

УДК 621.762 + 629.7

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-1-30-41

Магнийтермический синтез и консолидация многокомпонентной порошковой керамики в системе Zr–Si–Mo–B

© 2019 г. А.Н. Астапов, Ю.С. Погожев, М.В. Лемешева, С.И. Рупасов,
В.И. Вершинников, И.П. Лифанов, Л.Н. Рабинский

Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет) (МАИ)

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

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

Статья поступила в редакцию 26.07.18 г., подписана в печать 31.07.18 г.

Работа посвящена получению композиционной порошковой керамики на основе ZrB_2 – $ZrSi_2$ – $MoSi_2$ методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) по схеме магнийтермического восстановления из оксидного сырья, а также ее последующей консолидации методом горячего прессования (ГП). Процесс горения реакционных смесей характеризуется довольно высокими адиабатическими температурами в диапазоне 2060–2120 К и скоростями горения в интервале 8,3–9,4 г/с. Выход целевого продукта при магнийтермическом восстановлении составляет 34–38 %. Полученный порошок содержит в своем составе 13–47 % ZrB_2 , 21–70 % $ZrSi_2$, 2–32 % $ZrSi$ и 10–18 % $MoSi_2$ в зависимости от состава исходной реакционной смеси, характеризуется высокой структурной однородностью и состоит из композиционных частиц полиэдрической формы со средним размером порядка 8 мкм. Структура керамики, консолидированной методом ГП из СВС-порошка, гомогенная и включает игольчатые зерна ZrB_2 , распределенные в матрице из $ZrSi_2$, включения $MoSi_2$ различной морфологии и силиката $ZrSiO_4$, распределенные по границам зерен $ZrSi_2$. Полученные ГП-образцы характеризуются высокой степенью однородности химического состава и остаточной пористостью 2,5–7,4 %.

Ключевые слова: СВС, магнийтермическое восстановление, консолидация, горячее прессование, гетерофазная керамика, ZrB_2 – $ZrSi_2$ – $MoSi_2$.

Астапов А.Н. – канд. техн. наук, доцент кафедры перспективных материалов и технологий аэрокосмического назначения МАИ (125993, г. Москва, Волоколамское ш., 4). E-mail: lexha1985@inbox.ru.

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

Лемешева М.В. – аспирант, инженер НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. E-mail: lemesheva.margarita@yandex.ru.

Рупасов С.И. – ст. науч. сотр. кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий НИТУ «МИСиС». E-mail: rupasov@misiss.ru.

Вершинников В.И. – канд. техн. наук, вед. науч. сотр. лаборатории № 14 самораспространяющегося высокотемпературного синтеза ИСМАН (142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8). E-mail: vervi@ism.ac.ru.

Лифанов И.П. – аспирант кафедры перспективных материалов и технологий аэрокосмического назначения МАИ. E-mail: leaf.un.off@gmail.com.

Рабинский Л.Н. – докт. физ.-мат. наук, проф., зав. кафедрой перспективных материалов и технологий аэрокосмического назначения МАИ. E-mail: rabinskiy@mail.ru.

Для цитирования: Астапов А.Н., Погожев Ю.С., Лемешева М.В., Рупасов С.И., Вершинников В.И., Лифанов И.П., Рабинский Л.Н. Магнийтермический синтез и консолидация многокомпонентной порошковой керамики в системе Zr–Si–Mo–B. Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2019. No. 1. С. 30–41.
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-1-30-41.

Astapov A.N., Pogozhev Yu.S., Lemesheva M.V., Rupasov S.I., Vershinnikov V.I., Lifanov I.P., Rabinskiy L.N.
**Magnesiothermal synthesis and consolidation of multicomponent powder ceramics
in the Zr–Si–Mo–B system**

The work aims to obtain composite powder ceramics based on ZrB_2 – $ZrSi_2$ – $MoSi_2$ by the self-propagating high-temperature synthesis (SHS) according to the scheme of magnesium thermal reduction from oxide raw materials, as well as its subsequent

consolidation by hot pressing (HP). The combustion of the reaction mixtures is characterized by rather high adiabatic temperatures in the range of 2060 to 2120 K and burning rates in the range of 8,3 to 9,4 g/s. The yield of the end product with magnesiothermal reduction is 34–38 %. The resulting powder contains 13–47 % ZrB_2 , 21–70 % $ZrSi_2$, 2–32 % $ZrSi$, and 10–18 % $MoSi_2$ depending on the composition of the initial reaction mixture. It is characterized by high structural homogeneity and consists of composite particles of polyhedral shape with an average about 8 microns in size. The structure of ceramics consolidated by the HP method from SHS powder is homogeneous and includes ZrB_2 needle grains distributed in a $ZrSi_2$ matrix, $MoSi_2$ inclusions of various morphology and $ZrSiO_4$ silicate, distributed along the grain boundaries of $ZrSi_2$. The samples obtained by HP are characterized by a high degree of homogeneity of the chemical composition and a residual porosity of 2,5–7,4 %.

Keywords: SHS, magnesiothermal reduction, consolidation, hot pressing, heterophase ceramics, ZrB_2 – $ZrSi_2$ – $MoSi_2$.

Astapov A.N. – Cand. Sci. (Tech.), associate prof. of the Department of advanced materials and technologies for aerospace application, Moscow Aviation Institute (National Research University) (MAI) (125993, Russia, Moscow, Volokolamskoe shosse, 4). E-mail: lexxa1985@inbox.ru.

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

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

Rupasov S.I. – senior research scientist of the Department of powder metallurgy and functional coatings, NUST «MISIS». E-mail: rupasov@isis.ru.

Vershinnikov V.I. – Cand. Sci. (Tech.), leading research scientist of the Laboratory № 14 of self-propagating high-temperature synthesis, Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science Russian Academy of Sciences (142432, Russia, Moscow region, Chernogolovka, Academician Osipyan str., 8). E-mail: vervi@ism.ac.ru.

Lifanov I.P. – postgraduate student of the Department of advanced materials and technologies for aerospace application, MAI. E-mail: leaf.un.off@gmail.com.

Rabinskiy L.N. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), prof., head of the Department of advanced materials and technologies for aerospace application, MAI. E-mail: rabinskiy@mail.ru.

Citation: Astapov A.N., Pogozhev Yu.S., Lemesheva M.V., Rupasov S.I., Vershinnikov V.I., Lifanov I.P., Rabinskiy L.N. Magnesiothermal synthesis and consolidation of multicomponent powder ceramics in the Zr–Si–Mo–B system. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2019. No. 1. P. 30–41 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-1-30-41.

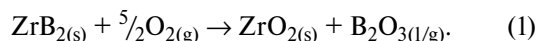
Введение

В настоящее время одной из основных технологических задач современной авиационной и ракетно-космической техники является создание новых конструкционных материалов для изготовления различных теплонагруженных конструкций и элементов высокоскоростных летательных аппаратов. Изделия из таких конструкционных материалов должны сохранять свою геометрическую форму и размеры, обладать стабильными физико-механическими, химическими, эксплуатационными и теплозащитными свойствами в течение всего периода работы [1]. Обеспечение комплекса указанных характеристик позволит повысить коэффициент полезного действия двигательных установок, снизить уровень вредных выбросов в атмосферу за счет увеличения температуры сгорающих газов, повысить надежность и долговечность теплонагруженных конструкций.

Наиболее перспективным материалом в этом случае представляется высокотемпературная ке-

рамика на основе боридов циркония или гафния, обладающая чрезвычайно высокой температурой плавления, превышающей 3000 °С, и повышенной стойкостью к абляции по сравнению с традиционно используемой керамикой на основе SiC [2, 3]. С экономической точки зрения наиболее выгодно применение керамики на основе ZrB_2 , себестоимость которой значительно ниже по сравнению с аналогичной на основе HfB_2 , обладающей схожими свойствами [4]. Диборид циркония ZrB_2 , являясь одним из самых стабильных бинарных боридов, имеет высокие температуру плавления (3245 °С), теплопроводность (57,9 Вт/(м·К)), твердость (22 ГПа), прочность (до 565 МПа) [6], низкий коэффициент теплового расширения ($5,9 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) [5], невысокую плотность 6,09 г/см³ [7] и хорошую жаростойкость [8]. Однако, несмотря на все преимущества, чистая керамика из ZrB_2 не применяется на практике, так как обладает низкой пластичностью, плохо уплотняется и спе-

кается [9], а ее стойкость к высокотемпературному окислению ограничена температурой 1100 °С [10]. Механизмы окисления ZrB_2 в широком температурном диапазоне подробно изучены в работах [10, 11]. При окислении чистого ZrB_2 по реакции (1) образуются пористые частицы ZrO_2 и стекловидная фаза B_2O_3 с температурой плавления 480 °С:



При температурах свыше 1100 °С оксид бора B_2O_3 переходит в легколетучий субоксид B_2O_2 , который интенсивно испаряется с поверхности частиц ZrO_2 [12, 13]. В результате этого между частицами ZrO_2 образуется пористое пространство, что способствует дальнейшей диффузии кислорода в глубь материала и в конечном итоге приводит к сквозному окислению. Для повышения высокотемпературной стойкости керамики на основе ZrB_2 ее легируют различными силицидами, например $TaSi_2$, $ZrSi_2$ или $MoSi_2$ [14–16], что также обуславливает улучшение ее прочности. Высокотемпературное окисление силицидов сопровождается образованием различных защитных пленок, состоящих из оксидов различного состава. Так, при окислении $MoSi_2$ на поверхности формируется защитный слой SiO_2 [17], который в условиях экстремально высоких температур (свыше 1800 °С) сильно утоняется за счет испарения кремния в виде монооксида SiO , что приводит к увеличению степени его дефектности и снижению эффективности защиты от окисления [18, 19]. Окисление $ZrSi_2$ сопровождается образованием стекловидной фазы $ZrSiO_4/SiO_2$ [20], которая выступает в качестве диффузионного барьера, эффективно препятствуя проникновению кислорода в объем керамики. Присутствие бора в многокомпонентной керамике способствует формированию боросиликатного стекла $SiO_2-B_2O_3$ [14], эффективно заживляющего трещины и поры, возникающие в защитном слое в процессе окисления [21]. Введение силицидов $MoSi_2$, $ZrSi_2$ повышает не только стойкость керамики к окислению, но и уплотняемость в процессе ее консолидации методами горячего прессования (ГП) или искрового плазменного спекания (ИПС) [22, 23].

Эффективным способом получения керамики на основе $ZrB_2-ZrSi_2-MoSi_2$ является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [24–26]. Различные схемы создания подобной порошковой керамики методом СВС описаны в работах [27–31]. Порошковая СВС-технология

магнийтермического восстановления [26] весьма энергоэффективна, так как основана на использовании тепла, выделяющегося при протекании химических реакций между компонентами реакционной смеси, и позволяет получать высокочистые композиционные порошки на основе тугоплавких соединений с применением менее дорогостоящего оксидного сырья. Металлотермические порошки характеризуются высокой дисперсностью и однородностью по гранулометрическому составу. В результате больших скоростей нагрева и охлаждения в СВС-порошке формируется большое количество дефектов, что улучшает их способность к спеканию [31].

Консолидированную боридно-силицидную керамику в основном получают из композиционных порошков или их смесей методами ГП и ИПС [32, 33]. Известны работы по использованию гибридных технологий СВС + ГП (reactive HP) и СВС + ИПС (reactive SPS) [32, 34]. Однако применение гибридных способов сопряжено с рядом проблем. В первую очередь, это значительные различия в температурах плавления исходных компонентов смеси и необходимость использования элементных порошков высокой чистоты. Технология силового СВС-компактирования лишена данных недостатков и позволяет получать подобную керамику с мелкозернистой структурой и остаточной пористостью на уровне 1,5–3,0 % [35]. Однако это не всегда удовлетворяет требованиям к таким материалам. Для получения высокоплотной керамики целесообразно применять комбинированный двухстадийный способ, когда полученный на 1-й стадии гетерофазный СВС-порошок консолидируют с использованием методов ГП или ИПС.

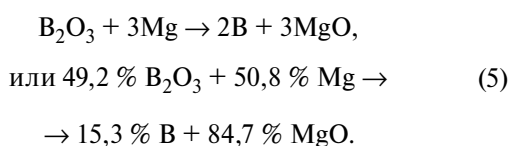
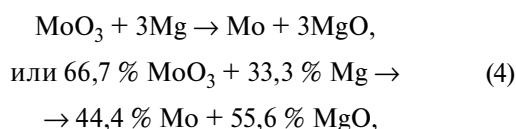
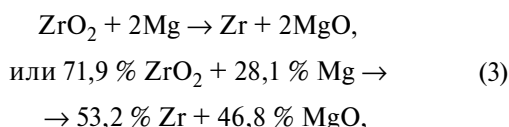
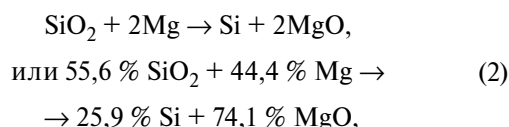
Настоящая работа посвящена исследованию возможности магнийтермического синтеза порошковой керамики на основе $ZrB_2-ZrSi_2-MoSi_2$ в режиме горения и ее последующей консолидации методом горячего прессования, а также изучению особенностей фазового состава и структуры.

Материалы и методы исследований

Для получения композиционных керамических порошков на основе бориды и силициды циркония использовали схему магнийтермического синтеза с восстановительной стадией [26]. Исход-

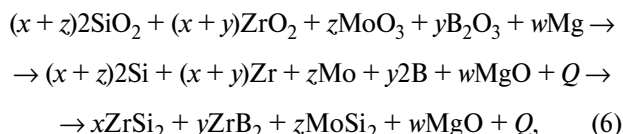
ными компонентами для приготовления реакционных смесей служили порошки оксидов кремния SiO_2 (ЧДА), циркония ZrO_2 (ЧДА) и молибдена MoO_3 (ЧДА) с содержанием основного вещества 98,0—99,5 % в своем составе. В качестве источника бора применяли гранулированный крупнозернистый порошок борного ангидрида B_2O_3 с содержанием основного вещества не менее 99,0 %, который предварительно размалывали в шаровой вращающейся мельнице (ШВМ) (ИСМАН, г. Черноголовка) при соотношении масс порошка и размольных тел 1 : 5, а затем просеивали для выделения фракции с размером частиц менее 100 мкм. В качестве восстановителя использовали порошок чистого магния марки МПФ-3 с содержанием активного компонента 98,5—99,5 % и средним размером частиц 100—150 мкм, который вводился в состав реакционных смесей с некоторым избытком, что обеспечивало максимальную степень восстановления оксидных компонентов.

Расчет составов реакционных смесей для синтеза композиционных порошков проводили с учетом первичного взаимодействия между исходными компонентами по реакциям



При этом соотношение между данными реакциями подбиралось таким образом, чтобы обеспечить варьирование концентраций элементов после восстановления в диапазонах, мас. %: 42,3—66,2 Zr, 20,7—40,5 Si, 4,2—14,9 Mo и 2,1—9,2 B. Последующее взаимодействие восстановленных компонентов между собой позволило получить композиционные порошки на основе ZrB_2 , ZrSi_2 и MoSi_2 при

варьировании их концентраций в широком интервале. В общем виде схема магнийтермического синтеза керамических порошков описывается формулой



где x, y, z, w — коэффициенты, зависящие от заданного состава конечного продукта; Q — теплота, выделяющаяся в результате протекания химических реакций, Дж/моль.

Порошки исходных компонентов смешивались в ШВМ в герметичных стальных барабанах с использованием твердосплавных мелющих тел цилиндрической формы при соотношении 1 : 6. Синтез готовых реакционных смесей проводили в универсальной СВС-установке (реакторе) марки СВС-8 (ИСМАН, г. Черноголовка) с объемом реакционной камеры 8 л. Реакционную смесь загружали в графитовый контейнер путем свободной насыпки. Процесс горения инициировали при помощи вольфрамовой спирали, которую размещали таким образом, чтобы она касалась поверхности смеси. Синтез проводили в среде аргона при избыточном давлении 3 МПа. Протекание процесса горения контролировали по манометру, регистрирующему давление внутри реакционной камеры СВС-установки. Массовую скорость горения определяли по формуле

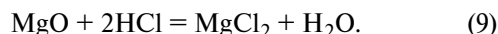
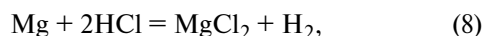
$$U_{\Gamma}^m = G/\tau, \quad (7)$$

где U_{Γ}^m — массовая скорость горения, г/с; G — масса реакционной смеси, загружаемой в графитовый контейнер; τ — время горения, определяемое временным отрезком между началом подъема давления в реакционной камере и началом его падения.

Адиабатическую температуру горения ($T_{\Gamma}^{\text{ад}}$) реакционных смесей оценивали с использованием специализированного программного обеспечения THERMO (ИСМАН, г. Черноголовка).

Полученный спек, представляющий собой полупродукт, состоящий из композиционных частиц, содержащих целевые фазы и оксид магния MgO , дробили в щековой дробилке, а затем измельчали в ШВМ. Для удаления MgO , а также избыточного непрореагировавшего магния и выделения керамических порошков из полупродукта применяли химическое (кислотное) обогащение в

водном растворе соляной кислоты (HCl марки ХЧ) по реакциям



Выход (η) целевого продукта определяли как отношение его массы после кислотного обогащения (m) к массе исходного синтезированного полупродукта (M):

$$\eta = (m/M) \cdot 100 \%. \quad (10)$$

Полученный осадок целевого продукта фильтровали, промывали водой и сушили при температуре 100 °С, а затем размалывали в ШВМ и просеивали через сито с размером ячеек 63 мкм. Для деагломерации частиц полученного порошка его подвергали размолу в планетарной центробежной мельнице (ПЦМ) марки МПП-1 (ООО «Техника и технология дезинтеграции», г. Санкт-Петербург).

Полученные композиционные порошки консолидировали методом ГП на установке DSP515 SA (Dr. Fritsch, Германия). Процесс проводили при температуре 1200–1250 °С и давлении прессования 30 МПа в графитовой пресс-форме диаметром 50 мм. Температуру в процессе ГП контролировали пирометром, установленным на внешней стороне матрицы пресс-формы на расстоянии 25 мм от консолидируемого образца.

Исследование гранулометрического состава полученных композиционных порошков осуществляли на лазерном анализаторе размера частиц «Analysette 22 MicroTec Plus» (Dr. Fritsch, Германия).

Фазовый состав изучали методом РФА на дифрактометре ДРОН-4 (НПП «Буревестник», г. Санкт-Петербург) с использованием монохро-

матического CuK_α -излучения. Съемку проводили пошаговым сканированием в интервале углов $2\theta = 10 \div 110^\circ$ с шагом $0,1^\circ$ при времени экспозиции на точку съемки 4 с. Полученные дифрактограммы обрабатывались с использованием картотеки JCPDS (International Centre for Diffraction Data, США).

Морфологию полученных керамических порошков и микроструктуру консолидированных образцов исследовали на сканирующем электронном микроскопе S-3400N (Hitachi High-Technology Corporation, Япония), оснащенном, для определения элементного состава структурных составляющих, рентгеновским энергодисперсионным спектрометром «NORAN System 7» (Thermo Scientific, США). Съемку проводили как во вторичных, так и в отраженных электронах при увеличениях 100–5000 крат.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 выборочно представлены составы реакционных смесей для синтеза композиционных порошков, параметры процесса (адиабатическая температура $T_{\text{г}}^{\text{ад}}$ и массовая скорость горения $U_{\text{г}}^{\text{м}}$), а также расчетный равновесный состав продуктов синтеза при $T_{\text{г}}^{\text{ад}}$. Здесь же приведен выход целевого продукта η .

Расчетные значения адиабатических температур горения реакционных смесей примерно одинаковы и находятся в диапазоне $T_{\text{г}}^{\text{ад}} = 2060 \div 2120$ К. Наибольшей $T_{\text{г}}^{\text{ад}}$ характеризуется смесь состава 2 с максимальным содержанием оксида бора, который восстанавливается в процессе горения и взаимодействует с расплавом Zr–Si с образованием наибольшего количества диборида ZrB_2 по реакции $\text{Zr} + 2\text{B} = \text{ZrB}_2$ ($\Delta G = -283,3$ кДж/моль

Таблица 1. Расчетные составы реакционных смесей, параметры горения, равновесный состав продуктов синтеза при $T_{\text{г}}^{\text{ад}}$ и выход целевого продукта

№ состава	Содержание исходных компонентов в шихте, мас.%					$T_{\Gamma}^{\text{ад}}$, К	U_{Γ}^m , г/с	Равновесный состав продуктов синтеза, мас.%						η , %
	SiO ₂	ZrO ₂	MoO ₃	B ₂ O ₃	Mg			ZrB ₂	MoSi ₂	Zr ₅ Si ₃	ZrSi	Si	MgO	
1	30,7	23,7	4,0	2,9	38,7	2060	8,3	5	4	16	—	10	65	38
2	16,2	29,9	5,5	10,3	38,1	2120	9,4	16	6	23	—	—	55	34
3	21,8	28,7	5,2	6,5	37,8	2070	9,4	11	6	—	23	8	52	37
4	28,7	24,1	6,2	2,7	38,3	2060	9,1	4	7	16	—	9	64	38
5	23,0	30,5	6,4	2,7	37,4	2060	8,3	4	7	—	39	7	43	35

при $T = 2000$ К). Кроме того, в равновесном составе продуктов синтеза данной смеси присутствует максимальное количество силицида Zr_5Si_3 (23 %), реакция образования которого из элементов также является наиболее термодинамически выгодной в двойной системе $Zr-Si$ ($\Delta G = -542,3$ кДж/моль при $T = 2000$ К). Равновесный состав продуктов синтеза включает диборид ZrB_2 , силициды Zr_5Si_3 , $ZrSi$, $MoSi_2$, чистый Si и шлаковую фазу MgO в различном соотношении в зависимости от состава исходной реакционной смеси. Все указанные фазы, за исключением Si , находятся в конденсированном состоянии в данном интервале температур. Однако следует учитывать, что по мере охлаждения продуктов синтеза будет происходить эволюция фазового состава, а следовательно, состав конечных продуктов будет отличаться от приведенного в табл. 1.

Полученные значения массовых скоростей горения также довольно велики и варьируются в интервале $U_r^m = 8,3 \div 9,4$ г/с. Наиболее высокие значения U_r^m установлены для смесей составов 2 и 3, содержащих максимальное количество оксида бора B_2O_3 и минимальное количество оксида кремния SiO_2 .

Значения выхода целевого продукта — композиционного керамического порошка — при магнийтермическом восстановлении практически не зависят от состава смесей и варьируются в интервале $\eta = 34 \div 38$ %.

Фазовый состав синтезированных композиционных порошков после кислотного обогащения (отмытки от шлаковой фазы MgO и непрореагировавшего Mg) представлен в табл. 2.

Качественно фазовый состав синтезированных композиционных СВС-порошков близок к расчетному и включает диборид циркония ZrB_2 и силициды $ZrSi_2$, $ZrSi$, $MoSi_2$, концентрации которых варьируются в широких пределах в зависимости от состава исходной реакционной смеси. Основным и наиболее важным отличием фазового состава полученных порошков от расчетного состава является присутствие высшего силицида $ZrSi_2$, который более легкоплавкий ($t_{пл} = 1620$ °С) по сравнению с Zr_5Si_3 ($t_{пл} = 2180$ °С). Температурная область существования фазы Zr_5Si_3 ограничивается 1745—2180 °С, и ее наличие в продуктах синтеза возможно только в условиях чрезвычайно высоких скоростей охлаждения продуктов СВС-реакций. В порошке состава 1, по результатам РФА, зафиксировано наличие порядка 7 % свободного избыточно-

Таблица 2. Фазовый состав композиционных СВС-порошков после кислотного обогащения

№ состава	Содержание фазы, мас. %					
	ZrB_2 (hP3/4)	$ZrSi_2$ (oC12/1)	$ZrSi$ (oP8/3)	$MoSi_2$ (tI6/2)	Si (cF8/1)	ZrO_2 (cF12/1)
1	13	70	—	10	7	—
2	47	21	12	15	—	5
3	29	43	11	12	—	5
4	12	66	2	18	1	1
5	10	37	32	16	—	5

го Si , а в порошках составов 2, 3 и 5 — порядка 5 % высокотемпературной модификации оксида ZrO_2 с кубической решеткой. Вероятно, это связано с гетерогенностью исходных порошковых смесей и, как следствие, не полным восстановлением оксида ZrO_2 в процессе горения, который при нагреве выше 1170 °С переходит из моноклинной в тетрагональную модификацию, а при нагреве выше 2000 °С — в кубическую [36]. Известно, что кубическая модификация ZrO_2 является нестабильной [37], но данное структурное состояние может быть стабилизировано в присутствии MgO [38], который образует с ZrO_2 твердый раствор замещения с кубической решеткой, стабильный при всех температурах.

На рис. 1 представлены интегральные и дифференциальные кривые гранулометрического состава для синтезированного керамического порошка состава 2. Для остальных полученных СВС-порошков данные кривые носят аналогичный характер. Здесь же приведены фотографии микроструктуры, позволяющие оценить морфологию и размер частиц.

Видно (см. рис. 1, б), что микроструктура синтезированного порошка, полученная методом магнийтермического восстановления, неоднородна и состоит как из микронных частиц, так и агломератов размером до 35 мкм. Высокоэнергетическая обработка полученного СВС-порошка в ПЦМ не только позволила снизить количество агломерированных частиц и их средний размер до 5—7 мкм, но и повысить гомогенность (рис. 1, а). Частицы полученного композиционного СВС-порошка после деагломерации (размола) имеют полиэдрическую форму, близкую к округлой. Дифференциальные кривые гранулометрического состава полученных порошков демонстрируют нормальное распреде-

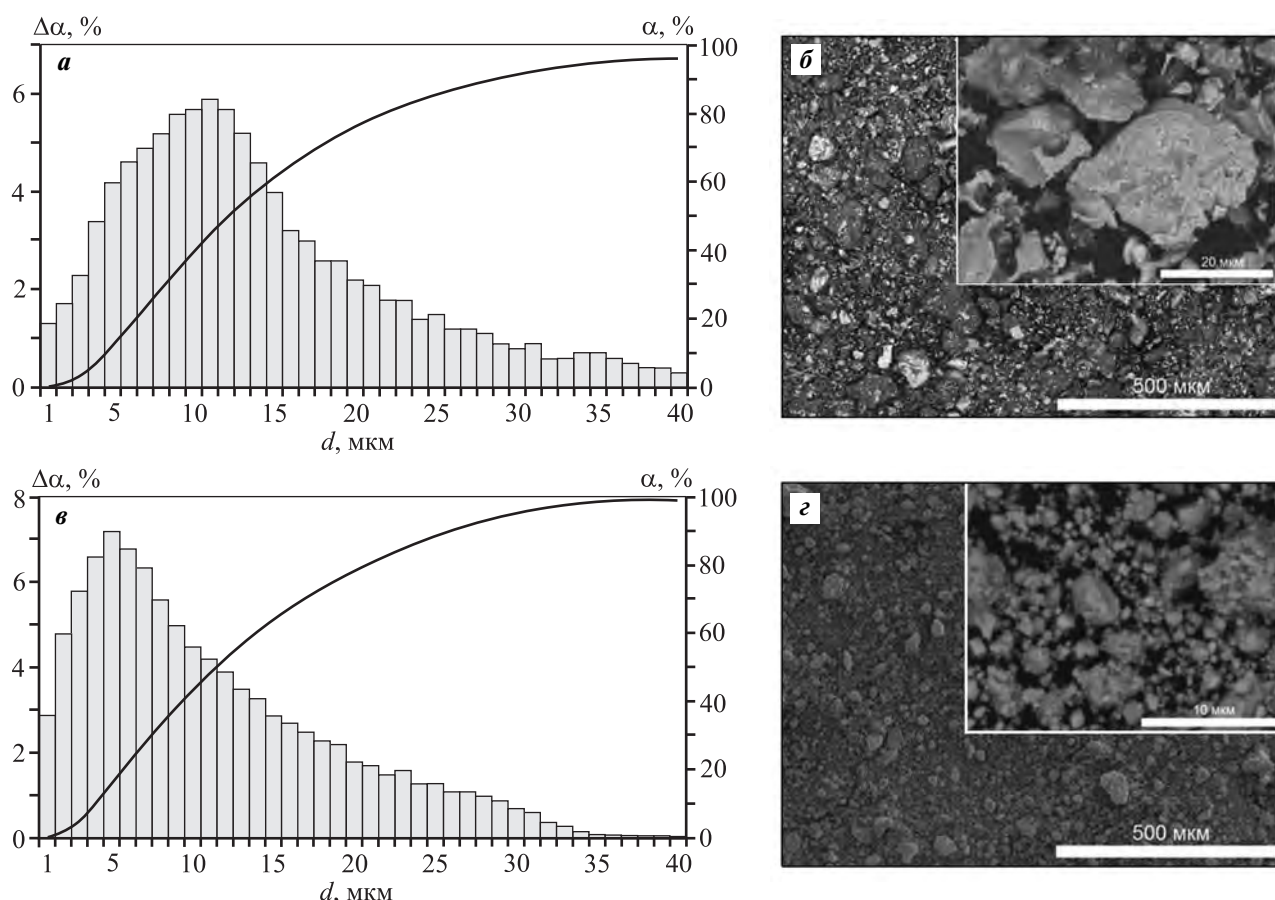


Рис. 1. Гранулометрический состав и микроструктура полученного СВС-порошка состава 2 до (а, б) и после (в, з) размола в ПЦМ

Таблица 3. Интегральный гранулометрический состав СВС-порошков

№ состава	Размер частиц, мкм							
	до измельчения				после измельчения в ПЦМ			
	D_{10}	D_{50}	D_{99}	$D_{ср}$	D_{10}	D_{50}	D_{99}	$D_{ср}$
1	3,6	11,2	48,4	13,9	1,0	5,6	34,5	8,2
2	3,0	11,3	58,3	14,7	0,9	5,6	34,1	8,0
3	2,8	10,4	49,5	13,3	0,8	5,3	33,5	7,9
4	3,1	10,3	46,7	12,9	0,9	5,6	33,9	7,9
5	3,0	10,6	78,2	15,0	0,9	5,8	34,3	8,1

ление частиц по размерам с одним максимумом на кривой (рис. 1, а, в), который смещается в область меньших размеров частиц после размола в ПЦМ (рис. 1, в). В табл. 3 представлены результаты анализа интегрального гранулометрического состава полученных порошков в виде численных значений максимального размера частиц, объемная доля которых составляет 10 % (D_{10}), 50 % (D_{50}) и 99 % (D_{99}).

Здесь же представлены значения среднего размера частиц ($D_{ср}$) до и после измельчения в ПЦМ.

Максимальный размер частиц синтезированных порошков до измельчения варьируется в диапазоне 46,7–78,2 мкм. При этом значения среднего размера составляют 12,9–15,0 мкм. Измельчение порошка в ПЦМ в течение 2 мин приводит к снижению максимального размера частиц до

Таблица 4. Фазовый состав консолидированных ГП-образцов композиционной керамики

№ состава	Фазовый состав, мас. %				
	ZrB ₂ (hP3/4)	ZrSi ₂ (oC12/1)	MoSi ₂ (tI6/2)	ZrO ₂ (mP12/3)	ZrSiO ₄ (tI24/3)
1	14	62	12	—	12
2	47	23	13	8	9
3	28	42	13	—	17
4	13	54	16	—	17
5	18	61	16	5	—

33,5—34,5 мкм, а среднего размера — до 7,9—8,2 мкм. Сопоставление между собой значений D_{10} и D_{50} до и после размолла позволяет сделать вывод о существенном увеличении объемной доли мелкой фракции после обработки в ПЦМ.

В табл. 4 приведены результаты исследований фазового состава консолидированных образцов композиционной керамики, полученных методом горячего прессования из синтезированных СВС-порошков.

Фазовые составы консолидированных образцов композиционной керамики (см. табл. 4) и исходных СВС-порошков (см. табл. 2) очень близки. Основными составляющими в компактных ГП-образцах являются ZrB₂, ZrSi₂ и MoSi₂, соотношение концентраций которых варьируется в зависимости от состава. В то же время имеются некоторые различия. Так, в составе ГП-образцов отсутствуют фазы моносилцида ZrSi и чистого кремния Si, зафиксированные в синтезированных СВС-порошках. По всей видимости, в процессе ГП при длительной изотермической выдержке в интервале температур 1200—1250 °С моносилцид ZrSi насыщается кремнием с образованием ZrSi₂. Также в процессе изотермической выдержки при ГП с последующим более медленным охлаждением, по сравнению с процессом СВС, ZrO₂ переходит из высокотемпературной нестабильной кубической модификации в стабильную моноклинную модификацию. Наряду с указанными фазами в составе ГП-образцов обнаружен силикат циркония ZrSiO₄. Данное тройное соединение образуется в результате химического взаимодействия оксидов циркония и кремния [39] по реакции



Оксид кремния может находиться в составе синтезированных композиционных СВС-порошков в

виде высокодисперсных включений в аморфном состоянии, что не позволяет зафиксировать его наличие методом РФА и делает его практически неразличимым на фотографиях структуры. Кроме того, нельзя исключать наличие аморфного оксида кремния в СВС-порошках вследствие неполного восстановления реакционной смеси в процессе магнийтермического синтеза.

На рис. 2 представлены микроструктуры керамических образцов, полученных методом ГП из синтезированных СВС-порошков.

Результаты сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) хорошо коррелируют с данными РФА. Основными структурными составляющими, вне зависимости от состава, являются зерна ZrB₂, распределенные в матрице из дисилицида ZrSi₂, а также включения дисилицида молибдена MoSi₂ и сложного оксида ZrSiO₄. Самостоятельные зерна оксида циркония ZrO₂ в структуре образцов не различимы. По-видимому, они находятся в областях, соответствующих силикату ZrSiO₄, который располагается по границам фазы ZrSi₂. Несмотря на то, что во всех образцах структурные составляющие одинаковы, их дисперсность и морфология различны. Во всех без исключения образцах зерна ZrB₂ имеют прямоугольную вытянутую форму, а их размер в продольном направлении меняется от 2—3 до 7—10 мкм. Наиболее сильно отличаются морфология и дисперсность включений дисилицида молибдена MoSi₂. Так, например, в образцах составов 1 и 5 включения MoSi₂ представляют собой довольно крупные зерна неправильной формы, а в образце 2 они более дисперсные. В образцах составов 3 и 4 выделения фазы MoSi₂ представляют собой прослойки внутри матрицы ZrSi₂ и очень напоминают собой структуру эвтектического типа. При этом в образце 4 помимо прослоек присутствуют высокодисперсные выделения фазы MoSi₂ субмикронного размера.

На рис. 3 приведены карты распределения основных элементов (Zr, Mo и Si) на примере ГП-образца состава 5, снятые методом ЭДС с поверхности поперечного шлифа площадью 300×200 мкм. Представленные карты демонстрируют довольно высокую однородность распределения основных элементов по объему ГП-образца.

В табл. 5 представлены результаты измерения гидростатической и истинной плотностей, а также остаточной пористости консолидированных ГП-образцов исследуемой керамики. Видно, что полученные ГП-образцы характеризуются оста-

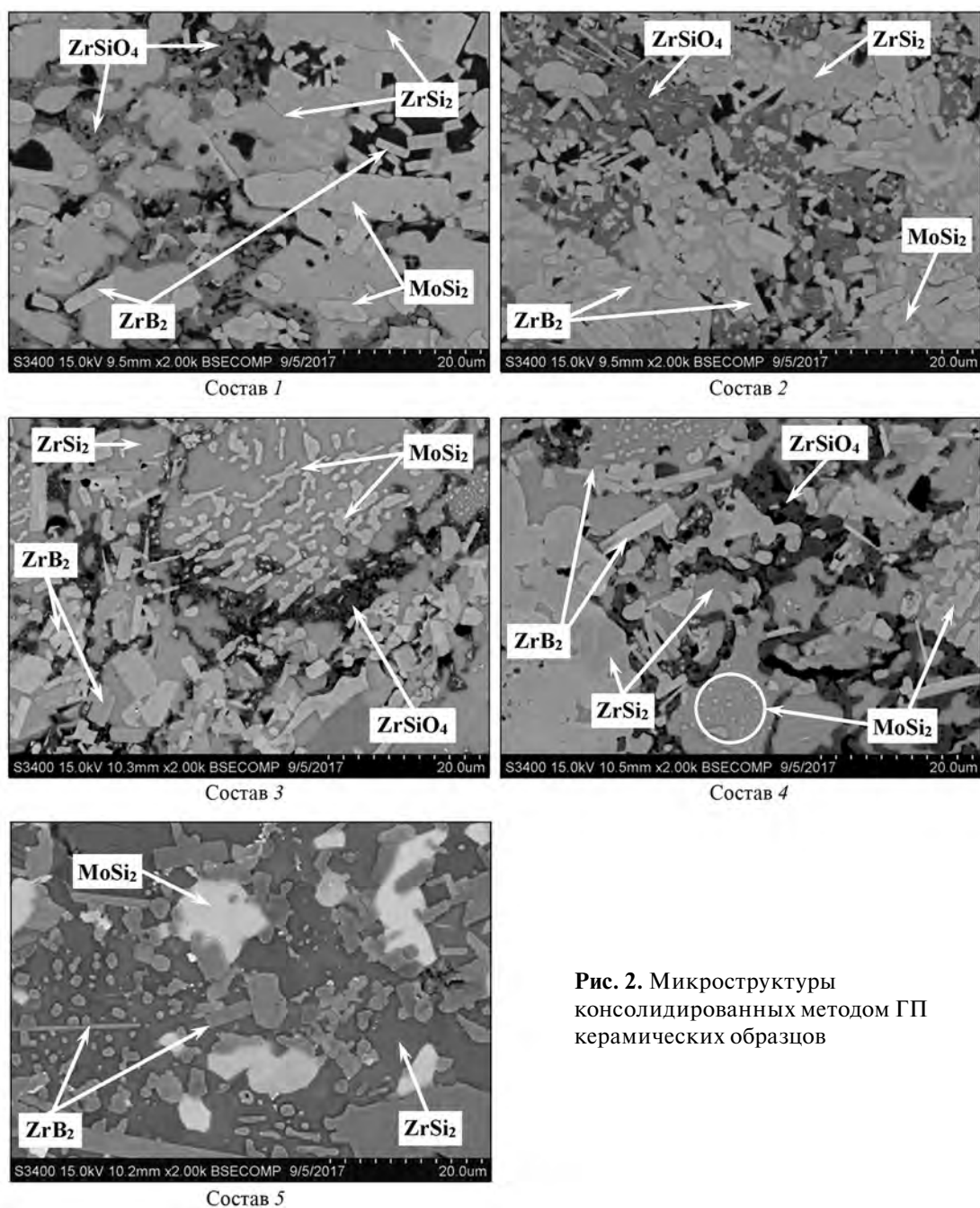


Рис. 2. Микроструктуры консолидированных методом ГП керамических образцов

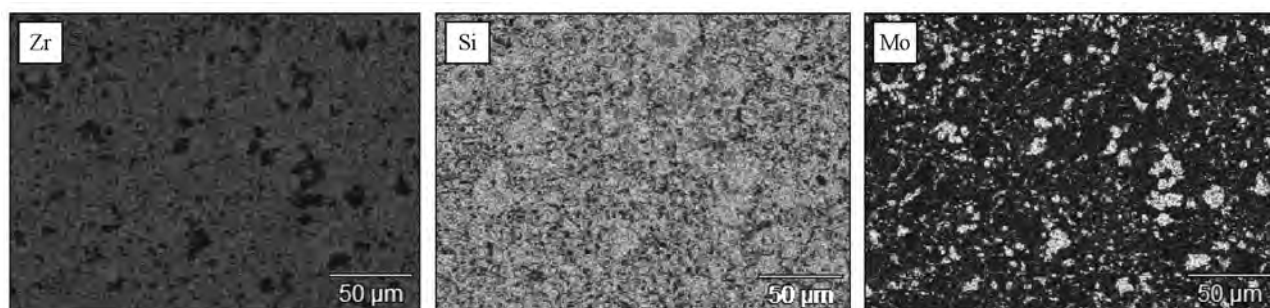


Рис. 3. Распределение элементов в ГП-образце состава 5

Таблица 5. Плотность и остаточная пористость ГП-образцов

№ состава	$\rho_{\text{гидр}}$, г/см ³	$\rho_{\text{ист}}$, г/см ³	$P_{\text{ост}}$, %
1	4,2	4,6	7,4
2	5,3	5,5	3,5
3	4,6	4,8	2,5
4	4,8	5,0	5,2
5	5,0	5,4	5,9

точной пористостью в интервале 2,5—7,4 %. Интересно отметить, что минимальной остаточной пористостью обладают образцы, в фазовом составе которых присутствует наибольшее количество ZrB_2 . Известно, что введение в состав боридной керамики силицидов MoSi_2 и ZrSi_2 способствует лучшему уплотнению в процессе ГП за счет облегчения зернограницного скольжения [22, 23].

Полученная по технологии магнийтермического восстановления порошковая керамика на основе ZrB_2 — ZrSi_2 — MoSi_2 перспективна для изготовления методом ГП различных теплонагруженных узлов и элементов конструкций.

Выводы

1. Полученная методом СВС по схеме магнийтермического восстановления с последующей обработкой в ПЦМ порошковая керамика на основе ZrB_2 — ZrSi_2 — MoSi_2 характеризуется высокой структурной однородностью и состоит из частиц полиэдрической формы со средним размером 7,9—8,2 мкм. Фазовый состав порошковой СВС-керамики включает, %: 13—47 ZrB_2 , 21—70 ZrSi_2 , 2—32 ZrSi и 10—18 MoSi_2 в зависимости от состава исходной реакционной смеси.

2. Из синтезированного композиционного СВС-порошка методом ГП изготовлены компактные керамические образцы, основными структурными составляющими которых являются зерна ZrB_2 игольчатой формы, распределенные в матрице из ZrSi_2 , а также включения MoSi_2 , имеющие различную морфологию, и включения сложного оксида ZrSiO_4 , распределенные по границам зерен ZrSi_2 . В фазовом составе ГП-образцов не обнаружено моносилицида ZrSi , что, вероятно, связано с его насыщением кремнием в процессе ГП при длительной изотермической выдержке в интервале температур 1200—1250 °С. Образование силиката

циркония ZrSiO_4 возможно в результате химического взаимодействия между ZrO_2 и аморфным SiO_2 .

3. Полученные ГП-образцы высокотемпературной керамики обладают высокой степенью однородности химического состава, основные элементы (Zr, Mo и Si) распределены гомогенно по объему материала. ГП-образцы характеризуются остаточной пористостью 2,5—7,4 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания № 9.1077.2017/ПЧ.

Литература/References

1. Silvestroni L., Failla S., Neshpor I., Grigoriev O. Method to improve the oxidation resistance of ZrB_2 -based ceramics for reusable space systems. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2018. Vol. 38. Iss. 6. P. 2467—2476. DOI: 10.1016/j.jeurceram-soc.2018.01.025.
2. Levine S.R., Opila E.J., Halbig M.C., Kiser J.D., Singh M., Salem J.A. Evaluation of ultra-high temperature ceramics for aero-propulsion use. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2002. Vol. 22. Iss. 14—15. P. 2757—2767. DOI: 10.1016/S0955-2219(02)00140-1.
3. Fahrenholtz W.G., Wuchina E.J., Lee W.E., Zhou Y. Ultra-high temperature ceramics: materials for extreme environment applications. Hoboken, New Jersey: Wiley & Sons Inc, 2014.
4. Balak Z., Zakeri M., Rahimpur M.R., Salahi E., Nasiri H. Effect of open porosity on flexural strength and hardness of ZrB_2 -based composites. *Ceram. Int.* 2015. Vol. 41. Iss. 7. P. 8312—8319. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.02.143.
5. Sonber J.K., Murthy T.S.R.C., Subramanian C., Kumar S., Fotedar R.K., Suri A.K. Investigations on synthesis of ZrB_2 and development of new composites with HfB_2 and TiSi_2 . *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2011. Vol. 29. Iss. 1. P. 21—30. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2010.06.007.
6. Neuman E.W., Hilmas G.E., Fahrenholtz W.G. Processing, microstructure and mechanical properties of zirconium diboride-boron carbide ceramics. *Ceram. Int.* 2017. Vol. 43. Iss. 9. P. 6942—6948. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.02.117.
7. Nasser M.M. Comparison of HfB_2 and ZrB_2 behaviors for using in nuclear industry. *Ann. Nucl. Energy.* 2018. Vol. 114. P. 603—606. DOI: 10.1016/j.anucene.2017.12.060.
8. Saunders T., Grasso S., Reece M.J. Limiting oxidation of ZrB_2 by application of an electric field across its oxide scale. *J. Alloys Compd.* 2015. Vol. 653. P. 629—635. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.08.112.

9. Pastor H. Metallic borides: preparation of solid bodies — sintering methods and properties of solid bodies. In: *Boron and refractory borides*. Ed. V.I. Matkovich. N.Y.: Springer-Verlag, 1977. P. 457—493.
10. Parthasarathy T.A., Rapp R.A., Opeka M.M., Kerans R.J. A model for transitions in oxidation regimes of ZrB₂. *Mater. Sci. Forum*. 2008. Vol. 595—598. P. 823—832. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.595-598.823.
11. Parthasarathy T.A., Rapp R.A., Opeka M.M., Kerans R.J. A model for the oxidation of ZrB₂, HfB₂ and TiB₂. *Acta Mater*. 2007. Vol. 55. Iss. 17. P. 5999—6010. DOI: 10.1016/j.actamat.2007.07.027.
12. Wang Z., Niu Y., Hu C., Li H., Zeng Y., Zheng X., Ren M., Sun J. High temperature oxidation resistance of metal silicide in incorporated ZrB₂ composite coatings prepared by vacuum plasma spray. *Ceram. Int*. 2015. Vol. 41. Iss. 10. Pt. B. P. 14868—14875. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.08.015.
13. Zhang W.-Z., Zeng Y., Gbolagah L., Xiong X., Huang B. Preparation and oxidation property of ZrB₂—MoSi₂/SiC coating on carbon/carbon composites. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*. 2011. Vol. 21. Iss. 7. P. 1538—1544. DOI: 10.1016/S1003-6326(11)60893-5.
14. Sciti D., Guicciardi S., Bellosi A., Pezzotti G. Properties of a pressureless-sintered ZrB₂—MoSi₂ ceramic composite. *J. Amer. Ceram. Soc*. 2006. Vol. 89. Iss. 7. P. 2320—2322. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2006.00999.x.
15. Guo S.-Q., Kagawa Y., Nishimura T., Tanaka H. Pressureless sintering and physical properties of ZrB₂-based composites with ZrSi₂ additive. *Scr. Mater*. 2008. Vol. 58. Iss. 7. P. 579—582. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2007.11.019.
16. Silvestroni L., Meriggi G., Sciti D. Oxidation behavior of ZrB₂ composites doped with various transition metal silicides. *Corros. Sci*. 2014. Vol. 83. P. 281—291. DOI: 10.1016/j.corsci.2014.02.026.
17. Knittel S., Mathieu S., Vilasi M. The oxidation behaviour of uniaxial hot pressed MoSi₂ in air from 400 to 1400 °C. *Intermetallics*. 2011. Vol. 19. Iss. 8. P. 1207—1215. DOI: 10.1016/j.intermet.2011.03.029.
18. Fei X., Niu Y., Ji H., Huang L., Zheng X. Oxidation behavior of ZrO₂ reinforced MoSi₂ composite coatings fabricated by vacuum plasma spraying technology. *J. Therm. Spray Technol*. 2010. Vol. 19. Iss. 5. P. 1074—1080. DOI: 10.1007/s11666-010-9505-0.
19. Potanin A.Yu., Pogozhev Yu.S., Levashov E.A., Novikov A.V., Shvindina N.V., Sviridova T.A. Kinetics and oxidation mechanism of MoSi₂—MoB ceramics in the 600—1200 °C temperature range. *Ceram.Int*. 2017. Vol. 43. Iss. 13. P. 10478—10486. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.05.093.
20. Wei W.-C.J., Tsung-Ming W. Oxidation of carbon/carbon composite coated with SiC—(Si/ZrSi₂)—ZrSi₂. *Carbon*. 1994. Vol. 32. Iss. 4. P. 605—613. DOI: 10.1016/0008-6223(94)90079-5.
21. Feng T., Li H.-J., Shi X.-H., Yang X., Li Y.-X., Yao X.-Y. Sealing role of B₂O₃ in MoSi₂—CrSi₂—Si/B-modified coating for C/C composites. *Corr. Sci*. 2012. Vol. 60. P. 4—9. DOI: 10.1016/j.corsci.2012.04.018.
22. Chamberlain A.L., Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E., Ellersby D.E. High-strength zirconium diboride-based ceramics. *J. Am. Ceram. Soc*. 2004. Vol. 87. Iss. 6. P. 1170—1172. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2004.01170.x.
23. Monteverde F. The thermal stability in air of hot-pressed diboride matrix composites for uses at ultra-high temperatures. *Corros. Sci*. 2005. Vol. 47. Iss. 8. P. 2020—2033. DOI: 10.1016/j.corsci.2004.09.019.
24. Rogachev A.S., Mukasyan A.S. Combustion for materials synthesis. N.Y.: Taylor and Francis, 2015.
25. Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В., Максимов Ю.М., Юхвид В.И. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза: Учеб. пос. М.: Изд. дом МИСиС, 2011.
Levashov E.A., Rogachev A.S., Kurbatkina V.V., Maksimov Yu.M., Yukhvid V.I. Promissory materials and processes of self-propagating high-temperature synthesis. Moscow: MISIS, 2011 (In Russ.).
26. Borovinskaya I.P., Gromov A.A., Levashov E.A., Maksimov Y.M., Mukasyan A.S., Rogachev A.S. Concise encyclopedia of self-propagating high-temperature synthesis: History, theory, technology, and products. Elsevier, 2017.
27. Wu W.-W., Zhang G.-J., Kan Y.-M., Wang P.-L. Combustion synthesis of ZrB₂—SiC composite powders ignited in air. *Mater. Lett*. 2009. Vol. 63. Iss. 16. P. 1422—1424. DOI: 10.1016/j.matlet.2009.03.038.
28. Khanra A.K., Pathak L.C., Godkhindi M.M. Double SHS of ZrB₂ powder. *J. Mater. Process. Technol*. 2008. Vol. 202. Iss. 1-3. P. 386—390. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2007.09.007.
29. Camurlu H.E., Maglia F. Preparation of nano-size ZrB₂ powder by self-propagating high-temperature synthesis. *J. Eur. Ceram. Soc*. 2009. Vol. 29. Iss. 8. P. 1501—1506. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.09.006.
30. Iatsyuk I.V., Pogozhev Yu.S., Levashov E.A., Novikov A.V., Kochetov N.A., Kovalev D.Yu. Combustion synthesis of high-temperature ZrB₂—SiC ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc*. 2018. Vol. 38. Iss. 7. P. 2792—2801. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.02.016.
31. Mishra S.K., Das S., Ramchandrarao P. Microstructure evolution during sintering of self-propagating high-temperature synthesis produced ZrB₂ powder. *J. Mater. Res*. 2002. Vol. 17. Iss. 11. P. 2809—2814. DOI: 10.1557/JMR.2002.0408.

32. Licheri R., Orrù R., Musa C., Cao G. Combination of SHS and SPS Techniques for fabrication of fully dense ZrB_2 — ZrC — SiC composites. *Mater. Lett.* 2008. Vol. 62. Iss. 3. P. 432—435. DOI: 10.1016/j.matlet.2007.05.066.
33. Hu P., Gui K., Hong W., Zhang X. Preparation of ZrB_2 — SiC ceramics by single-step and optimized two-step hot pressing using nanosized ZrB_2 powders. *Mater. Lett.* 2017. Vol. 200. P. 14—17. DOI: 10.1016/j.matlet.2017.04.089.
34. Wu W.-W., Zhang G.-J., Kann Y.-M., Wang P.-L., Vanmeensel K., Vleugels J., O. Van der Biest. Synthesis and microstructural features of ZrB_2 — SiC -based composites by reactive spark plasma sintering and reactive hot pressing. *Scr. Mater.* 2007. Vol. 57. Iss. 4. P. 317—320. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2007.04.025.
35. Pogozhev Yu.S., Iatsyuk I.V., Potanin A.Yu., Levashov E.A., Novikov A.V., Kochetov N.A., Kovalev D.Yu. The kinetics and mechanism of combusted Zr — B — Si mixtures and the structural features of ceramics based on zirconium boride and silicide. *Ceram. Int.* 2016. Vol. 42. Iss. 15. P. 16758—16765. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.07.157.
36. Stevens R. Zirconia and zirconia ceramics. Twickenham: Magnesium Elektron, 1986.
37. Mihai L.L., Parlatescu I., Gheorghe C., Andreescu C., Bechir A., Pacurar M., Cumpata C.N. In vitro study of the effectiveness to fractures of the aesthetic fixed restorations achieved from zirconium and alumina. *Rev. Chim.* 2014. Vol. 65. No. 6. P. 725—729.
38. Evans A.G., Cannon R.M. Toughening of brittle solids by martensitic transformations. *Acta Metall.* 1986. Vol. 34. Iss. 5. P. 761—800. DOI: 10.1016/0001-6160(86)90052-0.
39. Yadav A.K., Ponnillavan V., Kannan S. Crystallization of ZrSiO_4 from a SiO_2 — ZrO_2 binary system: The concomitant effects of heat treatment temperature and TiO_2 additions. *Crystal Growth Design.* 2016. Vol. 16. Iss. 9. P. 5493—5500. DOI: 10.1021/acs.cgd.6b00959.