# \_ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ \_ И НАНОМАТЕРИАЛЫ \_

УДК 546.261:28+546.832:27

# ПОВЕДЕНИЕ УЛЬТРАВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА HfB<sub>2</sub>–SiC–Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ СВЕРХЗВУКОВОГО ПОТОКА ДИССОЦИИРОВАННОГО ВОЗДУХА

# © 2020 г. Е. П. Симоненко<sup>*a*, \*</sup>, Н. П. Симоненко<sup>*a*</sup>, А. Н. Гордеев<sup>*b*</sup>, А. Ф. Колесников<sup>*b*</sup>, А. С. Лысенков<sup>*c*</sup>, И. А. Нагорнов<sup>*a*, *d*</sup>, В. Н. Курлов<sup>*e*</sup>, А. Е. Ершов<sup>*e*</sup>, В. Г. Севастьянов<sup>*a*</sup>, Н. Т. Кузнецов<sup>*a*</sup>

<sup>а</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия <sup>b</sup>Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН, пр-т Вернадского, 101, корп. 1, Москва, 119526 Россия <sup>c</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Ленинский пр-т, 49, Москва, 119334 Россия

<sup>d</sup> Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

<sup>е</sup>Институт физики твердого тела РАН, ул. Академика Осипьяна, 2, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

\*e-mail: ep\_simonenko@mail.ru Поступила в редакцию 06.04.2020 г. После доработки 29.05.2020 г. Принята к публикации 01.06.2020 г.

Горячим прессованием при умеренной температуре  $1850^{\circ}$ С (время выдержки 30 мин, приложенное давление 30 МПа) композиционного порошка (HfB<sub>2</sub>-30 об. % SiC)-5 об. % Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, полученного золь-гель методом, изготовлены ультравысокотемпературные керамические материалы с плотностью 94.5 ± 1.3%. Изучена стойкость данной керамики к окислению при повышенных температурах под воздействием сверхзвукового потока диссоциированного воздуха (высокочастотный индукционный плазмотрон), максимальная температура поверхности ~2550°С. Анализ кинетики изменения температуры в зависимости от тепловой нагрузки может свидетельствовать о том, что при введении в состав керамики HfB<sub>2</sub>-30 об. % SiC пяти объемных процентов Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> происходит некоторое снижение теплопроводности материала в целом. Однако это не является критичным с точки зрения устойчивости полученного образца к единичным перепадам температур ~700–1400°С за несколько секунд при резком нагреве и охлаждении образца. Отмечено снижение на ~35–40% потери массы образца (HfB<sub>2</sub>-30 об. % SiC)-5 об. % Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> в результате воздействия по сравнению с немодифицированными аналогами. Благодаря присутствию Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> в исходной керамике, в окисленном слое помимо моноклинной присутствует также некоторое количество стабилизированной фазы кубического HfO<sub>5</sub>.

*Ключевые слова:* UHTC, HfB<sub>2</sub>, SiC, Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, термохимическое воздействие, высокоэнтальпийный поток воздуха, индукционный плазмотрон

DOI: 10.31857/S0044457X20100190

# введение

В последние годы активизировались исследования в области создания ультравысокотемпературных керамических материалов (UHTC) на основе  $ZrB_2/HfB_2$ -SiC [1–10], которые предполагается использовать при сверхвысоких температурах >2000–2500°C, например, для создания наиболее термонагруженных деталей гиперзвуковых летательных аппаратов, керамических элементов перспективных двигательных установок [11, 12] или топливных элементов для альтернативной энергетики [13, 14], в солнечной энергетике [15, 16] и др.

Особое внимание в настоящее время уделяется поиску путей улучшения механических характе-

ристик и возможностей снижения температуры консолидации UHTC, чтобы избежать укрупнения зерен в данном процессе. В частности, обсуждается вопрос о введении различного рода добавок, которые позволили бы повысить прочность и трещиностойкость керамики, ее устойчивость к термоудару без значительной потери окислительной стойкости. Наибольшее количество исследований посвящено изучению влияния добавок углеродных компонентов различной природы [4, 9, 17–26]: волокон, графитовых или графеновых пластинок, нанотрубок. Большое число работ связано также с введением в состав UHTC тугоплавких и сверхтугоплавких бинарных соединений — карбидов [27–32], силицидов [33–36] и нитридов металлов [36—40]. Известно, что одними из наиболее эффективных спекающих добавок, которые позволяют существенно снизить температуры консолидации и, следовательно, риск укрупнения зерен, прежде всего диборидов металлов, являются оксиды металлов, добавление которых априори не должно повышать чувствительность UHTC к окислению. Однако число работ, посвященных данной тематике, очень мало, вероятно, вследствие опасений, что добавление малотеплопроводного оксидного компонента, который распределится по границам зерен HfB<sub>2</sub> и SiC, вызовет кардинальное снижение теплопроводности материала в целом.

Тем не менее существует ограниченное число работ, в которых предприняты попытки применить в качестве спекающей добавки для ультравысокотемпературных керамических материалов на основе диборидов циркония оксиды системы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [41-45]. Особый интерес вызывает состав Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, который имеет высокую температуру плавления, отсутствие фазовых превращений в широком интервале температур [46, 47] и низкую способность к диффузии кислорода [48, 49]. Незначительная растворимость SiC в расплавах системы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [50] используется при получении карбидокремниевой керамики методом жидкофазного спекания [51, 52]. Во всех имеющихся экспериментальных исследованиях по изготовлению керамических материалов состава ZrB<sub>2</sub>-SiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> выявлена положительная роль добавки Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> на процесс уплотнения, а в некоторых работах отмечается улучшение стойкости к окислению на воздухе при температурах 1600°С (содержание Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> составляло 10-40%) [41], 1700°С [44, 45] и кратковременном воздействии кислородно-ацетиленовой горелки при температурах 2700-2800°С [42, 44]. При этом в работе [44] дополнительно отмечается возможность стабилизации ZrO<sub>2</sub>, образующегося при окислении ZrB<sub>2</sub>, в тетрагональной модификации YSZ. Это может повысить адгезию окисленной области UHTC к основной части и снизить вероятность ее растрескивания и отслоения. Данные о получении ультравысокотемпературных керамических материалов состава HfB2-SiC-Y3Al5O12 и их поведении в высокоэнтальпийных потоках воздуха в литературе не найдены.

Дополнительными аргументами к инициированию работ по введению  $Y_3Al_5O_{12}$  в состав керамики  $ZrB_2/HfB_2$ —SiC могут служить результаты исследования парообразования иттрий-алюминиевого граната в интервале температур 2200—2500°C [53]. Авторами [53] установлено, что при температуре выше 2200°C происходит отгонка более летучего оксида алюминия, при этом остающийся в системе оксид иттрия может стабилизировать кристаллическую решетку образующе-

гося  $HfO_2$  в тетрагональной или кубической модификации. При меньшей температуре системы, например в объеме окисленной части материала под слоем малотеплопроводного  $HfO_2$ , неиспарившийся  $Al_2O_3$  может способствовать увеличению вязкости защитного стекловидного слоя, снизить скорость диффузии кислорода вглубь керамики и уменьшить активность оксида кремния при его испарении.

Целью настоящей работы является оценка поведения ультравысокотемпературного керамического материала  $HfB_2$ -30 об. % SiC, модифицированного 5 об. % высокодисперсного  $Y_3Al_5O_{12}$ , под воздействием сверхзвукового потока диссоциированного воздуха.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза ацетилацетонатов алюминия и иттрия, необходимых для модифицирования порошка HfB<sub>2</sub>-30 об. % SiC, использовали Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · ·6H<sub>2</sub>O (99%, Химмед), Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O (99%, Химмед), ацетилацетон C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> (>99.99%, AO "ЭКОС-1"), 5%-ный водный раствор NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O (ос. ч.). В качестве растворителя полученных хелатных координационных соединений и источника алкоксильных групп при последующем синтезе гетеролигандных комплексов применяли н-бутиловый спирт C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH (ч. д. а.). Синтез композиционного порошка (HfB<sub>2</sub>-30 об. % SiC)-5 об. % Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> осуществляли с применением золь-гель технологии [54] с использованием в качестве прекурсоров алкоксоацетилацетонатов металлов (методики их получения подробно описаны в работах [55-57]). Количество модифицирующей добавки Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (5 об. %) выбрано с точки зрения компромисса межлу следующими факторами:

 необходимостью улучшить процесс уплотнения керамики за счет применения метода жидкофазного спекания,

2) эффектом повышения стойкости к окислению соответствующего композиционного порошка в интервале температур 20–1200°С при использовании указанного содержания сложного оксида, как это показано в работе [54],

3) а также необходимостью минимизировать содержание оксидного компонента UHTC –  $Y_3Al_5O_{12}$ , который относится к малотеплопроводным веществам (для поликристаллического  $Y_3Al_5O_{12}$  получены значения от 3.2 (1273 K) до 8.7 Вт м<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> (296 K) [58]). Его добавление может вызвать кардинальное снижение теплопроводности керамического материала в целом и привести к катастрофическому разрушению керамики при резком нагреве или охлаждении.

Изготовление ультравысокотемпературного керамического материала (HfB<sub>2</sub>-30 of. % SiC)-5 of. %

Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> методом жидкофазного спекания осуществляли с применением пресса горячего прессования Thermal Technology Inc. (модель HP20-3560-20) [29, 59–66]. Горячее прессование проводили при температуре 1850°С (время выдержки 30 мин) со скоростью нагрева 10 град/мин; наложение одноосного давления 30 МПа производили на время выдержки по достижении целевой температуры.

Испытание полученного образца при быстром нагреве сверхзвуковой струей диссоциированного воздуха выполняли на 100-киловаттном высокочастотном индукционном плазмотроне ВГУ-4. Для этого образец. закрепленный в водоохлаждаемой державке, вводили в струю плазмы при мощности анодного питания плазмотрона (N) 30 кВт, затем проводили ступенчатое увеличение N до 60 кВт с шагом 10 кВт. Длительность выдержки на каждой ступени при N = 30-60 кВт была сокращена по сравнению с предыдущими экспериментами [59, 60, 62-64] и составляла 2 мин. Далее повышали мощность до 70 кВт и выдерживали образец до завершения эксперимента. Суммарное время воздействия составляло 2000 с (33 мин 20 с). В исследовании использовали звуковое сопло диаметром выходного сечения 30 мм. Расстояние от сопла до образца составляло 25 мм, расход воздуха – 3.6 г/с, давление в камере – 13– 14 гПа. Для определения усредненной температуры поверхности образца использовали пирометр Mikron M-770S в режиме пирометра спектрального отношения (температурный интервал 1000-3000°С, диаметр области визирования ~5 мм), для регистрации распределения температуры по поверхности образца – термовизор Тандем VS-415U. Запись термоизображений проводили на длине волны 0.9 мкм при установленном значении спектрального коэффициента излучения  $\varepsilon =$ 0.6. Это значение выбрано на основании предыдущих экспериментов [59, 60, 62-64, 67-71] по соответствию показания пирометра и термовизора. Далее в ходе анализа данных термовизора значения температур поверхности корректировали на реальные значения є (при необходимости).

Рентгенограммы поверхности образцов до и после воздействия сверхзвукового потока диссоциированного воздуха записывали на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance (Cu $K_{\alpha}$ излучение, разрешение 0.02° при накоплении сигнала в точке в течение 0.3 с). Рентгенофазовый анализ (**РФА**) выполняли с применением программы MATCH! – Phase Identification from Powed Diffraction, Version 3.8.0.137 (Crystal Impact, Germany), в которую интегрирована база данных Crystallography Open Database (COD).



**Рис. 1.** Усадка образца при горячем прессовании композиционного порошка ( $HfB_2$ -30 об. % SiC)-5 об. %  $Y_3Al_5O_{12}$  на стадии выдержки при температуре 1850°C.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Горячее прессование композиционного порошка (HfB<sub>2</sub>-30 об. % SiC)-5 об. % Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, полученного по описанной в [54] методике, проводили в графитовых пресс-формах с внутренним диаметром 15 мм с использованием небольшого количества нитрида бора в качестве смазки. На рис. 1 показана усадка на финальной стадии выдержки образца при температуре 1850°С. Видно, что повышение давления от 5 до 30 МПа даже без выдержки приводит к резкому уплотнению материала, вероятно, за счет существующей на поверхности зерен жидкой системы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> [72-74]. Суммарное время выдержки составляло 30 мин, однако, как видно на рисунке, после 20-й минуты значимого изменения усадки более не происходит.

Полученный при горячем прессовании материал имеет плотность 8.11  $\pm$  0.11 г/см<sup>3</sup>, что соответствует 94.5  $\pm$  1.3% от теоретического значения, рассчитанного аддитивным методом (плотность HfB<sub>2</sub> принята равной 11.2 г/см<sup>3</sup> [75], SiC – 3.2 г/см<sup>3</sup> [76], Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> – 4.55 г/см<sup>3</sup> [77]).

Данные РФА (рис. 2) свидетельствуют о том, что в образце не найдено примесных кристаллических фаз (побочного продукта карботермического синтеза – HfC или продукта окисления диборида гафния – HfO<sub>2</sub>). На рентгенограмме наблюдаются исключительно интенсивные рефлексы фазы гексагонального HfB<sub>2</sub> [78] и кубического SiC [79]. Средний размер кристаллитов карбида кремния, оцененный по формуле Шеррера, составил ~40 нм. Кристаллических фаз систем  $Al_2O_3$ – $Y_2O_3$  или  $Al_2O_3$ – $Y_2O_3$ –SiO<sub>2</sub> в составе также не найдено, однако в интервале  $2\theta ~ 8^\circ$ – $16^\circ$  присутствует диф-



**Рис. 2.** Рентгенограмма полученного образца  $HfB_2$ -SiC-Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>.

фузное гало, которое может говорить о наличии в образце некоторого количества аморфной фазы.

Наиболее важной характеристикой ультравысокотемпературных керамических материалов на основе  $HfB_2$ -SiC или  $ZiB_2$ -SiC является их хорошая стойкость к окислению и способность выдерживать без катастрофического разрушения значительные перепады температур (до 1000– 1500°C за несколько секунд) благодаря высокой теплопроводности материалов (~55–80 Вт м<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> [80–85]), в том числе при повышенных (>2000°C) температурах. Введение даже 5 об. % малотепло-

Таблица 1. Изменение средней температуры поверхности образца ( $HfB_2$ -30 об. % SiC)-5 об. %  $Y_3Al_5O_{12}$  в окрестности критической точки (пирометр спектрального отношения, T) в зависимости от времени воздействия и параметров процесса: мощности анодного питания (N) и давления в камере плазмотрона (P), а также соответствующие значения теплового потока<sup>1</sup> (q)

Время, мин	<i>N</i> , кВт	<i>Р</i> , гПа	<i>q</i> , Вт см <sup>-2</sup>	<i>T</i> , °C
$0 \rightarrow 2$	30	13-14	363	$1490 \rightarrow 1461$
$2 \rightarrow 4$	40		484	$1590 \rightarrow 1623$
$4 \rightarrow 6$	50		598	$1712 \rightarrow 1754$
$6 \rightarrow 8$	60		691	$1846 \rightarrow 1914$
8.5	70		779	~2300
9	70		779	2520
10	70		779	2539
12	70		779	2540
16	70		779	2536
20	70		779	2539
25	70		779	2549
30	70		779	2553
33.33	70		779	2554

<sup>1</sup> Тепловые потоки к водоохлаждаемому медному калориметру определены в отдельных экспериментах, описанных в [67]. проводного Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> обязательно должно привести не только к повышению стойкости материала к окислению за счет 1) более эффективного уплотнения при горячем прессовании, 2) возможного модифицирования состава силикатного стекла и 3) хотя бы частичной стабилизации фазы оксида гафния, образующегося при окислении, но и к снижению теплопроводности керамики в целом. Именно поэтому так важно было провести тестовое исследование поведения полученного керамического материала (HfB<sub>2</sub>-30 об. % SiC)-5 об. % Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> в условиях относительно быстрого нагрева сверхзвуковым потоком диссоциированного воздуха до температур >2000°C с помощью индукционного плазмотрона, максимально корректно моделирующего аэродинамический нагрев.

Для этого изготовленный цилиндрический образец диаметром 15 мм и толщиной 4 мм закрепляли в составной медной модели с применением узких полосок бумаги на основе нитевидных кристаллов SiC таким образом, чтобы максимально предотвратить контакт с оправкой. С целью минимизации контакта с медной оправкой и уменьшения передачи тепла образец устанавливали с выступом 1 мм относительно лицевой поверхности модели, как это было описано ранее в экспериментах с до- и сверхзвуковыми высокоэнтальпийными потоками воздуха. Детали процесса установки образца и сборки водоохлаждаемой модели приведены в работах [59, 60, 62, 63, 65].

Образец вводили в сверхзвуковую струю диссоциированного воздуха при установившейся мощности анодного питания плазмотрона 30 кВт, которую далее ступенчато повышали до 70 кВт. Значения параметров воздействия и средней температуры поверхности образцов, определенной с применением пирометра спектрального отношения, приведены в табл. 1 и на рис. 3.

На первой ступени воздействия присутствует эффект резкого нагрева поверхности из-за экзотермического окисления диборида гафния и карбида кремния с последующим небольшим (~30°С) снижением температуры (с 1490 до 1460°С) благодаря формированию защитного стекловидного слоя. При последующем повышении мощности анодного питания плазмотрона и, соответственно, теплового потока происходит ступенчатый рост температуры поверхности. Однако стоит отметить, что при N = 40-60 кВт (q == 484 - 691 Вт см<sup>-2</sup>) в ходе выдержки при постоянной мощности наблюдается повышение усредненной температуры поверхности. Кроме того, скорость роста температуры на каждой последующей ступени нагрева также имеет тенденцию к увеличению: она составляет 17 град/мин при N =40 кВт, 21 град/мин при N = 50 кВт и уже 34 град/мин при N = 60 кВт. В начале четвертой



**Рис. 3.** Средняя температура поверхности в окрестности критической точки полученного образца HfB<sub>2</sub>–SiC–Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> в зависимости от длительности эксперимента и параметров воздействия – мощности анодного питания *N* и давления в камере плазмотрона *P*.

ступени (N = 60 кВт) температура превысила критические значения >1750–1850°С, после которых обычно происходит интенсивное испарение с поверхности защитного слоя силикатного стекла. В середине восьмой минуты воздействия на поверхности визуально наблюдаются яркие, перегретые по сравнению со средней температурой точки. В результате перехода к максимальной мощности 70 кВт происходит очень быстрое (<1 мин) повышение температуры поверхности до ~2550°С, которая не изменяется с небольшими колебаниями до завершения эксперимента.

Анализ термоизображений поверхности образца (рис. 4) также свидетельствует о том, что по мере роста мощности анодного питания происходило повышение температуры поверхности образца. Причем примерно до середины восьмой минуты испытания распределение температуры по поверхности образца было относительно равномерным, за исключением тонкого кольца вдоль края образца толщиной ~0.5–1 мм. Однако после появления перегретых микрообластей происходит формирование градиента температур вдоль радиуса: в центральной области температура становится выше (на ~70–80°С), чем на периферии.

В достаточно узком временном интервале (на 530–539 с эксперимента) перепад температур на поверхности образца увеличивается со 150 до 520°С, за это время число перегретых участков поверхности стремительно растет, они начинают соединяться и к 555 с воздействия заполняют практически всю площадь. Средняя температура поверхности при этом составляет ~2420–2500°С. Кинетику изменения температуры поверхности в кон-

кретных точках иллюстрирует рис. 5. Через ~10 мин после начала воздействия происходит стабилизация температуры поверхности при 2540-2550°С. Тем не менее на всем протяжении эксперимента на поверхности существуют небольшие перепады температур, связанные, вероятно, с неоднородностями рельефа – следами пузырьков, разорвавшихся при испарении с поверхности силикатного стекла, которые при своем формировании сместили тугоплавкие частички оксида гафния, а также следами эрозии окисленного слоя. Выравнивание температур на периферии образца и в центре (рис. 5) после 25-й минуты может свидетельствовать об уносе выпуклых образований, сформировавшихся при резком испарении стекловидного слоя, которое наиболее бурно происходило именно в центральной области.

Таким образом, можно констатировать, что, несмотря на присутствие в составе 5 об. %  $Y_3Al_5O_{12}$ , имеющего низкую теплопроводность, полученный образец выдержал воздействие сверхзвукового потока диссоцированного воздуха не хуже, чем немодифицированные образцы состава HfB<sub>2</sub>-30 об. % SiC [62, 63]: ни при нагреве, ни при резком охлаждении не наблюдалось разрушения образца, растрескивания или отслоения окисленной части материала.

Более высокую (на ~ $80-150^{\circ}$ C) температуру поверхности образца (HfB<sub>2</sub>-30 об. % SiC)-5 об. % Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> на начальных этапах воздействия по сравнению с немодифицированными материалами [62, 63] можно объяснить его меньшей теплопроводностью, снижение которой, очевидно, не является критическим для сопротивления единичному



**Рис. 4.** Термоизображения, иллюстрирующие распределение температуры по поверхности образца HfB<sub>2</sub>–SiC– Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> на различных стадиях воздействия сверхзвукового потока диссоциированного воздуха, а также вдоль диаметра образца, обозначенного прямой.

термическому удару. Резкий рост температуры (так называемый скачок температуры — "temperature jump" [86]) начинался для полученного материала при том же тепловом потоке (q = 779 Вт см<sup>-2</sup>), что и для материалов HfB<sub>2</sub>-30 об. % SiC, однако начальная температура такого скачка была выше: ~1900°C по сравнению с ~1800°C для последних [62, 63].

Потеря массы образца после воздействия составляет 1.7%, что значительно меньше по сравнению со значениями, полученными ранее для материалов  $HfB_2$ -30 об. % SiC (2.6–3.0%) [62, 63] с учетом того, что температура поверхности во всех случаях составляла порядка 2550–2600°С практически одинаковое время (24–25 мин). Это можно объяснить влиянием на свойства защитного стекловидного слоя таких введенных стеклообразующих тугоплавких компонентов, как оксиды алюминия и иттрия, которые часто целевым образом добавляют в состав стекол для увеличения их тугоплавкости.

Рентгенофазовый анализ окисленной поверхности (рис. 6) свидетельствует о том, что основной кристаллической фазой среди продуктов окисления является моноклинный HfO<sub>2</sub> [87]. Это характерно для образцов, подвергшихся достаточно длительному воздействию температур ~2500-2600°С. Примеси силиката гафния HfSiO<sub>4</sub> не обнаружено. Однако в области  $2\theta = 30^{\circ} - 31^{\circ}$ присутствует уширенный рефлекс относительно небольшой интенсивности, который можно отнести как ко флюоритной (cF12) [88], так и к орторомбической (оР16) [89] фазе стабилизированного HfO<sub>2</sub>. Содержание этой более упорядоченной фазы оксида гафния составляет ~3-6%, что соответствует небольшому количеству введенной спекающей добавки Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>.



**Рис. 5.** Изменение температуры отдельных участков поверхности образца HfB<sub>2</sub>–SiC–Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> в ходе воздействия на них сверхзвукового потока диссоциированного воздуха.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Посредством горячего прессования при умеренной температуре  $1850^{\circ}$ С (время выдержки 30 мин, приложенное давление 30 МПа) композиционного порошка (HfB<sub>2</sub>-30 об. % SiC)-5 об. % Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, полученного золь-гель методом, изготовлены ультравысокотемпературные керамические материалы с плотностью 94.5 ± 1.3%. РФА показал, что в составе присутствуют только кристаллические фазы HfB<sub>2</sub> и SiC; оксидный компонент находится в аморфном состоянии, вероятно, в составе системы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>.

Для исследования стойкости к окислению при повышенных температурах под воздействием атомарного кислорода образец вводили в сверхзвуковую струю диссоциированного воздуха (высокочастотный индукционный плазмотрон). Тепловые потоки к водоохлаждаемому медном калориметру в эксперименте ступенчато изменялись от 363 до 779 Вт см<sup>-2</sup> по мере повышения мощности анодного питания плазмотрона (давление в камере 13–14 гПа).

Установлено, что начиная со второй ступени нагрева (q = 484 Вт см<sup>-2</sup>) при фиксации значения теплового потока наблюдается тенденция к постепенному росту температуры поверхности, причем по мере повышения мощности анодного питания плазмотрона скорость изменения температуры также возрастала. При температуре поверхности ~1900°С, при которой наблюдалось появление локальных перегретых областей, в результате перехода к максимальной мощности N(q = 779 Вт см<sup>-2</sup>) происходит резкий (<1 мин) рост температуры поверхности до значений ~2400–2500°С. При этом имеет место увеличение числа и площади высокотемпературных микрообластей на поверхности до тех пор, пока через 10 мин после начала нагрева температура не стабилизируется при 2540–2550°С.

1403

Анализ кинетики изменения температуры в зависимости от тепловой нагрузки может свидетельствовать о том, что в результате введения в состав ультравысокотемпературной керамики  $HfB_2$ -30 об. % SiC пяти объемных процентов малотеплопроводного  $Y_3Al_5O_{12}$  происходит снижение теплопроводности материала в целом. Однако это оказалось некритичным с точки зрения устойчивости полученного образца к единичным перепадам температур ~700–1400°C за несколько секунд: ни нагрев при вводе в высокоэнтальпийную струю диссоциированного воздуха, ни охлаждение при отключении нагрева не привели к разрушению образца.

Показано, что потеря массы после выдерживания полученного образца ( $HfB_2$ -30 об. % SiC)-5 об. %  $Y_3Al_5O_{12}$  при температуре поверхности ~2550°C в течение 25 мин (при общем времени испытания >33 мин) оказалась на ~35—40% меньше, чем это было определено в [62, 63] для материалов  $HfB_2$ -30 об. % SiC при аналогичном воздействии, и составила 1.7%. Это может быть результатом модифицирования состава и, следовательно, вязкости защитного стекловидного слоя из-за введения в состав композита  $Y_3Al_5O_{12}$ .



**Рис. 6.** Рентгенограмма поверхности образца  $HfB_2$ -30 об. % SiC)-5 об. %  $Y_3Al_5O_{12}$ , окисленного сверхзвуковым потоком диссоциированного воздуха (черная), и эталонные рентгенограммы: моноклинного оксида гафния (красная) [87], а также кубической (*cF*12, синяя) [88] и орторомбической фаз (*oP*16, зеленая) [89]  $HfO_2$ .

С помощью РФА подтверждено предположение о возможности частичной стабилизации образующегося при окислении диборида гафния  $HfO_2$ : в составе поверхностного окисленного слоя помимо моноклинного оксида гафния наблюдалось присутствие стабилизированного в орторомбической или, что более вероятно, кубической модификации  $HfO_2$ . Содержание этой фазы составило ~3–6%; для корректной оценки влияния на адгезию ее наличия в окисленном приповерхностном слое необходимо провести дополнительные эксперименты.

Таким образом, введение 5 об. % Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> в виде тонкой пленки на поверхности частиц порошка HfB<sub>2</sub>–SiC позволило улучшить процесс горячего прессования ультравысокотемпературного керамического материала, а также повысить его стойкость к воздействию сверхзвукового потока диссоциированного воздуха при температуре поверхности ~2550°C.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (№ 17-73-20181).

# КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Simonenko E.P., Sevast'yanov D.V., Simonenko N.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. № 14. P. 1669. https://doi.org/10.1134/S0036023613140039
- Carney C.M. Ultra-High Temperature Ceramic-Based Composites. In: Comprehensive Composite Materials II. Elsevier, 2018. P. 281–292.
   https://doi.org/10.1016/JP078.0.12.802581.8.00006.2

https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.09996-3

- Savino R., Criscuolo L., Di Martino G.D., Mungiguerra S. // J. Eur. Ceram. Soc. 2018. V. 38. P. 2937. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.12.043
- 4. *Binner J., Porter M., Baker B. et al.* // Int. Mater. Rev. 2019. P. 1.

https://doi.org/10.1080/09506608.2019.1652006

 Alfano D., Gardi R., Scatteia L., Vecchio A.D. UHTC-Based Hot Structures. In: Ultra-High Temperature Ceramics. N.Y.: John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, 2014. P. 416–436.

https://doi.org/10.1002/9781118700853.ch16

- Paul A., Binner J., Vaidhyanathan B. UHTC Composites for Hypersonic Applications. In: Ultra-High Temperature Ceramics. N.Y.: John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, 2014. P. 144–166. https://doi.org/10.1002/9781118700853.ch7
- 7. Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. Ультравысокотемпературные керамические материалы: современные проблемы и тенденции. М.: ИП Коняхин А.В. (Book Jet), 2020. 324 с.
- Orr\u00fc R., Cao G. // Materials (Basel). 2013. V. 6. P. 1566. https://doi.org/10.3390/ma6051566
- Rueschhoff L.M., Carney C.M., Apostolov Z.D., Cinibulk M.K. // Int. J. Ceram. Eng. Sci. 2020. V. 2. P. 22. https://doi.org/10.1002/ces2.10033
- Rocha R.M. da, Sene F.F., Juliani M. de O., Davi C.O. // J. Aerosp. Technol. Manag. 2019. https://doi.org/10.5028/jatm.v11.1049
- Sadegh Moghanlou F, Vajdi M., Motallebzadeh A. et al. // Ceram. Int. 2019. V. 45. P. 17742. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.344
- Xie W., Peng Z., Meng S. et al. // Compos. Part A. Appl. Sci. Manuf. 2017. V. 99. P. 157. https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.03.034
- Lonné Q., Glandut N., Lefort P. // J. Eur. Ceram. Soc. 2012. V. 32. P. 955. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.10.027
- Mahmod D.S.A., Khan A.A., Munot M.A. et al. // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2016. V. 146. P. 012002. https://doi.org/10.1088/1757-899X/146/1/012002
- Silvestroni L., Sciti D., Zoli L. et al. // Renew. Energy. 2019. V. 133. P. 1257. https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.08.036
- Musa C., Licheri R., Orrù R. et al. // Sol. Energy. 2018.
  V. 169. P. 111. https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.04.036
- 17. *Hassan R., Omar S., Balani K.* // Int. J. Refract. Met. Hard. Mater. 2019. V. 84. Art. № 105041. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2019.105041
- Nisar A., Khan M.M., Balani K. // Ceram. Int. 2019. V. 45. P. 6198. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.12.097

- Arai Y., Inoue R., Goto K., Kogo Y. // Ceram. Int. 2019. V. 45. P. 14481. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.065
- 20. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. P. 1772. https://doi.org/10.1134/S003602361814005X
- Rubio V., Ramanujam P., Cousinet S. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2020. V. 103. P. 3788. https://doi.org/10.1111/jace.17043
- 22. Fattahi M., Azizian-Kalandaragh Y., Delbari S.A. et al. // Ceram. Int. 2020. V. 46. Art. № 10172–10179. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.01.008
- Wang A., Liao H., Zhang T. et al. // Int. J. Ceram. Eng. Sci. 2020. V. 2. P. 101. https://doi.org/10.1002/ces2.10041
- 24. Cheng Y., Liu Y., An Y., Hu N. // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. V. 40. P. 2760. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.03.029
- Shahedi Asl M., Pazhouhanfar Y., Sabahi Namini A. et al. // Diam. Relat. Mater. 2020. V. 105. P. 107786. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.107786
- 26. Tong Y., Hu Y., Liang X. et al. // Ceram. Int. 2020. In print.
  - https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.236
- Simonenko E.P., Simonenko N.P., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 1697. https://doi.org/10.1134/S0036023619140079
- 28. Guo S. // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2019. V. 678. Art. № 012071. https://doi.org/10.1088/1757-899X/678/1/012071
- 29. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Lysenkov A.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 446. https://doi.org/10.1134/S0036023620030146
- Rezapour A., Balak Z. // Mater. Chem. Phys. 2020.
  V. 241. Art. № 122284. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122284
- Ghassemi Kakroudi M., Dehghanzadeh Alvari M., Shahedi Asl M. et al. // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 3725. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.10.093
- 32. Adibpur F, Tayebifard S.A., Zakeri M., Shahedi Asl M. // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 156. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.243
- Yang Y., Qian Y., Xu J., Li M. // Ceram. Int. 2018. V. 44. P. 16150. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.05.075
- 34. Li J., Zhang Y., Wang H. et al. // J. Alloys Compd. 2020. V. 824. P. 153934. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153934
- Silvestroni L., Vinci A., Failla S. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2019. V. 39. P. 2771. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.03.031
- 36. *Liu Z., Wei C., Wang P. et al.* // Ceram. Int. 2020. In print.

https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.285

 Thimmappa S.K., Golla B.R., Bhanu Prasad V. et al. // Ceram. Int. 2019. V. 45. P. 9061. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.243

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 65 № 10 2020

- Ouyang G., Besser M.F., Kramer M.J. et al. // J. Alloys Compd. 2019. V. 790. P. 1119. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.03.250
- Nasiri Z., Mashhadi M. // Int. J. Refract. Met. Hard. Mater. 2019. V. 78. P. 186. https://doi.org/10.1016/j.jjrmhm.2018.09.009
- 40. *Grigoriev O.N., Panasyuk A.D., Podchernyaeva I.A. et al.* // Powder Metall. Met. Ceram. 2018. V. 57. P. 71. https://doi.org/10.1007/s11106-018-9956-2
- 41. Song J.-G., Zhang L.-M., Li J.-G. // Mater. Manuf. Process. 2008. V. 23. P. 834. https://doi.org/10.1080/10426910802384821
- Cheng Z.Q., Zhou C.L., Tian T.Y. et al. // Key Eng. Mater. 2008. V. 368–372. P. 1746. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.368-372.1746
- 43. *He R., Zhang X., Hu P. et al.* // Part B. Eng. 2013. V. 54. P. 307.
  - https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.05.039
- 44. Krishnarao R.V., Alam Z., Das D.K. et al. // Int. J. Refract. Met. Hard. Mater. 2015. V. 52. P. 55. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2015.05.013
- 45. He J., Wang Y., Luo L., An L. // J. Eur. Ceram. Soc. 2016. V. 36. P. 3769. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.02.037
- 46. Caslavsky J.L., Viechnicki D.J. // J. Mater. Sci. 1980. V. 15. P. 1709. https://doi.org/10.1007/BF00550589
- 47. Gröbner J., Lukas H.L., Aldinger F. // Z. Met.1996. V. 87. P. 268.
- Sakaguchi I., Haneda H., Tanaka J., Yanagitani T. // J. Am. Ceram. Soc. 1996. V. 79. P. 1627. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb08774.x
- 49. Su Y.J., Trice R.W., Faber K.T. et al. // Oxid. Met. 2004. V. 61. P. 253. https://doi.org/10.1023/B:OXID.0000025334.02788.d3
- 50. Neher R., Herrmann M., Brandt K. et al. // J. Eur. Ce-
- ram. Soc. 2011. V. 31. P. 175. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.09.002
- Ortiz A.L., Ciudad E., Baymukhametov T.N. et al. // Scripta Mater. 2014. V. 77. P. 9. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2014.01.002
- Ciudad E., Sánchez-González E., Borrero-López O. et al. // Scripta Mater. 2013. V. 69. P. 598. https://doi.org/10.1016/i.scriptamat.2013.07.007
- Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Simonenko N.P. et al. // J. Alloys Compd. 2018. V. 764. P. 397. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.060
- 54. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Nagornov I.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 9. In print.
- 55. Simonenko N.P., Simonenko E.P., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. P. 667. https://doi.org/10.1134/S003602361606019X
- 56. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Kopitsa G.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. P. 691. https://doi.org/10.1134/S0036023618060232
- 57. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Simonenko T.L. et al. // Mater. Chem. Phys. 2019. V. 235. P. 121734. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.121734

- Padture N.P., Klemens P.G. // J. Am. Ceram. Soc. 1997. V. 80. P. 1018. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb02937.x
- Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 606. https://doi.org/10.1134/S0036023620040191
- Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 1681. https://doi.org/10.1134/S0036023619130084
- Simonenko E.P., Simonenko N.P., Mokrushin A.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 1849. https://doi.org/10.1134/S0036023619140109
- Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. V. 40. № 4. P. 1093. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.11.023
- Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N. et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2019. V. 92. P. 386. https://doi.org/10.1007/s10971-019-05029-9
- 64. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. P. 1484. https://doi.org/10.1134/S0036023618110177
- 65. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. P. 1345. https://doi.org/10.1134/S0036023618100170
- 66. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Papynov E.K. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. P. 1. https://doi.org/10.1134/S0036023618010187
- 67. Simonenko E.P., Gordeev A.N., Simonenko N.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. P. 1203. https://doi.org/10.1134/S003602361610017X
- Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Gordeev A.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. P. 1360. https://doi.org/10.1134/S0036023615110133
- Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Gordeev A.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. P. 1361. https://doi.org/10.1134/S0036023614120250
- 70. Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Gordeev A.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. P. 1298. https://doi.org/10.1134/S0036023614110217
- 71. Sevast'yanov V.G., Simonenko E.P., Gordeev A.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. P. 1269. https://doi.org/10.1134/S003602361311017X
- 72. *Bondar A., Galakhov F. //* Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. 1964. V. 7. P. 1231.
- 73. *Fabrichnaya O., Seifert H.J., Weiland R. et al.* // Z. Met. 2001. V. 92. P. 1083.
- Herrmann M., Lippmann W., Hurtado A. // J. Eur. Ceram. Soc. 2014. V. 34. P. 1935. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.01.019
- 75. Wong-Ng W., Hubbard C.R. // Powder. Diffr. 1987. V. 2. P. 242. https://doi.org/10.1017/S0885715600012884
- 76. *Kawamura T.* // Mineral J. 1965. V. 4. P. 333. https://doi.org/10.2465/minerj1953.4.333
- 77. Zinov'ev S.Y., Krzhizhanovskaya V.A., Glushkova V.B. // Inorg. Mater. 1987. V. 23. P. 630.
- Holleck H. // J. Nucl. Mater. 1967. V. 21. P. 14. https://doi.org/10.1016/0022-3115(67)90724-6
- 79. Burdick C.L., Owen E.A. // J. Am. Chem. Soc. 1918. V. 40. P. 1749. https://doi.org/10.1021/ja02245a001

- Monteverde F., Savino R. // J. Am. Ceram. Soc. 2012. V. 95. P. 2282. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05226.x
- Parthasarathy T.A., Petry M.D., Cinibulk M.K. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2013. V. 96. P. 907. https://doi.org/10.1111/jace.12180
- Cecere A., Savino R., Allouis C., Monteverde F. // Int. J. Heat Mass. Transfer. 2015. V. 91. P. 747. https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.08.029
- Kim S., Chae J.-M., Lee S.-M. et al. // J. Korean Ceram. Soc. 2013. V. 50. P. 410. https://doi.org/10.4191/kcers.2013.50.6.410
- 84. Kim S., Chae J.-M., Lee S.-M. et al. // Ceram. Int. 2014. V. 40. P. 3477. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.09.082

- Debnath D., Chakraborty S., Mallick A.R. et al. // Adv. Appl. Ceram. 2015. V. 114. P. 45. https://doi.org/10.1179/1743676114Y.0000000189
- Marschall J., Pejakovic D., Fahrenholtz W.G. et al. // J. Thermophys Heat Transfer. 2012. V. 26. P. 559. https://doi.org/10.2514/1.T3798
- Haggerty R.P., Sarin P., Apostolov Z.D. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2014. V. 97. P. 2213. https://doi.org/10.1111/jace.12975
- 88. Kim D.-J., Hyun S.-H., Kim S.-G., Yashima M. // J. Am. Ceram. Soc. 1994. V. 77. P. 597. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1994.tb07035.x
- 89. *Tang J., Kai M., Kobayashi Y. et al.* // Properties of Earth and Planetary Materials at High Pressure and Temperature, Geophysical Monograph 101. John Wiley & Sons, Inc., 1998. P. 401. https://doi.org/10.1029/GM101p0401