

УДК 621.763

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-2-29-43

## Особенности синтеза, структура и свойства перспективной высокотемпературной керамики системы Hf–Ta–B–Ti–Si

© 2020 г. В.В. Курбаткина, Е.И. Пацера, Д.В. Смирнов, Е.А. Левашов

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 25.10.19 г., доработана 15.01.20 г., подписана в печать 03.02.20 г.

Исследованы особенности элементного синтеза керамических материалов системы Hf–Ta–B–Ti–Si для получения перспективной высокотемпературной керамики и анализа ее структуры и свойств. Изучены макрокинетические параметры самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Построены зависимости температуры и скорости горения от начальной температуры. Установлено, что определяющую роль в процессе горения играют химические превращения, протекающие через жидкую фазу. Путем остановки фронта горения в медном клине изучены процессы структуро- и фазообразования. Определен механизм формирования фаз в волне горения. После контактного плавления Si и Ti и растворения в расплаве B, Hf и Ta по механизму реакционной диффузии из пересыщенного расплава выделяются первичные кристаллы диборидов гафния, титана и тантала. Благодаря близости кристаллических решеток формируется двухфазная структура, состоящая из многокомпонентных твердых растворов на основе диборида и боридосилицида. Пористые продукты синтеза заданного состава перерабатывали в порошок необходимой фракции для последующего спекания методами горячего прессования (ГП) и искрового плазменного спекания (ИПС). Выявлено, что консолидированные методами ГП, ИПС и силового СВС-компактирования образцы имеют близкий фазовый состав, содержащий твердые растворы на основе диборида (Hf,Ti,Ta)<sub>2</sub>B<sub>2</sub> и боридосилицида (Hf,Ti,Ta)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>B. Из керамики, полученной по указанным технологиям, были изготовлены стандартные образцы для оценки физико-механических свойств. Установлено, что твердость и модуль упругости твердого раствора (Hf,Ti,Ta)<sub>2</sub>B<sub>2</sub> в 2–3 раза выше, чем у боридосилицида (Hf,Ti,Ta)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>B. Плотность полученной керамики в зависимости от состава варьируется от 8 до 6,5 г/см<sup>3</sup>, что соответствует пористости менее 5 %. Определены температурные зависимости теплоемкости и температуропроводности. Теплопроводность керамики, полученной методами ГП и ИПС, составила 24,05 и 23,1 Вт/(м·К) соответственно.

**Ключевые слова:** самораспространяющийся высокотемпературный синтез, борид, боридосилицид, твердые растворы, твердость, модуль упругости, теплопроводность.

**Курбаткина В.В.** – канд. техн. наук, вед. науч. сотрудник Научно-учебного центра (НУЦ) СВС МИСиС–ИСМАН (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: vvkurb@mail.ru.

**Пацера Е.И.** – канд. техн. наук, науч. сотрудник НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. E-mail: patsera\_yevgeniy@mail.ru.

**Смирнов Д.В.** – лаборант НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. E-mail: dis5980@gmail.com.

**Левашов Е.А.** – докт. техн. наук, проф., акад. РАЕН, директор НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН, зав. кафедрой порошковой металлургии и функциональных покрытий НИТУ «МИСиС». E-mail: levashov@shs.misis.ru.

**Для цитирования:** Курбаткина В.В., Пацера Е.И., Смирнов Д.В., Левашов Е.А. Особенности синтеза, структура и свойства перспективной высокотемпературной керамики системы Hf–Ta–B–Ti–Si. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2020. No. 2. С. 29–43.  
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-2-29-43.

Kurbatkina V.V., Patsera E.I., Smirnov D.V., Levashov E.A.

### **Synthesis features, structure and properties of promising high-temperature ceramics in the Hf–Ta–B–Ti–Si system**

The study covers the elemental synthesis features of Hf–Ta–B–Ti–Si ceramic materials used to obtain promising high-temperature ceramics and analyze its structure and properties. The macrokinetics of self-propagating high-temperature synthesis (SHS) were studied. Combustion temperature and velocity as a function of initial temperature were plotted. It was established that chemical interactions occurring in the liquid phase play a pivotal role in the combustion process. Structure and phase formation processes were studied using the stopped combustion front technique. The mechanism of phase formation in the combustion wave was determined. The primary crystals of hafnium, titanium and tantalum diborides are precipitated from the super-saturated melt after the Si and Ti contact melting and B, Hf and Ta dissolution in the melt through the reactive diffusion process. A two-phase structure consisting of complex solid solutions based on diboride and borosilicide is formed due to the similarity of the crystal lattices. Porous

synthesis products of the specified composition were milled into powders with the required particle size distribution for subsequent hot pressing (HP) or spark plasma sintering (SPS). It was found that specimens produced by HP, SPS, and SHS pressing feature a similar phase composition containing solid solutions based on diboride ( $\text{Hf,Ti,TaB}_2$ ) and borosilicide ( $\text{Hf,Ti,Ta}_5\text{Si}_3\text{B}$ ). Specimens were made of ceramics produced using the above technologies for physical-mechanical testing. It was found that the hardness and elastic modulus of ( $\text{Hf,Ti,TaB}_2$ ) solid solution are 2–3 times higher than that of ( $\text{Hf,Ti,Ta}_5\text{Si}_3\text{B}$ ) borosilicide. Depending on composition, the density of ceramics produced varied from 8 to 6.5 g/cm<sup>3</sup>, which corresponds to a porosity of less than 5 %. Temperature dependences of heat capacity and diffusivity were determined. The heat conductivity of ceramics produced by HP and SPS was 24.05 and 23.1 W/(m·K), respectively.

**Keywords:** self-propagating high-temperature synthesis, boride, borosilicide, solid solutions, hardness, elastic modulus, heat conductivity.

**Kurbatkina V.V.** – Cand. Sci. (Tech.), Leading researcher, Scientific-Educational Centre (SEC) of SHS, MISIS–ISMAN (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: vvkurb@mail.ru.

**Patsera E.I.** – Cand. Sci. (Tech.), Researcher, SEC of SHS, MISIS–ISMAN. E-mail: patsera\_yevgeniy@mail.ru.

**Smirnov D.V.** – Laboratory assistant, Master, SEC of SHS, MISIS–ISMAN. E-mail: dis5980@gmail.com

**Levashov E.A.** – Dr. Sci. (Tech.), Prof., Acad. of RANS, Director of the Scientific-educational center SHS, MISIS–ISMAN, Head of the Department of powder metallurgy and functional coatings, NUST «MISIS». E-mail: levashov@shs.misis.ru.

**Citation:** Kurbatkina V.V., Patsera E.I., Smirnov D.V., Levashov E.A. Synthesis features, structure and properties of promising high-temperature ceramics in the Hf–Ta–B–Ti–Si system. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Universities' Proceedings. Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2020. No. 2. P. 29–43 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-2-29-43.

## Введение

Создание высокотемпературных материалов для работы в экстремальных условиях эксплуатации: при температурах выше 2000 °С, окислительной среде и повышенных механических нагрузках, является крайне актуальной задачей [1–6]. Основой таких материалов служат тугоплавкие соединения — дибориды гафния, тантала и циркония [4–6]. Большинство работ в этой области посвящены  $\text{HfB}_2$  и композитам на его основе. Диборид гафния обладает самой высокой температурой плавления (3523 К) среди боридов, высокими теплопроводностью, твердостью и прочностью на изгиб в широком интервале температур. Это относится как к однофазному дибориду гафния, так и к композиционным материалам на его основе. Однако механические свойства последних существенно зависят от их структуры и пористости [7–10].

При получении изделий из сверхвысокотемпературных композиционных материалов (СВТКМ) необходимо свести к минимуму пористость. Для этого используют активаторы спекания, в том числе дисилициды тантала и молибдена [7]. Добавление  $\text{TaSi}_2$  при спекании композиций на основе  $\text{ZrB}_2$ ,  $\text{HfB}_2$  и  $\text{ZrB}_2$ — $\text{SiC}$  приводит к интенсификации процесса и формированию боридно-силицидного твердого раствора с повышенной стойкостью к высокотемпературному окислению (жаростойкостью) [5, 11–14].

Для повышения жаростойкости  $\text{HfB}_2$  в качестве легирующей добавки используют карбиды  $\text{HfC}$  или  $\text{SiC}$  [10–16], которые улучшают этот показатель за счет уменьшения степени разрушения защитного поверхностного слоя вследствие образования восстановительной атмосферы СО. Это приводит к появлению пор и позволяет газу  $\text{B}_2\text{O}_3$  удаляться с меньшим повреждением пленки  $\text{HfO}_2$ . Боридно-силицидные композиты  $\text{HfB}_2$ — $\text{MoSi}_2$  и  $\text{HfB}_2$ — $\text{TaSi}_2$  показали относительно высокую стойкость к окислению. Присутствие в составе сплава кремния приводит к образованию слоя  $\text{SiO}_2$  либо слоя боросиликатного стекла, что обеспечивает стабильность и защитные свойства до 1600 °С. Авторы [17] путем сочетания технологий самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и искрового плазменного спекания (ИПС) получили керамику составов  $\text{MeB}_2$ — $\text{SiC}$  и  $\text{MeB}_2$ — $\text{MeC}$ — $\text{SiC}$  (где  $\text{Me} = \text{Zr, Hf, Ta}$ ) с относительной плотностью более 96 % и высокими показателями твердости, вязкости разрушения и стойкости к окислению. Данный подход оказался более эффективным по сравнению с традиционными способами получения подобных материалов [17–25].

Дополнительным методом увеличения окислительной стойкости является использование в качестве основы СВТКМ комплексных твердорастворных соединений диборидов, например  $(\text{Hf,Ta})\text{B}_2$ . Такой твердый раствор обладает более высокой

стойкостью к окислению по сравнению с простыми диборидами [16, 17].

Важным фактором обеспечения работоспособности СВТКМ является высокая теплопроводность [1–3, 7], которая позволяет снизить градиент температур по сечению детали и, следовательно, термические напряжения. Теплопроводность боридов превосходит таковую других тугоплавких соединений, в том числе карбидов. Сочетание высокой теплопроводности и низкого коэффициента термического расширения (КТР) обуславливает повышенную стойкость материала к термическому удару [7–9].

Недостатком материалов на основе диборида гафния является его высокая плотность 10,5 г/см<sup>3</sup>. Легирование танталом не снижает плотность и себестоимость материала. Ранее было показано [23], что в зависимости от содержания тантала плотность (Hf,Ta)B<sub>2</sub> увеличивается с 10,95 до 11,04 г/см<sup>3</sup>. В качестве легирующей добавки и источника кремния было выбрано соединение Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> с плотностью 4,30 г/см<sup>3</sup>, содержание которого варьировалось в диапазоне 18–45 %. Введение кремния повышает жаростойкость за счет образования при температуре выше 1100 °С защитного слоя HfB<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub> [24–26].

Плотную керамику в системе Hf–Ta–B–Ti–Si можно получить в одну стадию по технологии силового СВС-компактирования (СВС-К) [15]. При этом силициды с более низкой температурой плавления выполняют роль связки в процессе деформации горячих продуктов синтеза и заполняют поры, образованные боридным каркасом. Синтезированные без приложения давления пористые продукты легко измельчаются, поскольку твердость силицидов в 3 раза ниже, чем у боридов [27]. Последующая консолидация порошков методами ГП и ИПС может обеспечить получение плотной керамики.

Целью данной работы являлось исследование особенностей синтеза керамических материалов в

системе Hf–Ta–B–Ti–Si, получение перспективной высокотемпературной беспористой керамики и анализ ее структуры и свойств.

## Материалы и методы исследования

Для проведения элементарного синтеза готовились реакционные смеси из порошков, марки и крупность которых представлены в табл. 1. Расчетные составы смесей, используемых в работе, приведены в табл. 2.

Адиабатические температуры горения ( $T_{ad}$ ) и равновесный состав продуктов горения для изучаемых составов рассчитывали с помощью программы Thermo [28].

Процесс горения изучали в лабораторном реакторе в среде аргона по методике, описанной в [29]. Запись процесса горения осуществляли с помощью высокоскоростной видеокамеры «Panasonic» WVBL600, обеспечивающей 15-кратное увеличение изображения. Одновременно на компьютере запускали программу для построения зависимости температуры в волне горения от времени. Погрешность измерений температуры смеси ( $T_c$ ) составляла 10–50 град.

Таблица 1. Исходные порошки

| Материал | Марка порошка                      | Ср. размер частиц $d$ , мкм |
|----------|------------------------------------|-----------------------------|
| Тантал   | ТаПМ<br>(ТУ647РК30054230-436-2000) | < 74                        |
| Гафний   | ГФМ-2<br>(ТУ 48-4-176-85)          | < 74                        |
| Титан    | ПТС<br>(ТУ 14-22-57-92)            | < 100                       |
| Кремний  | КЭФ-4.5<br>(ГОСТ 19658)            | < 63                        |
| Бор      | Б-99А<br>(ТУ 1-92-154-90)          | < 1                         |

Таблица 2. Расчетные составы смесей

| № состава | Фазовый состав, мас. %  | Содержание компонентов, мас. % |       |      |       |       |
|-----------|---|--------------------------------|-------|------|-------|-------|
|           |   | Hf                             | Ta    | B    | Ti    | Si    |
| 1         | 82%(Hf,Ta)B <sub>2</sub> + 18%Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> | 58,8                           | 14,72 | 8,88 | 13,02 | 4,58  |
| 2         | 75%(Hf,Ta)B <sub>2</sub> + 25%Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> | 53,51                          | 13,4  | 8,09 | 18,49 | 6,51  |
| 3         | 65%(Hf,Ta)B <sub>2</sub> + 35%Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> | 46,3                           | 11,6  | 7,1  | 25,9  | 9,1   |
| 4         | 55%(Hf,Ta)B <sub>2</sub> + 45%Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> | 39,25                          | 9,83  | 5,92 | 33,28 | 11,72 |

Стадийность протекания структурных и фазовых превращений в волне горения исследовали на образцах с остановленным фронтом горения (ОФГ), полученных путем закалки в медном клине [29]. Данный метод позволяет зафиксировать промежуточные микроструктуры в разных областях волны горения: зоне прогрева, зоне горения и зоне вторичного фазообразования.

Фазовый состав образцов исследовали на автоматизированном дифрактометре ДРОН 4-07 с использованием монохроматического  $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Съемку проводили по точкам (в режиме шагового сканирования) в интервале углов  $2\theta = 10^\circ\div 110^\circ$ , шаг съемки составлял  $0,1^\circ$ , экспозиция на точку съемки — 4 с. Результаты обрабатывались в автоматическом режиме с использованием картотеки JCPDS и специального пакета программ [30]. Относительная ошибка определения объемных долей фаз составляла 5–10 %, а периодов решетки —  $\Delta a/a = 0,00010\div 0,00015$  нм.

Микроструктуру, морфологию и состав структурных составляющих изучали на сканирующем электронном микроскопе «Hitachi» S-3400N, оснащенном рентгеновским энергодисперсионным спектрометром NORAN. Элементный состав структурных компонентов определяли при ускоряющих напряжениях 5–20 кВ по 5 независимым измерениям в различных точках образца.

Наработку продуктов синтеза проводили в песчаной пресс-форме без приложения давления для получения пористых спеков, которые затем измельчались до порошковой фракции менее 50 мкм. Гранулометрический состав порошков оценивали методом лазерной дифракции на приборе ANALYSETTE 22 MicroTecplus фирмы «FRITSCH» (Германия), позволяющем измерять частицы размером от 80 нм до 2000 мкм.

Полученные порошки консолидировали на установке горячего прессования DSP-515 SA («Dr. Fritsch Sondermaschinen GmbH», Германия) при давлении 50 МПа, температуре 1800 °С, времени спекания 10 мин, скорости нагрева 50 °С/мин, а также на установке искрового плазменного спекания (ИПС) Labox 650 («Sinter Land», Япония).

Кроме того, по технологии силового СВС-компактирования в песчаной пресс-форме при давлении 7 МПа были получены беспористые заготовки диаметром 48 мм и толщиной 8 мм, из которых вырезались образцы для исследований.

Твердость и модуль упругости определяли на нанотвердомере Nano-Hardness Tester («CSM Instru-

ments», Швейцария) методом измерительного матричного индентирования [31]. Испытания проводили путем вдавливания алмазного индентора Берковича при максимальной нагрузке 10 мН. Скорость линейного нагружения—разгрузки составляла 16 мН/мин, время удержания усилия на контакте — 5 с, шаг матрицы индентирования — около 20 мкм, число точек —  $3\times 3$ .

Значения твердости и модуля упругости рассчитывали с использованием программного обеспечения Indentation 3.0 («CSM Instruments»). Плотность компактных образцов измеряли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде на весах Sartorius ME 235, оборудованных специальной оснасткой. Плотность беспористого материала оценивали с помощью гелиевого пикнометра AccuPyc II 1340 фирмы «Micromeritics» (США).

Измерение теплоемкости проводили в соответствии с ASTM E 1269 на приборе DSC 404 C Pegasus фирмы «NETZSCH» (Германия) методом дифференциальной сканирующей калориметрии. В качестве стандартного образца с известной температурной зависимостью теплоемкости использовали сапфировый образец. Температурный диапазон измерений составил 40–900 °С, скорость нагрева — 20 °С/мин.

Температуропроводность определяли методом лазерной вспышки на приборе NETZSCH LFA 457 MicroFlash (Германия). При этом использовали математическую модель «Cape-Lehmann + коррекция импульса», учитывающую фронтальные и радиальные потери тепла. В приборе установлен ИК-датчик на основе InSb. По результатам измерений рассчитывали теплопроводность ( $\lambda$ , Вт/(м·К)) по формуле

$$\lambda = \rho \alpha C_p,$$

где  $\rho$  — плотность, г/см<sup>3</sup>;  $\alpha$  — температуропроводность, мм<sup>2</sup>/с;  $C_p$  — теплоемкость, Дж/(г·К).

## Результаты и их обсуждение

### Исследование процесса горения

Адиабатические температуры горения составов 1–4 приведены в табл. 3, из которой видно, что для образцов с содержанием 35–45 %  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  величина  $T_{ad}$  не меняется и составляет 2402 К.

Эксперименты по измерению значений  $T_c$  порошковых смесей вышеуказанных составов про-

Таблица 3. Адиабатические температуры горения смесей  $(\text{Hf}, \text{TaB}_2) + \text{Ti}_5\text{Si}_3$ 

| № состава | $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ , мас. % | $T_{ad}$ , К |
|-----------|-----------------------------------|--------------|
| 1         | 18                                | 2773         |
| 2         | 25                                | 2537         |
| 3         | 35                                | 2402         |
| 4         | 45                                | 2402         |

водили в диапазоне начальных температур  $T_0 = 297\text{--}573$  К. Установлено, что экспериментальная температура горения слабо зависит от  $T_0$  (рис. 1). Это свидетельствует об образовании в зонах прогрева и горения большого количества расплава: выше 1687 К происходит плавление кремния, а при 1943 К — плавление титана (рис. 2). Кроме того, в данной системе в интервале температур 1573—1658 К возможны 4 эвтектические реакции в местах контакта частиц гафния, тантала, титана и бора с кремнием [32]. После окончания плавления

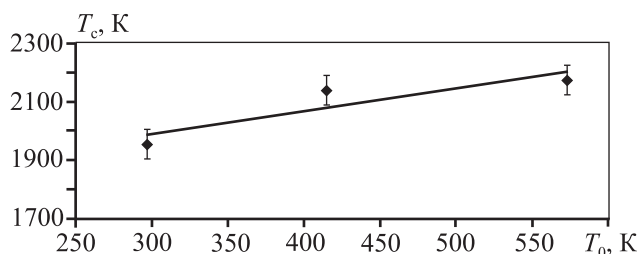
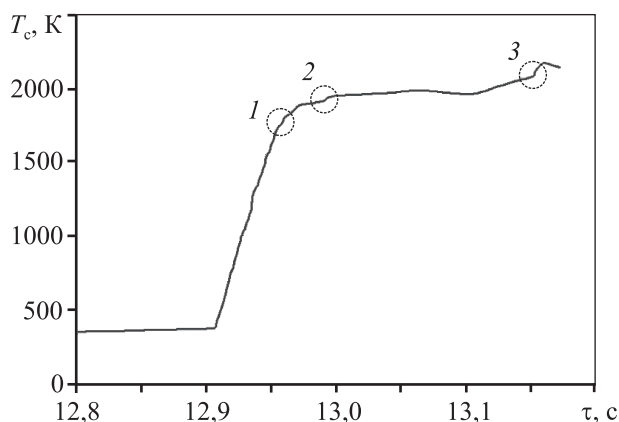


Рис. 1. Зависимость температуры горения состава 4 от начальной температуры

Рис. 2. Температурный профиль волны горения состава 4 при  $T_0 = 297$  К

1 — плавление кремния, 2 — плавление титана, 3 — кристаллизация из расплава тугоплавких соединений

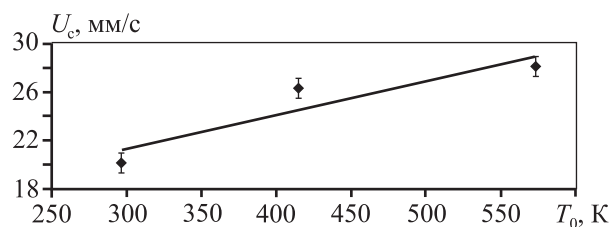


Рис. 3. Зависимость скорости горения состава 4 от начальной температуры

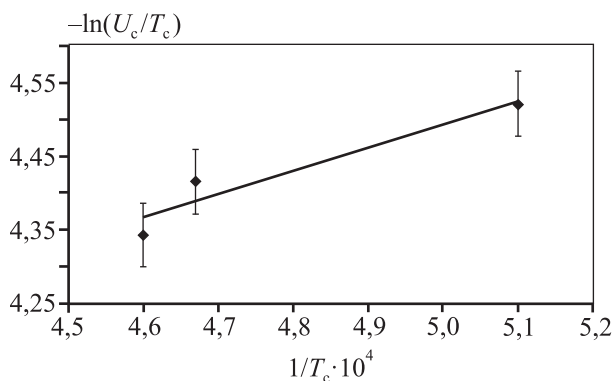


Рис. 4. Полулогарифмическая зависимость скорости горения от обратной температуры горения смеси состава 4

ния титана и кремния температура возрастает до 1900—2000 К, и по мере насыщения расплава бором в течение 0,2 с начинается кристаллизация силицидных и боридных фаз, что сопровождается ростом температуры до 2100—2200 К.

В отличие от системы  $\text{Hf—Ta—B}$  [23], где скорость горения ( $U_c$ ) с ростом  $T_0$  от 297 до 573 К увеличивается от 1,5 до 4,0 мм/с, в исследуемой системе  $\text{Hf—Ta—B—Ti—Si}$  величина  $U_c$  на порядок выше и меняется от 22 мм/с при  $T_0 = 297$  К до 30 мм/с при  $T_0 \geq 415$  К (рис. 3).

Значения эффективной энергии активации процесса горения ( $E_a$ ) были рассчитаны из зависимостей  $T_c(T_0)$  и  $U_c(T_0)$  с помощью уравнения Аррениуса путем построения графика в полулогарифмических координатах (рис. 4).

Для состава 4 эффективная энергия активации составила 53 кДж/моль, что существенно меньше, чем при горении трехкомпонентной смеси  $\text{Hf—Ta—B}$  с образованием комплексного диборида  $(\text{Hf}, \text{Ta})\text{B}_2$  ( $E_a = 200$  кДж/моль) и двухфазного соединения  $(\text{Hf}, \text{Ta})\text{B}_2 + \text{TaB}_2$  (230 кДж/моль [23]). Это указывает на определяющую роль химических превращений, протекающих через жидкую фазу.

### Структурообразование в волне горения. Исследование остановленного фронта горения (ОФГ)

Изучение стадийности протекания химических и структурных превращений в волне горения проводили методом закалки фронта горения. Из-за высокой скорости процесса остановить волну горения удалось только в смеси состава 4. На рис. 5, *a* показана структура исходной смеси, в которой гафний, тантал, титан и кремний представлены частицами размером 5–60 мкм, а бор — менее 1 мкм, на рис. 5, *б* — структура закаленного в медном клине образца состава 4.

На рис. 6 представлена микроструктура зоны горения. Зона прогрева в данном случае очень уз-

кая и практически не отличается от зоны исходных компонентов. В начале зоны горения можно видеть нерасплавившиеся частицы тантала, гафния и даже титана. Белая частица на рис. 6, *a* — тантал, ниже располагаются частицы титана. Центр частиц (более темный) обогащен титаном, а поверхность — гафнием, танталом и бором. В отличие от смесей Hf–Ta–B [23] и Zr–Ta–B [16] в зоне горения отсутствуют частицы, на поверхности которых находятся зерна и ободки боридных фаз.

На рис. 6, *б* хорошо видно, что Ti–Si-расплав растекается по поверхности реакционной смеси. При этом происходит растворение компонентов в расплаве с образованием первичных продуктов реакции — тугоплавких боридов. В системе Hf–Ta–Ti–B–Si в начале зоны горения наблюдались

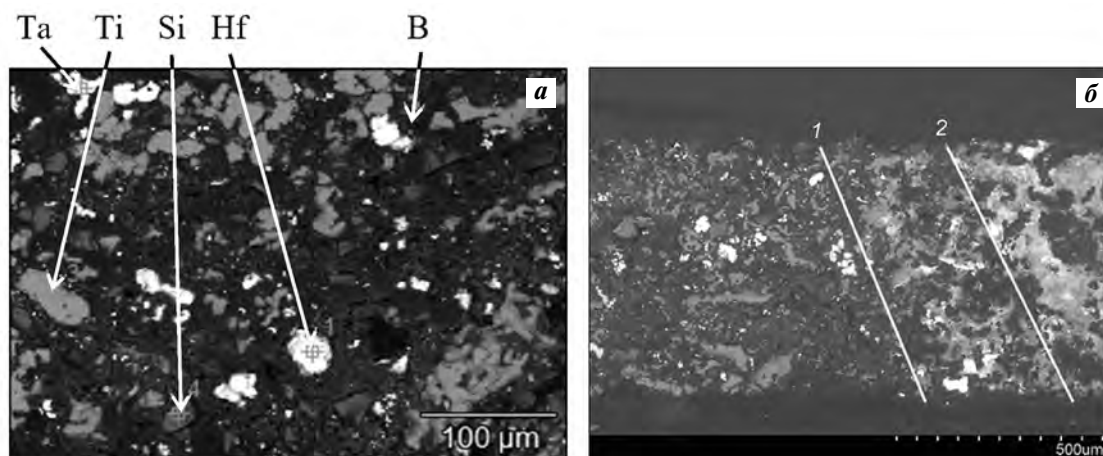


Рис. 5. Структура реакционной смеси состава 4 (*a*) и остановленного фронта горения (*б*)

Линиями 1 и 2 условно разделены зоны исходных компонентов, горения и догорания

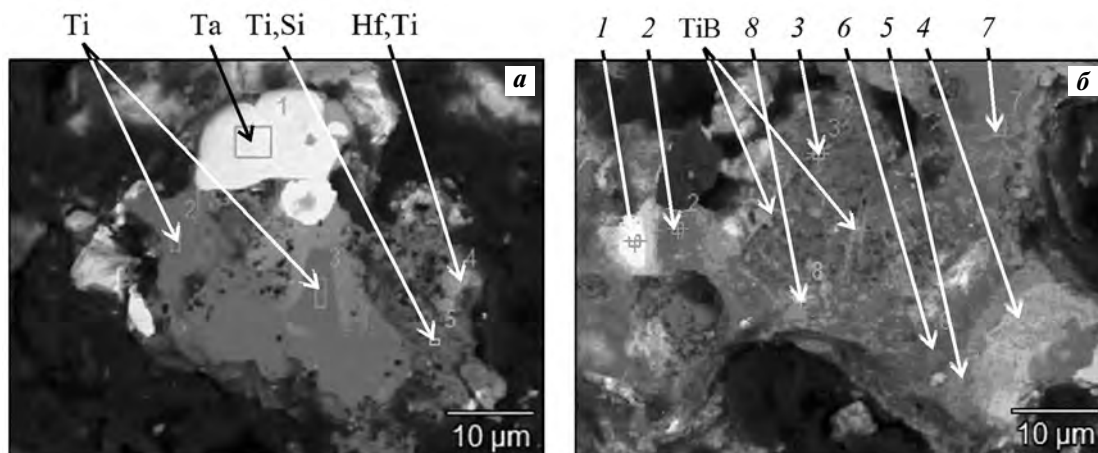


Рис. 6. Микроструктура начала зоны горения ОФГ смеси состава 4

*a* — на границе с зоной прогрева; *б* — после плавления кремния

отдельные бориды игольчатой формы, которые выделяются из расплава.

Ближе к центру зоны горения происходит плавление титана и начинается растворение тугоплавких компонентов с формированием многокомпонентных (комплексных) фаз. Оба этих процесса протекают за  $\sim 0,15$  с. Далее в результате взаимодействия компонентов в расплаве происходит образование простых боридов и боросилицидов. На рис. 6, б (т. 1) показана белая частица тантала, которая окружена светло-серым ободком расплава состава  $Ti_{20}Si_{22}B_{58}$ . За ней располагается темно-серая частица титана (т. 2). На поверхности частицы гафния (т. 4) расплав состава  $Hf_{13}Ti_{52}B_{35}$ , обогащенный титаном и бором, не содержит кремний и тантал. Кремний находится за частицей гафния в сером слое (т. 5) состава  $Ti_{43}Hf_5Si_{30}B_{22}$ . Составы поверхности в точках 3, 6, и 7 близки и соответствуют застывшему расплаву Ti—Si с растворенным в нем бором и мелкими вкраплениями частиц тантала и бора. Состав в т. 8 соответствует  $Ta_{32}Ti_{18}Si_{10}B_{40}$ .

Состав фаз в зоне горения неоднороден. Структура зоны горения содержит большое количество пор, которые образуются вследствие газовой выделения (рис. 7, а, б). В центре зоны горения присутствуют преимущественно боридные фазы. По мере приближения к зоне догорания (рис. 7, в) структура становится более плотной. Исследованные области содержат практически все присутствующие элементы (табл. 4). Максимальная концентрация кремния не превышает 16 %. В центре застывшей капли Ti—Si-расплава появляются мелкие темные включения размером менее 2 мкм, содержащие большое количество бора и титана (см. рис. 7, в и табл. 4, т. 4 и 5).

Ближе к зоне продуктов идет разделение на боридную и силицидную фазы. В первой содержание бора максимально, также присутствуют титан, тантал и гафний, а во второй, соответственно, наблюдается наибольшее содержание кремния и в малых количествах — гафний, титан и тантал. Силициды титана, гафния и тантала имеют оди-

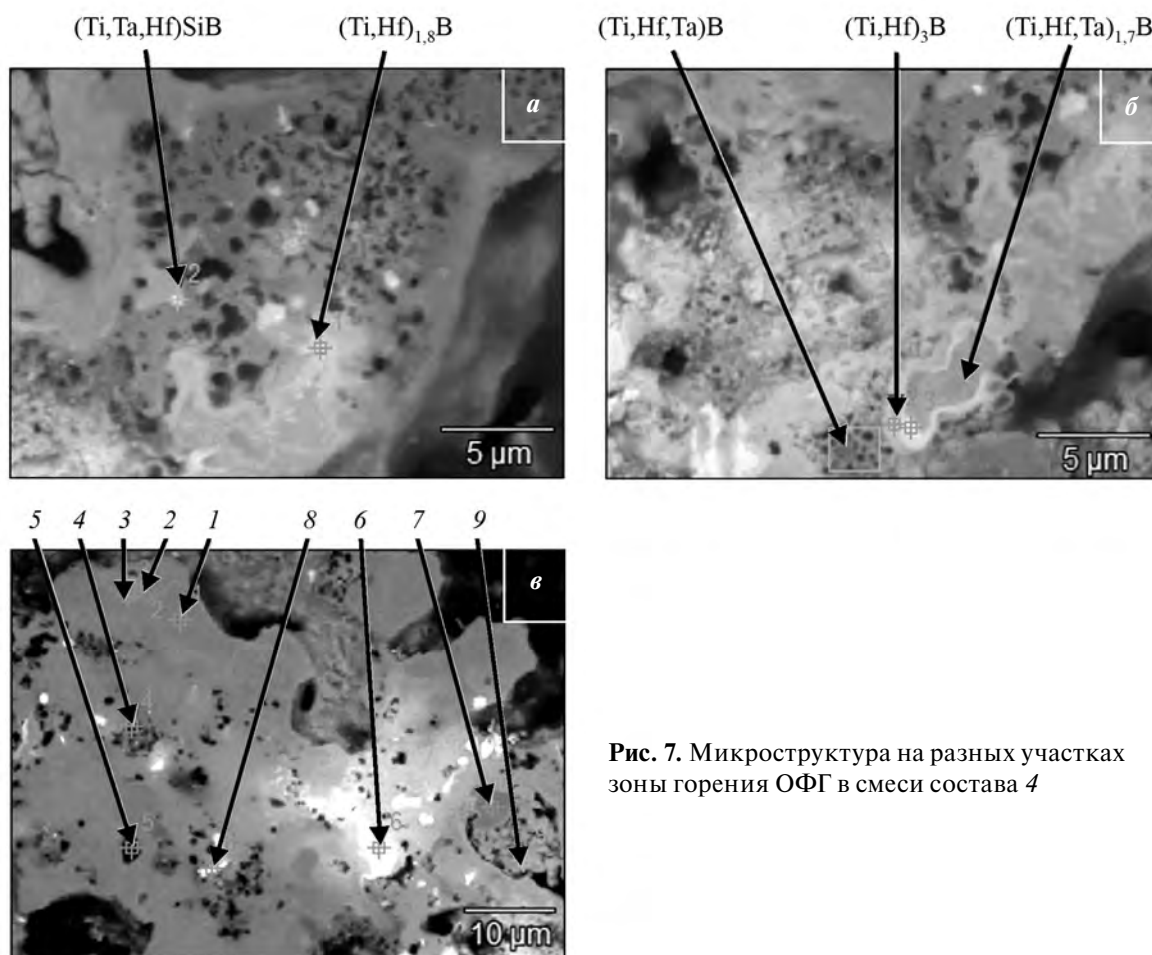


Рис. 7. Микроструктура на разных участках зоны горения ОФГ в смеси состава 4

Таблица 4. Результаты ЭДС в зоне горения

| Область анализа<br>(см. рис. 7, в) | Расчетный состав фаз, ат. %                            |
|------------------------------------|--|
| 1                                  | $\text{Ti}_{91}\text{Si}_5\text{B}_4$                  |
| 2                                  | $\text{Ti}_{77}\text{Si}_{13}\text{B}_{10}$            |
| 3                                  | $\text{Ti}_{80}\text{Si}_{13}\text{B}_7$               |
| 4                                  | $\text{Ti}_{41}\text{B}_{43}\text{Si}_{16}$            |
| 5                                  | $\text{Ti}_{29}\text{B}_{71}$                          |
| 6                                  | $\text{Hf}_{46}\text{Ti}_{10}\text{Ta}_8\text{B}_{36}$ |
| 7                                  | $\text{Ti}_{89}\text{Hf}_2\text{Si}_5\text{B}_4$       |
| 8                                  | $\text{Hf}_{46}\text{Ti}_{10}\text{Ta}_8\text{B}_{36}$ |
| 9                                  | $\text{Ti}_{59}\text{Si}_9\text{Hf}_4\text{B}_{28}$    |

Таблица 5. Кристаллическая структура исследуемых фаз [27, 32]

| Соединение               | Символ Пирсона | Параметры решетки, нм |          |
|--------------------------|----------------|-----------------------|----------|
|                          |                | <i>a</i>              | <i>c</i> |
| $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ | hP16 P6/mcm    | 0,7429                | 0,5139   |
| $\text{Hf}_5\text{Si}_3$ | hP16 P6/mcm    | 0,7890                | 0,5558   |
| $\text{Ta}_5\text{Si}_3$ | hP16 P6/mcm    | 0,7474                | 0,5226   |
| $\text{TiB}_2$           | hP3 P6/mmm     | 0,3030                | 0,3228   |
|                          |                | 0,3036                | 0,3237   |
| $\text{HfB}_2$           | hP3 P6/mmm     | 0,3142                | 0,3477   |
|                          |                | 0,3137                | 0,3469   |
| $\text{TaB}_2$           | hP3 P63/mmm    | 0,3078                | 0,3265   |

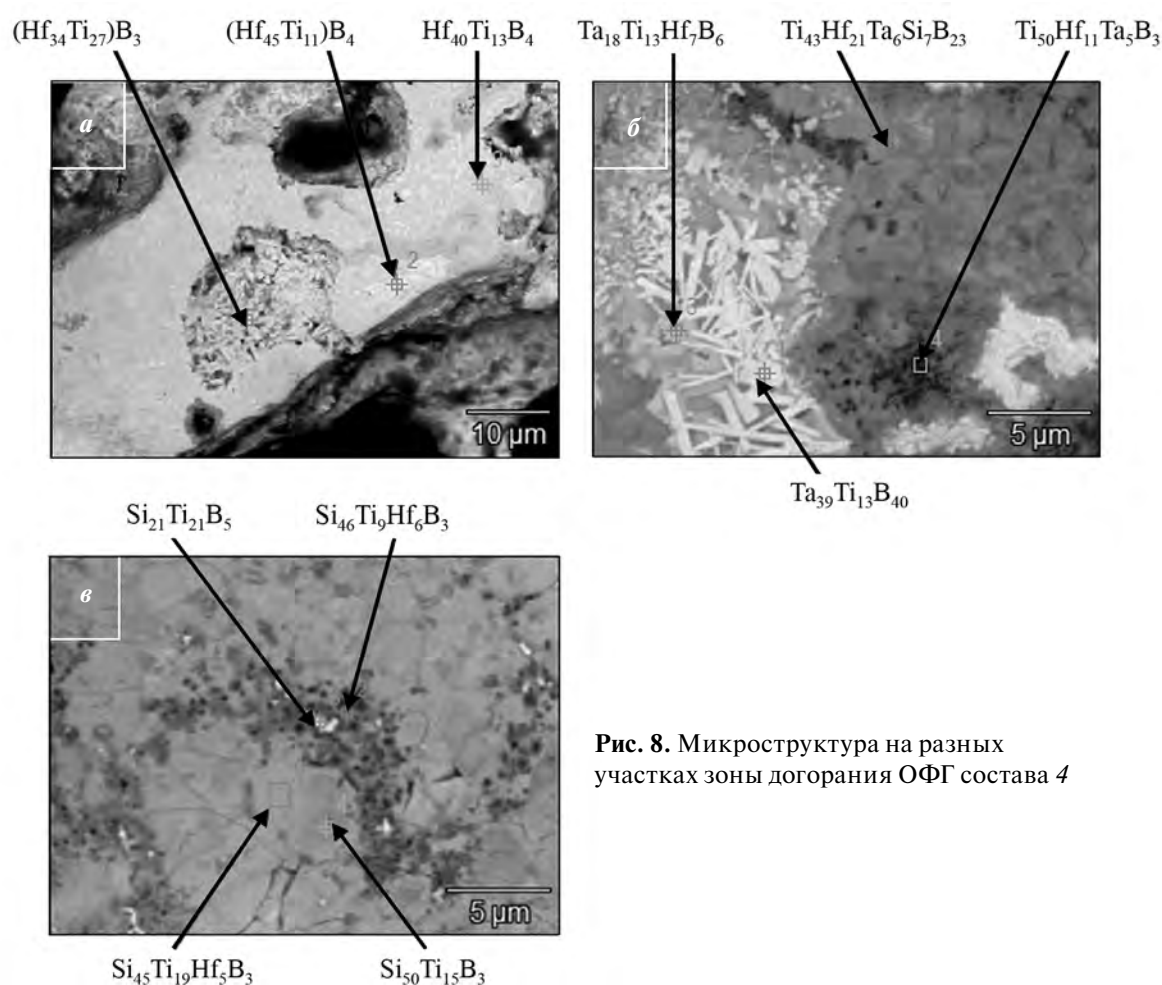


Рис. 8. Микроструктура на разных участках зоны догорания ОФГ состава 4

наковый тип кристаллической решетки с близкими параметрами, что создает условия образования твердых растворов. Аналогичная ситуация и с боридными фазами этих металлов. Как видно из табл. 5, разница в параметрах кристаллической

решетки не превышает 7 %. Известно также, что в  $\text{HfB}_2$  растворяется до 20 %  $\text{TaB}_2$  [26]. В продуктах горения системы  $\text{Hf-Ti-Si-B}$  следует ожидать образования твердых растворов на основе соединений  $\text{HfB}_2$  и  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ .



Таблица 6. Результаты ЭДС в зоне продуктов синтеза

| Область анализа<br>(см. рис. 9) | Расчетный состав фаз, ат.%  |
|---------------------------------|---|
| 1                               | $\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{24}\text{Ta}_{12}\text{Si}_{29}\text{B}_{10}$ |
| 2                               | $\text{Hf}_{22}\text{Ti}_{25}\text{Ta}_9\text{B}_{44}$                  |
| 3                               | $\text{Hf}_{23}\text{Ta}_{20}\text{Ti}_{11}\text{B}_{46}$               |
| 4                               | $\text{Hf}_{23}\text{Ta}_7\text{Ti}_{26}\text{B}_{44}$                  |
| 5                               | $\text{Hf}_{24}\text{Ti}_{25}\text{Ta}_{14}\text{Si}_{28}\text{B}_9$    |
| 6                               | $\text{Ti}_{29}\text{Hf}_{18}\text{Ta}_{11}\text{B}_{42}$               |

В зоне догорания неоднородность по структуре и составу сохраняется (см. рис. 8). Бориды представлены частицами разных форм и цвета, в том числе: светлыми иглами длиной 5–10 мкм и шириной 0,2–1,0 мкм в случае высокого содержания тантала и гафния (рис. 8, а, б), а также темными ограниченными кристаллами, когда концентрация титана больше, чем тантала и гафния (рис. 8, б). Размер структурных составляющих в зоне догорания не превышает нескольких микрометров, а в большинстве случаев — долей микрометра. Поэтому следует рассматривать состав областей, различающихся по цвету. По данным ЭДС бор содержится в темно-серых областях (рис. 8, в). Фаза с высоким содержанием кремния представлена равноосными зернами светло-серого цвета.

Разделение на две основные фазы в зоне догорания не завершается из-за высоких скоростей охлаждения. Полное фазоразделение происходит в области продуктов синтеза. Здесь наблюдается двухфазная структура (рис. 9, табл. 6). Темно-серая боридная фаза состава  $\text{Hf}_{22}\text{Ti}_{25}\text{Ta}_9\text{B}_{44}$  представлена ограниченными кристаллами, представляющи-

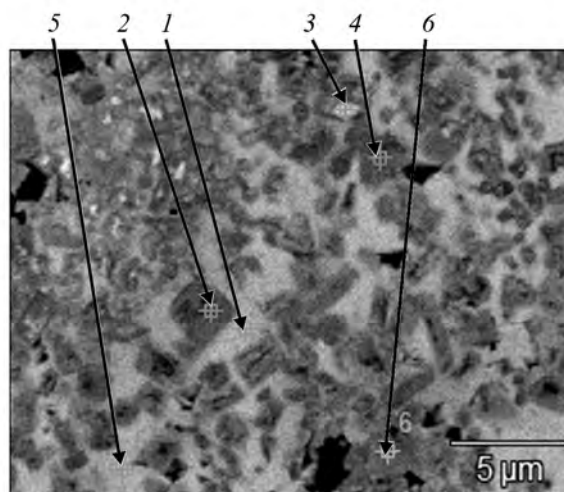


Рис. 9. Микроструктура зоны продуктов синтеза ОФГ состава 4

ми различные сечения гексагональной призмы. Отношение суммарной концентрации металлов к содержанию бора составляет в этой фазе ~1,3, в то время как в диборидах — 0,5. Возможно, это связано с трудностями определения бора методом ЭДС в присутствии тяжелых металлов.

Промежутки между зернами боридов заполнены светло-серой фазой, содержащей кремний, бор и металлы (см. рис. 9), состава  $\text{Hf}_{24}\text{Ti}_{21}\text{Ta}_{11}\text{Si}_{34}\text{B}_{10}$ . Отношение суммарной концентрации металлов к содержанию кремния составляет ~1,66, что соответствует формуле  $(\text{Hf,Ti,Ta})_5\text{Si}_3\text{B}$ .

### Фазовый состав продуктов синтеза

Результаты РФА (рис. 10) продуктов, полученных по технологии силового СВС-компактирования, подтвердили присутствие двух твердых рас-

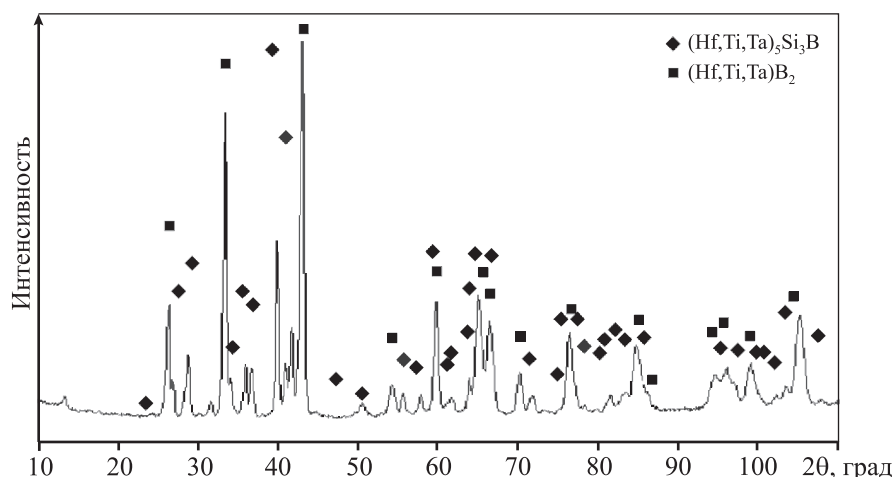


Рис. 10. Рентгенограмма продуктов синтеза из смеси состава 4

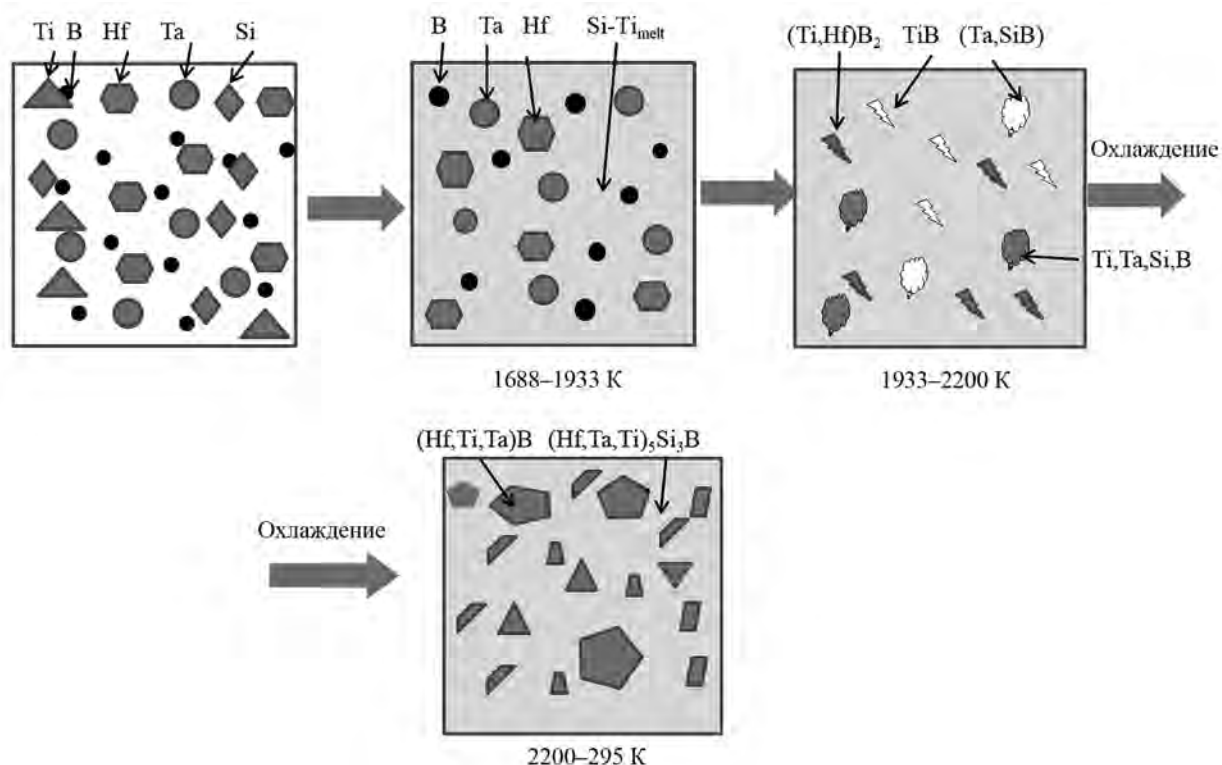


Рис. 11. Схема структурных превращений в волне горения

творов на основе  $(\text{Hf,Ta,Ti})_5\text{Si}_3\text{B}_x$  и  $(\text{Hf,Ta,Ti})\text{B}_2$  с параметрами решетки  $a = 0,7608$  нм,  $c = 0,5244$  нм и  $a = 0,3080$  нм,  $c = 0,3354$  нм соответственно.

Выполненные исследования структуры, химического и фазового составов образца ОФГ, а также термодинамический анализ возможных реакций позволили сформулировать следующую последовательность протекания структурно-фазовых превращений (рис. 11). После достижения температуры 1688 К начинаются плавление кремния и растворение тугоплавких металлов в расплаве. После расплавления титана и растворения в нем В, Hf и Ta количество расплава увеличивается. Для данного состава экспериментальные значения температуры горения составляют 1900–2000 К. Плавление Hf (2505 К) и Ta (3293 К) не происходит, но активное взаимодействие расплава Ti—Si с бором, танталом и гафнием приводит к реакционной диффузии и формированию комплексных боридов и боридосилицидов.

Следует отметить, что образующиеся силицидные и боридные фазы имеют температуру плавления выше температуры горения. Тем не менее массоперенос через жидкую фазу обеспечивает выравнивание концентраций компонентов в образующихся фазах. Присутствие большого коли-

чества жидкой фазы в процессе синтеза позволяет по технологии силового СВС-компактирования получить плотные качественные заготовки.

### Получение компактной керамики

Консолидацию порошков СВТКМ системы Hf—Ti—Ta—Si—В проводили по технологиям силового СВС-К, ГП и ИПС. В случае ГП и ИПС в качестве исходных применяли полученные порошки. Микроструктуры СВТКМ, полученных разными методами, приведены на рис. 12. Видно, что все образцы содержат две основные фазы, одна из которых характеризуется ограниченными кристаллами темно-серого цвета, другая имеет зеренную структуру. В некоторых из них присутствует небольшое количество  $\text{HfO}_2$  в виде светлых включений. Следует отметить, что ГП-образцы имеют более крупные зерна боридной фазы размером 5–7 мкм и боридосилицидной фазы (5–15 мкм). В образцах того же состава, полученных СВС-К и ИПС, размеры частиц боридной и боридосилицидной фаз составляют 1–3 и 2–6 мкм соответственно. При большем увеличении видны светло-серые зерна боросилицидного твердого раствора. В образце, полученном по технологии ГП, границы зерен боридосилицидной фазы утолщены вследствие

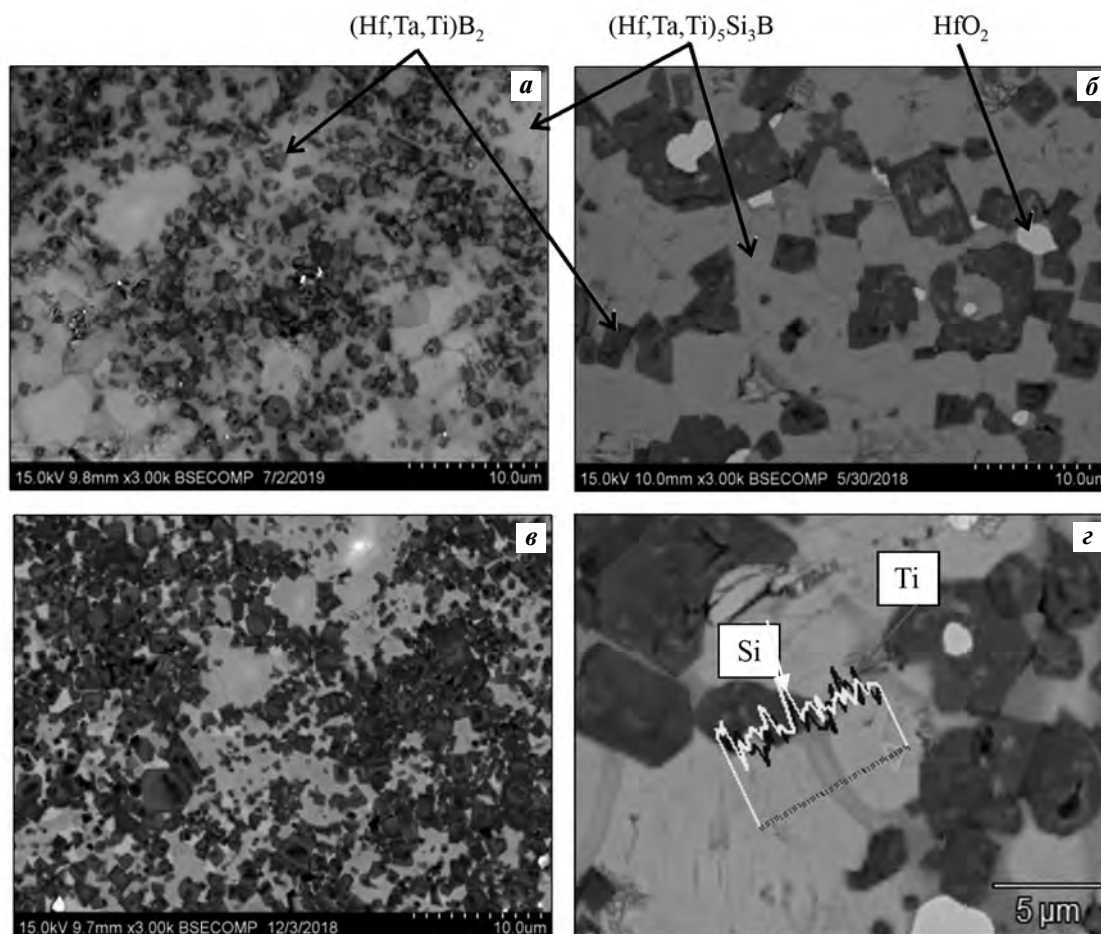
неполного диффузионного выравнивания. На границах отмечается повышенное содержание титана (темная линия) и кремния (светлая) по сравнению с центром зерна (см. рис. 12, *з*).

Данные РФА (рис. 13, табл. 7) подтверждают, что все образцы содержат следующие 2 фазы: комплексный твердый раствор с кристаллической решеткой типа  $hP3/4$ , характерной для диборидов, и комплексный боросилицид, структурный тип решетки которого соответствует типу  $hP18/19$  соединений  $Ti_5Si_3$ ,  $Hf_5Si_3$  и  $Ta_5Si_3$ . По данным МРСА в боридной фазе помимо бора присутствуют гафний, тантал и титан, а кремний не обнаружен. Кремний и бор присутствуют в светло-серой фазе (табл. 6 т. 3 и 6), которая также является твердым раствором — комплексным боридосилицидом, содержащим Hf, Ti и Ta. Результаты ЭДС подтверждают и дополняют данные РФА (рис. 13, табл. 7).

Соотношение боридной и боридосилицидной фаз и их параметры решетки зависят от состава

керамики (см. табл. 7). Так, например, ГП-керамика состава 3 содержит 66 % твердого раствора диборида  $(Hf,Ta,Ti)B_2$  и 34 % боридосилицида  $(Hf,Ta,Ti)_5Si_3B$ . В образце состава 4 содержание  $(Hf,Ta,Ti)B_2$  составляет 58 %, а  $(Hf,Ta,Ti)_5Si_3B$  — 42 %. Как отмечалось выше, структурный тип боридосилицидной фазы соответствует простым силицидам титана, гафния и тантала, а по параметрам кристаллической решетки (см. табл. 7) это твердый раствор, так как у него увеличенные межплоскостные расстояния по сравнению с  $Ti_5Si_3$  и  $Ta_5Si_3$ , но уменьшенные по сравнению с  $Hf_5Si_3$ .

В системе Si—B имеются соединения  $SiB_3$  и  $SiB_6$  [32], структурный тип и параметры решетки которых сильно отличаются от измеренных для боридосилицидного твердого раствора, полученного в настоящем исследовании. В работе [33] сообщается об образовании соединения  $Ti_6Si_2B$  в системе Ti—Si—B, но не приводятся сведения о типе и параметрах решетки.



**Рис. 12.** Микроструктуры образцов СВТКМ состава 3, полученных по технологиям силового СВС-компактирования (*а*), горячего прессования (*б*, *з*) и искрового плазменного спекания (*в*)

Таблица 7. Фазовый состав СВТКМ, полученных по технологии ГП

| № состава | Состав, мас. %  |  | Структурный тип | Периоды, нм |          |
|-----------|---|--|-----------------|-------------|----------|
|           | Расчет  | Эксперимент                                  |                 | <i>a</i>    | <i>c</i> |
| 3         | 65%(Hf,Ta)B <sub>2</sub> + 35%Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> | 34%(Hf,Ti,Ta) <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> B | hP18/19         | 0,7627      | 0,5258   |
|           |   | 66%(Hf,Ti,Ta)B <sub>2</sub>                  | hP3/4           | 0,3094      | 0,3380   |
| 4         | 55%(Hf,Ta)B <sub>2</sub> + 45%Ti <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> | 42%(Hf,Ti,Ta) <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> B | hP18/19         | 0,7608      | 0,5244   |
|           |   | 58%(Hf,Ti,Ta)B <sub>2</sub>                  | hP3/4           | 0,3078      | 0,3354   |

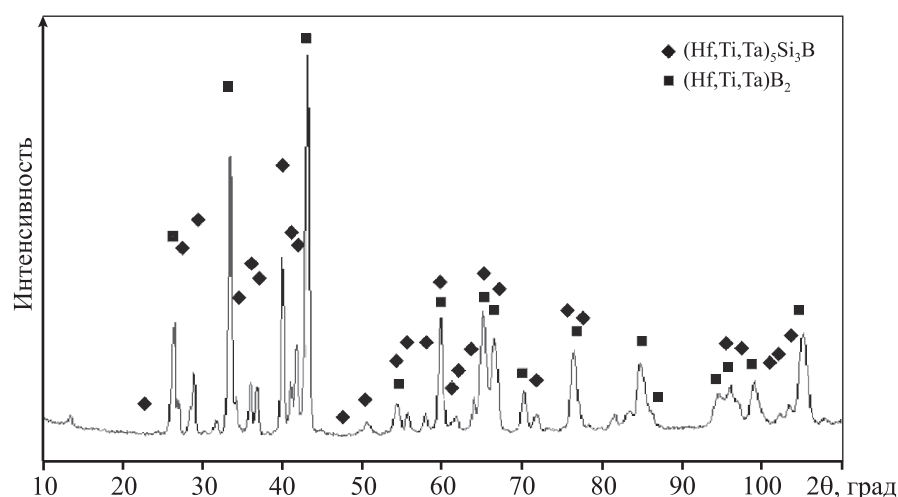


Рис. 13. Рентгенограмма образца 4, полученного ГП

Таблица 8. Плотность и пористость образцов СВТКМ, полученных по разным технологиям

| Состав | Метод | $\rho$ , г/см <sup>3</sup> | <i>P</i> , % |
|--------|-------|----------------------------|--------------|
| 1      | СВС-К | 7,9                        | 8–9          |
|        | ГП    | 7,4                        | 6–7          |
| 2      | ГП    | 6,8                        | 4–5          |
|        | ИПС   | 7,1                        | 8–9          |
| 3      | СВС-К | 6,7                        | 3–4          |
|        | ГП    | 6,3                        | 2–3          |
| 4      | ИПС   | 6,3                        | 5–6          |
|        | СВС-К | 6,2                        | 2–3          |
| 4      | ГП    | 6,3                        | 2–3          |
|        | ИПС   | 6,2                        | 3–4          |

Анализ структуры и плотности ( $\rho$ ) образцов СВТКМ (табл. 8) показал, что пористость в случае использования составов 1 и 2 выше, чем 3 и 4. При

получении керамики с помощью СВС-компактирования более высокая остаточная пористость объясняется меньшим содержанием расплава в продуктах синтеза составов 1 и 2. При консолидации порошкового продукта методами ГП и ИПС несколько повышенные значения пористости этих составов можно объяснить меньшим содержанием боридосилицидной фазы, которая менее твердая и играет роль пластичной связки. В связи с этим определение свойств проводили на образцах составов 3 и 4.

### Свойства компактной керамики

Из керамики, полученной по технологиям силового СВС-К, ГП и ИПС, были изготовлены стандартные образцы для измерения механических свойств. В соответствии со стандартом ГОСТ 8.748-2011 (ИСО 14577-1:2002) проведены измерения твердости (*H*) и модуля Юнга (*E*) путем измерительного индентирования. Из массива данных выделены две группы — Ф1, Ф2, которые представлены в табл. 9. Эти данные косвенно под-

Таблица 9. Результаты измерительного индентирования образцов, полученных по разным технологиям

| № состава | Метод | H, ГПа |      | E, МПа  |        |
|-----------|-------|--------|------|---------|--------|
|           |       | Ф1     | Ф2   | Ф1      | Ф2     |
| 3         | СВС-К | 31±4   | 12±4 | 483±27  | 232±45 |
| 4         | СВС-К | 27±2   | 9±3  | 377±54  | 154±31 |
| 3         | ГП    | 37±3   | 18±1 | 552±109 | 307±29 |
| 3         | ИПС   | 31,2±3 | 19±1 | 566±25  | 379±25 |

Таблица 10. Свойства керамики состава 3, полученной методом ГП и ИПС

| Показатель                                   | ГП   | ИПС                                       |
|--|--|---|
| Температуропроводность, мм/с <sup>2</sup>    | 7,13                                       | 6,88                                      |
| Функция аппроксимации температуропроводности | $y = 0,0096x^3 + 0,057x^2 - 0,23x + 52,83$ | $y = 0,003x^3 + 0,06x^2 - 0,257x + 50,84$ |
| Теплоемкость, Дж/(г·К)                       | 0,42                                       | 0,42                                      |
| Функция аппроксимации теплоемкости           | $y = 0,0004x^3 - 0,008x^2 + 0,319x + 1,14$ |   |
| Плотность г/см <sup>3</sup>                  | 7,1  | 6,7                                       |
| Пористость, %                                | 4,2  | 4,8                                       |
| Теплопроводность, Вт/(м·К)                   | 24,05                                      | 23,1                                      |

тверждают присутствие двух фаз, отличающихся по уровню свойств. Значения твердости и модуля упругости снижаются при увеличении в смеси содержания титана и кремния как для образцов, полученных СВС-компактированием, так и для консолидированных методами ГП и ИПС.

Представленные результаты хорошо согласуются с данными структурных исследований, которые выявили две основные структурные составляющие. Очевидно, что наиболее высокими показателями *H* и *E* обладает комплексный твердый раствор на основе диборидов, а меньшие их значения соответствуют боридосилицидному твердому раствору (Hf,Ti,Ta)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>B.

Для измерения теплофизических свойств выбраны образцы состава 3: 34%(Hf,Ti,Ta)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>B + 66%(Hf,Ti,Ta)B<sub>2</sub>. Проведены эксперименты по определению температурной зависимости теплоемкости и температуропроводности. Результаты представлены в табл. 10.

Измеренные значения теплопроводности оказались ниже, чем у керамики на основе однофазного твердого раствора (Hf,Ta)B<sub>2</sub> (52,9 Вт/(м·К) [34]) и двухфазной керамики (Hf,Ta)B<sub>2</sub> + TaB<sub>2</sub> (30,3 Вт/(м·К) [34]).

## Выводы

1. Изучены макрокинетические особенности горения смесей в системе Ta—Hf—Ti—Si—B. Построены зависимости температуры и скорости горения от начальной температуры. Показано, что определяющую роль в процессе горения играют химические превращения ( $E_a = 53$  кДж/моль), протекающие через расплав.

2. Предложен механизм фазообразования в волне горения, согласно которому первичные кристаллы диборидов гафния, титана и тантала выделяются из пересыщенного расплава. Благодаря близости кристаллических решеток формируется двухфазная структура, состоящая из твердых растворов диборида (Hf,Ti,Ta)B<sub>2</sub> и боридосилицида (Hf,Ti,Ta)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>B.

3. Полученные по технологиям силового СВС-компактирования, ГП и ИПС компактные образцы имели близкий фазовый состав. Плотность в зависимости от состава меняется от 8 до 6,5 г/см<sup>3</sup>. Наименьшей пористостью (2—3 %) обладала керамика с большим содержанием боридосилицида (Hf,Ti,Ta)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>B.

4. Твердость и модуль упругости диборида (Hf,Ti,Ta)B<sub>2</sub> в 2—3 раза выше, чем у боридосили-

цида (Hf,Ti,Ta)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>B. Значения теплопроводности керамики, полученной методами ГП и ИПС, составили 24,05 и 23,1 Вт/(м·К) соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 19-19-00117 «Проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований отдельными научными группами».

Авторы выражают благодарность канд. техн. наук Н.А. Кочетову за помощь в проведении исследований параметров горения, докт. техн. наук М.И. Петржику за содействие в измерении механических свойств и ст. науч. сотр. С.И. Рупасову за помощь в проведении экспериментов по ГП и ИПС.

## Литература/References

1. Opeka M.M., Talmy I.G., Zaykoski J.A. Oxidation-based materials selection for 2000°C+ hypersonic aerosurfaces: theoretical considerations and historical experience. *J. Mater. Sci.* 2004. Vol. 39. P. 5887—904. DOI: 10.1023/B:JMSC.0000041686.21788.77.
2. Zhang Z., Nan C., Xu J., Gao Z., Li M., Wang J. Oxidation behaviors of C—ZrB<sub>2</sub>—SiC composite at 2100°C in air and O<sub>2</sub>. *J. Mater. Sci. Technol.* 2014. Vol. 30. No. 12. P. 1223—1229. DOI: 10.1016/j.jmst.2014.04.013.
3. Guo S-Q. Densification of ZrB<sub>2</sub>-based composites and their mechanical and physical properties: a review. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2009. Vol. 29 (6). P. 995—1011. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.11.008.
4. Schlichting K.W., Padture N.P., Klemens P.G. Thermal conductivity of dense and porous yttria-stabilized zirconia. *J. Mater. Sci.* 2001. Vol. 36. No. 12. P. 3003—3010. DOI: 10.1023/A:1017970924312.
5. Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E., Talmy I.G., Zaykoski J.A. Refractory diborides of zirconium and hafnium. *J. Am. Ceram. Soc.* 2007. Vol. 90 (5). P. 1347—1364. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2007.01583.x.
6. Wuchina E., Opila E., Opeka M., Fahrenholtz W., Talmy I. UHTCs: Ultra-high temperature ceramic materials for extreme environment applications. *Interface*. 2007. Vol. 16 (4). P. 30—36. DOI: 10.1007/s10853-017-0857-4.
7. Rodríguez-Sánchez J., Sánchez-González E., Guiberteau F., Ortiz A.L. Contact-mechanical properties at intermediate temperatures of ZrB<sub>2</sub> ultra-high-temperature ceramics pressureless sintered with Mo, Ta, or Zr disilicides. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2015. Vol. 35. P. 3179—3185. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2015.04.023.
8. Zhang X., Hilmas G.E., Fahrenholtz W.G. Synthesis, densification, and mechanical properties of TaB<sub>2</sub>. *Mater. Lett.* 2008. Vol. 62. P. 4251—4253. DOI: 10.1016/j.matlet.2008.06.052.
9. Zhang L., Pejaković D.A., Marschall J., Gasch M. Thermal and electrical transport properties of spark plasma-sintered HfB<sub>2</sub> and ZrB<sub>2</sub> ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 2011. Vol. 94. P. 2562—2570. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2011.04411.x.
10. Sciti D., Balbo A., Bellosi A. Oxidation behaviour of a pressureless sintered HfB<sub>2</sub>—MoSi<sub>2</sub> composite. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2009. Vol. 29. P. 1809—1815. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.09.018.
11. Justin J.F., Jankowiak A. Ultra-high temperature ceramics: Densification, properties and thermal stability. *Aero-space Lab.* 2011. No. 3. P. 1—11. URL: <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01183657/>.
12. Zimmermann J.W., Hilmas G.E., Fahrenholtz W.G., Dinwiddie R.B., Porter W.D., Wang H. Thermophysical properties of ZrB<sub>2</sub> and ZrB<sub>2</sub>—SiC ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 2008. Vol. 91. P. 1405—1411. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2008.02268.x.
13. Opila E., Levine S. Oxidation of ZrB<sub>2</sub>- and HfB<sub>2</sub>-based ultra-high temperature ceramics: Effect of Ta additions. *J. Mater. Sci.* 2004. Vol. 39. P. 5969—5977. DOI: 10.1023/B:JMSC.0000041693.32531.d1.
14. Sayir A. Carbon fiber reinforced hafnium carbide composite. *J. Mater. Sci.* 2004. Vol. 39. P. 5995—6003. DOI: 10.1023/B:JMSC.0000041696.64055.8c.
15. Levashov E.A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Shtansky D.V. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced materials and coatings. *Int. Mater. Rev.* 2017. Vol. 62. P. 203—239. DOI: 10.1080/09506608.2016.1243291.
16. Kurbatkina V.V., Patsera E.I., Levashov E.A., Timofeev A.N. Self-propagating high-temperature synthesis of refractory boride ceramics (Zr,Ta)B<sub>2</sub> with superior properties. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2018. Vol. 38. P. 1118—1127. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.12.031.
17. Licheri R., Orrù R., Musa C., Locci A.M., Cao G. Spark plasma sintering of ZrB<sub>2</sub>- and HfB<sub>2</sub>-based ultra high temperature ceramics prepared by SHS. *Int. J. SHS.* 2009. Vol. 18. P. 15—24. DOI: 10.3103/S106138620901004X.
18. Licheri R., Orrù R., Musa C., Cao G. Processing and characterization of Zr-, Hf- and Ta-based ultra high temperature ceramics. *Adv. Sci. Technol.* 2010. Vol. 65. P. 118—123. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AST.65118.
19. Orrù R., Cao G. Comparison of reactive and non-reactive spark plasma sintering routes for the fabrication of monolithic and composite UHTC materials. *Materials*. 2013. Vol. 6 (5). P. 1566—1583. DOI: 10.3390/ma6051566.
20. Musa C., Licheri R., Orrù R., Cao G. Synthesis, sintering and oxidative behaviour of HfB<sub>2</sub>—HfSi<sub>2</sub> ceramics. *Industr. Eng. Chem. Res.* 2014. Vol. 53. P. 9101—9108. DOI: 10.1021/ie4032692.
21. Licheri R., Musa C., Orrù R., Cao G. Influence of the

- heating rate on the in-situ synthesis and consolidation of  $ZrB_2$  by reactive spark plasma sintering. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2015. Vol. 35. P. 1129—1137. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.10.039.
22. Licheri R., Musa C., Orrù R., Cao G., Sciti D., Silvestroni L. Bulk monolithic zirconium and tantalum diborides by reactive and non-reactive spark plasma sintering. *J. Alloys Compd.* 2016. Vol. 663. P. 351—359. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.12.096.
  23. Kurbatkina V.V., Patsera E.I., Levashov E.A. Combustion synthesis of ultra-high-temperature materials based on  $(Hf,Ta)B_2$ . Part 1: The mechanisms of combustion and structure formation. *J. Ceram. Int.* 2019. Vol. 45 (3). P. 4067—4075. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.10.113.
  24. Potanin A.Yu., Pogozhev Yu.S., Levashov E.A., Novikov A.V., Shvindina N.V., Sviridova T.A. Kinetics and oxidation mechanism of  $MoSi_2$ — $MoB$  ceramics in the 600—1200 °C temperature range. *J. Ceram. Int.* 2017. Vol. 43. P. 10478—10486. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.05.093.
  25. Vorotilo S., Potanin A.Y., Iatsyuk I.V., Levashov E.A. SHS of silicon-based ceramics for the high-temperature applications. *Adv. Eng. Mater.* 2018. Vol. 20. No. 1800200. DOI: 10.1002/adem.201800200.
  26. Vorotilo S., Potanin A.Yu., Pogozhev Yu.S., Levashov E.A., Kochetov N.A., Kovalev D.Yu. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced ceramics  $MoSi_2$ — $HfB_2$ — $MoB$ . *J. Ceram. Int.* 2019. Vol. 45. No. 1. P. 96—107. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.09.138
  27. Самсонов Г.В., Винуцкий И.М. Тугоплавкие соединения: Справочник. 2-е изд. М.: Металлургия, 1976. URL: <http://libarch.nmu.org.ua/handle/GenofondUA/78485>  
Samsonov G.V., Vinitskiy I.M. Refractory connections. Moscow: Metallurgiya, 1976 (In Russ.).
  28. Shiryayev A.A. Thermodynamic of SHS: Modern approach. *Int. J. SHS.* 1995. Vol. 4. P. 351—362.
  29. Bjrovinskaya I.P., Gromov A.A., Levashov E.A., Maksimov Yu.M., Mukasyan A.S., Rogachev A.S. Concise encyclopedia of self-propagated high-temperature synthesis. Elsevier, 2017.
  30. Шелехов Е.В., Свиридова Т.А. Программы для рентгеновского анализа поликристаллов. *MuTOM.* 2000. No. 8. P. 16—19.  
Shelekhov E.V., Sviridova T.A. Programs for X-ray analysis of polycrystals. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov.* 2000. No. 8. P. 16—19 (In Russ.).
  31. Petrzhik M.I., Levashov E.A. Modern methods for investigating functional surfaces of advanced materials by mechanical contact testing. *Crystallogr. Rep.* 2007. Vol. 52 (6). P. 966—974.
  32. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. В 3 т. М.: Машиностроение, 1996. URL: <http://www.vixri.ru/?p=4635>.  
Lyakishev N.P. Dual metal system status diagrams: Directory. Moscow: Mashinostroyeniye, 1996 (In Russ.).
  33. Клопотов А.А., Абзаев Ю.А., Петрикова Е.А., Будовских Е.А., Громов В.Е. Электронно-ионно-плазменные методы наноструктурирования поверхностного слоя сплавов на основе титана и алюминия: Матер. 10-й Междунар. конф. «Взаимодействие излучений с твердым телом» (Минск, Беларусь, 2013 г.). Минск: Изд. центр БГУ, 2013. С. 254—259. URL: <http://elib.bsu.by/handle/123456789/48353>.  
Klopotov A.A., Abzayev Yu.A., Petrikova E.A., Budovskikh E.A., Gromov V.E. Electron-ion-plasma methods of nanostructuring surface layer of alloys based on titanium and aluminium. In: *Materialy 10 Mezhdunarodnoy konf. «Vzaimodeystviye izlucheniye s tverdyim telom»* (Minsk, Belarus', 2013). Minsk: Izdatel'skiy tsentr BGU, 2013. P. 254—259 (In Russ.).
  34. Kurbatkina V.V., Patsera E.I., Smirnov D.V., Levashov E.A., Vorotilo S., Timofeev A.N. Combustion synthesis of ultra-high-temperature ceramics based on  $(Hf,Ta)B_2$ . Part 2: Structure, mechanical and thermophysical properties of consolidated ceramics. *J. Ceram. Int.* 2019. Vol. 45. P. 4076—4083. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.10.165.