм (толщина слоя «обедненного SiC» ~ 10 мкм). При испытании при 1800 °С в течение 5 ч в муфельной печи прирост массы керамики $\text{HfB}_2 - \text{SiC}$ ($\rho_{\text{ф}} \sim 7,2 \text{ г/см}^3$, $\rho_{\text{отн}} \sim 90\%$) может составлять 0,9 % [22]. Жаростойкость можно улучшить, вводя в керамику на основе $\text{HfB}_2 - \text{SiC}$ добавки TaSi_2 [10], MoSi_2 [1] и La_2O_3 [9, 20]. Каждая добавка являет-

*6 Статистика по 12 образцам размерами 3,0×4,0×45,0 мм. Несмотря на разную плотность различия по приросту массы между образцами СВТК по стойкости к окислению не наблюдали.

*7 Расчетная плотность такого покрытия $\sim 2,0 \text{ г/см}^3$, как и у стекла состава 65 % $\text{SiO}_2 - 35\% \text{ B}_2\text{O}_3$. Для справки: плотность аморфных SiO_2 и B_2O_3 2,21 и 1,87 г/см³ соответственно.

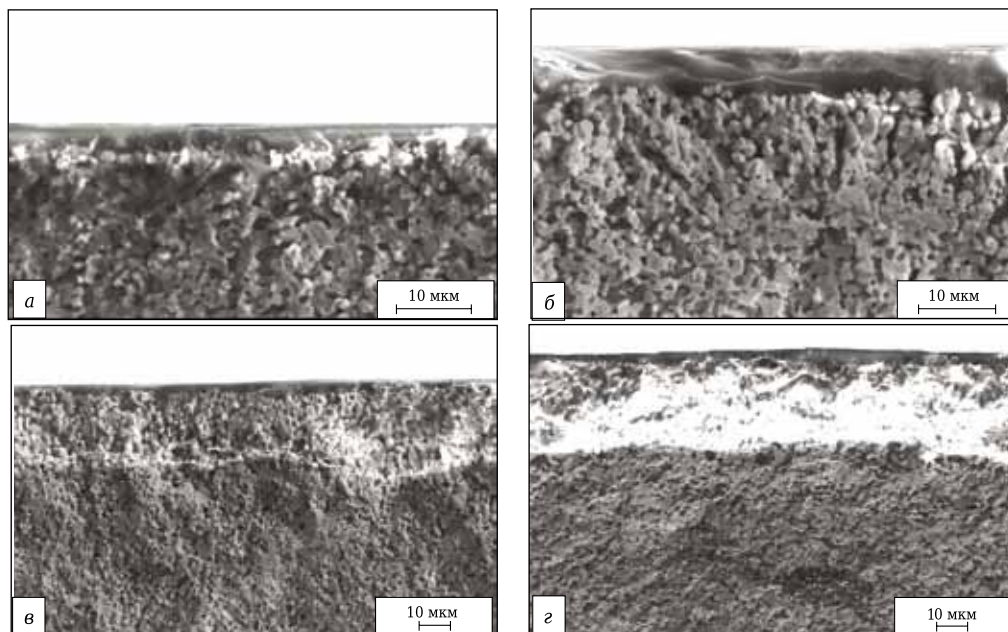


Рис. 4. Электронная микроскопия оксидного слоя и излома керамики $\text{HfB}_2 - 30\% \text{ SiC}$ (образец № 4) после окисления при разных температурах в течение 30 мин на воздухе при 1500 (а), 1600 (б), 1700 (в) и 1800 °С (г)

ся оптимальной для своего диапазона температур и режима эксплуатации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Используя целиком отечественное сырье, можно получить плотную (до 99,9 %) керамику состава HfB₂ – 30 об. % SiC методом горячего прессования. Эта керамика имеет высокие твердость (до 20 ГПа) и K_{1с} (до 5,9 МПа·м^{1/2}), предел прочности при изгибе от 300 до 700 МПа при 20 °С.

Авторы благодарят Н. А. Голубеву, Г. М. Багреву, П. Ю. Якушкина и А. П. Метлеву за помощь и содействие в проведении исследовательской работы.

Библиографический список

1. 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.
2. **Squire, T. H.** Material property requirements for analysis and design of UHTC components in hypersonic application / T. H. Squire, J. Marschall // J. Europ. Ceram. Soc. — 2010. — Vol. 30. — P. 2239–2251.
3. **Mallik, M.** Electrical and thermophysical properties of ZrB₂ and HfB₂ based composites / M. Mallik, A. J. Kailath, K. K. Ray, R. Mitra // J. Europ. Ceram. Soc. — 2012. — Vol. 32. — P. 2545–2555.
4. **Marschall, J.** Microhardness and high-velocity impact resistance of HfB₂/SiC and ZrB₂/SiC composites / J. Marschall, D. C. Erlich, H. Manning [et al.] // J. Mater. Sci. — 2004. — Vol. 39. — P. 5959–5968.
5. **Weng, L.** Fabrication and thermal shock resistance of HfB₂–SiC composite with B₄C additives / L. Weng, W. Han, Ch. Hong // Materials Science-Poland. — 2011. — Vol. 29. — P. 248–252.
6. **Liu, J.-X.** Densification, microstructure evolution and mechanical properties of WC doped HfB₂–SiC ceramics / J.-X. Liu, G.-J. Zhang, F.-F. Xu [et al.] // J. Europ. Ceram. Soc. — 2015. — Vol. 35. — P. 2707–2714.
7. **Соколов, П. С.** Сверхвысокотемпературная керамика на основе ZrB₂–SiC: получение и основные свойства / П. С. Соколов, А. В. Аракчеев, И. Л. Михальчик [и др.] // Новые огнеупоры. — 2017. — № 1. — С. 33–39.
8. **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.
9. **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. Mikhail'chik [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2013. — Vol. 54, № 6. — P. 455–462.
10. **Zapata-Solvas, E.** Mechanical properties of ZrB₂- and HfB₂-based ultra-high temperature ceramics fabricated by spark plasma sintering / E. Zapata-Solvas, D. D. Jayaseelan, H. T. Lin [et al.] // J. Europ. Ceram. Soc. — 2013. — Vol. 33. — P. 1373–1386.

10. **Monteverde, F.** Ultra-high temperature HfB₂–SiC ceramics consolidation by hot-pressing and spark plasma sintering / F. Monteverde // J. Alloys Compd. — 2007. — Vol. 428. — P. 197–205.
11. **Zhang, G.-J.** Ultra-high temperature ceramics (UHTCs) based on ZrB₂- and HfB₂ systems: powder synthesis, densification and mechanical properties / G.-J. Zhang, W.-M. Guo, D.-W. Ni, Y.-M. Kan // Journal of Physics: Conference Series. — 2009. — Vol. 176. — P. 012041.
12. **Lee, S. J.** Reactive hot-pressing and oxidation behavior of Hf-based ultra-high temperature ceramics / S. J. Lee, E. S. Kang, S. S. Baek, D. K. Kim // Surf. Rev. Lett. — 2010. — Vol. 17. — P. 215–221.
13. **Monteverde, F.** Microstructure and mechanical properties of an HfB₂ – 30 vol. % SiC composite consolidated by spark plasma sintering / F. Monteverde, C. Melandri, S. Guicciardi // Mater. Chem. Phys. — 2006. — Vol. 100. — P. 513–519.
14. **Monteverde, F.** Microstructure and properties of an HfB₂–SiC composite for ultra-high temperature application / F. Monteverde, A. Bellosi // Adv. Eng. Mater. — 2004. — Vol. 6. — P. 331–336.
15. **Серебрякова, Т. И.** Высокотемпературные бориды / Т. И. Серебрякова, В. А. Неронов, П. Д. Пешев. — М. : Metallurgia, 1991. — 368 с.
16. **Гнесин, Г. Г.** Карбидкремниевые материалы / Г. Г. Гнесин. — М. : Metallurgia, 1977. — 216 с.
17. **Wang, H.** Preparation and characterization of high-toughness ZrB₂/Mo composites by hot-pressing process / H. Wang, D. Chen, C. A. Wang [et al.] // Int. J. Refract. Met. & Hard Mater. — 2009. — Vol. 27. — P. 1024–1026.
18. **Singh, M.** Joint of ZrB₂-based ultra-high temperature ceramic composites to Cu-clad-molybdenum for advanced aerospace application / M. Singh, R. Asthana // International Journal of Applied Ceramics Technology. — 2009. — Vol. 6. — P. 113–133.
19. **Румянцев, В. И.** Консолидация керамических композитных материалов в системе TiN–TiB₂ / В. И. Румянцев, Н. Ю. Ковеленов, Н. Ю. Кораблева [и др.]. — 2011. Доступна на www.virial.ru
20. **Zapata-Solvas, E.** Effect of oxidation on room temperature strength of ZrB₂- and HfB₂-based ultra-high temperature ceramics / E. Zapata-Solvas, D. D. Jayaseelan, P. M. Brown, W. E. Lee // Advances in Applied Ceramics. — 2015. — Vol. 114. — P. 407–417.
21. **Симоненко, Е. П.** Новые подходы к синтезу тугоплавких нанокристаллических карбидов и оксидов и получение ультравысокотемпературных керамических материалов на основе диборида гафния : дис., 2016. Доступна на www.igic.rac.ru
22. **Гращенков, Д. В.** Особенности спекания тугоплавкой керамики на основе HfB₂ методом гибридного искрового плазменного спекания / Д. В. Гращенков, О. Ю. Сорокин, Ю. Е. Лебедева, М. Л. Ваганова // Журнал прикладной химии. — 2015. — Т. 88, № 3. — С. 379–386. ■

Получено 12.01.17

© П. С. Соколов, А. В. Аракчеев, И. Л. Михальчик, Л. А. Плясункова, И. Ф. Георгиу, Т. С. Фролова, Р. А. Миронов, А. В. Ланин, А. О. Забезжайлов, И. Ю. Келина, М. Ю. Русин, 2017 г.