

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.261:832+546.261:883

РЕАКЦИОННОЕ ГОРЯЧЕЕ ПРЕССОВАНИЕ УЛЬТРАВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ $\text{HfB}_2\text{—SiC—Ta}_4\text{HfC}_5$

© 2020 г. Е. П. Симоненко^{а, *}, Н. П. Симоненко^а, А. С. Лысенков^б,
В. Г. Севастьянов^а, Н. Т. Кузнецов^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^бИнститут металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
Ленинский пр-т, 49, Москва, 119334 Россия

*e-mail: ep_simonenko@mail.ru

Поступила в редакцию 01.10.2019 г.

После доработки 07.10.2019 г.

Принята к публикации 07.10.2019 г.

С применением золь-гель технологии синтезированы высокодисперсные и реакционноспособные композиционные порошки $(\text{HfB}_2\text{—SiC})@(\text{Ta}_2\text{O}_5\text{—HfO}_2\text{—C})$, в которых аморфные компоненты состава $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{—HfO}_2\text{—C}$ являются наноструктурированными и максимально равномерно распределенными друг в друге. Реакционное спекание полученного композиционного порошка при относительно невысокой температуре 1800°C (длительность выдержки 30 мин) и давлении 30 МПа позволило получить ультравысокотемпературные керамические материалы состава $(\text{HfB}_2\text{—}30 \text{ об. \% SiC})\text{—}x\text{Ta}_4\text{HfC}_5$, где $x = 5, 10, 15 \text{ об. \%}$, с относительной плотностью 75–78%. Рентгенофазовый анализ подтвердил полную конверсию оксидов тантала и гафния в фазу сложного карбида Ta_4HfC_5 . Методом растровой электронной микроскопии установлено, что средний размер зерна HfB_2 не превышает 2–3 мкм, а для фазы Ta_4HfC_5 – 30–60 нм. Термический анализ в токе воздуха показал, что в интервале температур 20–1400°C повышение содержания наименее стойкой к окислению фазы – сложного карбида тантала-гафния – приводит к закономерному увеличению прироста массы, связанному с окислением, однако наблюдается тенденция к насыщению. Отмечены особенности микроструктуры окисленной поверхности в зависимости от состава керамики $\text{HfB}_2\text{—SiC—Ta}_4\text{HfC}_5$.

Ключевые слова: ультравысокотемпературный керамический материал, золь-гель технология, горячее прессование, сверхтугоплавкий карбид, окислительная стойкость

DOI: 10.31857/S0044457X20030149

ВВЕДЕНИЕ

Ультравысокотемпературные керамические композиты (УНТС) на основе диборидов циркония или гафния с добавкой 20–30 об. % карбида кремния вызывают большой научный интерес для использования при температурах выше 2000°C, в том числе в кислородсодержащих газовых атмосферах [1–17]. Это связано с удачным сочетанием термоустойчивости (определяющейся высокими температурами плавления компонентов), повышенной теплопроводности (что позволяет более эффективно отводить тепло от перегретых участков) и окислительной стойкости, которая является следствием создания на начальных стадиях окисления составов $\text{ZrB}_2(\text{HfB}_2)\text{—SiC}$ вязкого стекловидного слоя $\text{SiO}_2\text{—B}_2\text{O}_3$, играющего роль диффузионного барьера для кислорода.

Однако неплохие для керамических материалов прочностные характеристики недостаточны для поставленных задач зачастую по причине роста зерна основной фазы (ZrB_2 или HfB_2), происходящего при их высокотемпературном изготовлении (в основном горячее прессование или искровое плазменное спекание при температурах ~1900–2100°C). В связи с этим ведутся обширные исследования по определению влияния различных добавок как на протекание самого процесса консолидации керамики (с целью максимального снижения температуры и длительности), так и на механические и термомеханические свойства материалов.

Так, модифицирование УНТС различными углеродными материалами [18] (углеродной сажей [19–21], графитовыми пластинками [22–25], углеродными волокнами [26–28], нанотрубками

[29–31], графеном [32–35]) позволяет получить образцы со 100%-й плотностью при более низкой температуре и приводит к значимому повышению вязкости разрушения.

Добавки силицидов [36, 37] и нитридов металлов [38–41] стимулируют процесс спекания за счет образования на границах зерен жидкой фазы. Помимо этого добавки силицидов металлов или нитрида кремния позволяют повысить стойкость материалов к окислению за счет увеличения содержания SiO_2 .

Введение в состав керамических композитов $\text{ZrB}_2(\text{HfB}_2)\text{—SiC}$ сверхтугоплавких карбидов [42] приводит к улучшению (помимо твердости и трещиностойкости) прочностных характеристик [43–49]. При применении в качестве спекающих добавок B_4C , VC или WC , необходимых для удаления оксидных примесей, отмечается также стабилизация прочности при повышенных температурах [50–54].

Таким образом, добавки третьей тугоплавкой фазы — карбидов металлов — способствуют повышению практически значимых свойств УНТС. Среди таких карбидов выделяется карбид тантала, который не только имеет одну из самых высоких температур плавления, но и может способствовать повышению высокотемпературной стойкости к окислению [55] за счет введения в состав боросиликатного стекла оксида тантала.

Сами по себе карбиды тантала-гафния и тантала-циркония рассматриваются как одни из наиболее перспективных веществ для создания исключительно карбидных ультравысокотемпературных керамических композитов [56–60], которые могут быть полезны для газовых атмосфер с пониженным содержанием кислорода либо в вакууме. Такой интерес вызван тем, что в системе TaC—HfC состав Ta_4HfC_5 обладает рекордно высокой температурой плавления $\sim 4000^\circ\text{C}$ [61–63]. При этом в некоторых литературных источниках отмечается, что более высокая окислительная стойкость образцов отмечается именно для сложных карбидов [64, 65].

В связи с этим интересными с научной и практической точки зрения представляются исследования по разработке эффективных методов введения высокодисперсных сверхтугоплавких карбидов, в частности карбида тантала-гафния Ta_4HfC_5 , в состав ультравысокотемпературных керамических материалов на основе $\text{ZrB}_2(\text{HfB}_2)\text{—SiC}$.

Целью работы является разработка метода получения керамических материалов состава $\text{HfB}_2\text{—SiC—Ta}_4\text{HfC}_5$ с различным содержанием сложного карбида и изучение их стойкости к окислению в токе воздуха в интервале температур 20–1400°C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Используемые реактивы: ацетилацетонат гафния $[\text{Hf}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_4]$ (99%, синтезирован из $\text{HfOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ путем взаимодействия с ацетилацетоном $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ “ч.” и 5%-ным раствором гидрата аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$); раствор пентаамилокситантала $\text{Ta}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_5$ (синтезирован взаимодействием TaCl_5 “ос. ч.” с амиловым спиртом “ч.” при воздействии сухого аммиака [48]); лак бакелитовый марки “ЛБС-1” (раствор в 1-бутаноле); тетраэтоксисилан $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (>99.99%); муравьиная кислота CH_2O_2 (>99%), диборид гафния HfB_2 (>98%, размер частиц 2–3 мкм, агрегатов $\sim 20\text{--}60$ мкм).

Композиционный порошок $\text{HfB}_2\text{—SiC}$ (содержание карбида кремния 30 об. %) синтезировали золь-гель методом в соответствии с описанной ранее методикой [5–9, 66–68]. После сушки ксерогеля карбонизация происходила при температуре 400°C в условиях динамического вакуума (остаточное давление $\sim 1\text{--}5 \times 10^{-6}$ атм). Карботермический синтез нанокристаллического SiC проводили также в вакууме при температуре 1550°C с длительностью выдержки 5 ч.

Ультравысокотемпературные керамические материалы ($\text{HfB}_2\text{—}30$ об. % SiC)— $x\text{Ta}_4\text{HfC}_5$ ($x = 5, 10, 15$ об. %) изготавливали с применением пресса горячего прессования Thermal Technology Inc. (модель HP20-3560-20) [5–9, 67] в графитовых пресс-формах диаметром 15 мм (нагрев до температуры 1800°C в атмосфере аргона со скоростью 10 град/мин, время выдержки при данной температуре 30 мин, приложенное давление 30 МПа). В качестве смазки пресс-формы использовали порошок нитрида бора.

Рентгенограммы синтезированных композиционных порошков и керамики записывали на рентгеновском дифрактометре D8 Advance (Bruker) в диапазоне углов 2θ 5°–80° с разрешением 0.02° при накоплении сигнала в точке в течение 0.3 с. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с применением программы MATCH — Phase Identification from Powder Diffraction, Version 3.8.0.137 (Crystal Impact, Germany), в которую интегрирована база данных Crystallography Open Database (COD).

Термическое поведение продуктов в токе воздуха (250 мл/мин) в интервале температур 20–1400°C (скорость нагрева 20 град/мин) изучали с помощью совмещенного ТГА/ДСК/ДТА-анализатора SDT Q-600.

Растровую электронную микроскопию (РЭМ) выполняли на трехлучевой рабочей станции NVision 40 (Carl Zeiss); элементный состав областей размером 2×3 мм определяли с помощью приставки для энергодисперсионного анализа EDX Oxford Instruments.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез композиционного порошка состава $(\text{HfB}_2\text{—SiC})@(\text{Ta}_2\text{O}_5\text{—HfO}_2\text{—C})$ проводили гибридным методом [69–73], включающим 1) контролируемый гидролиз прекурсоров (алкоксоацетилацетонаты тантала и гафния) в присутствии полимерного источника углерода (фенолформальдегидная смола) и диспергированного порошка $\text{HfB}_2\text{—SiC}$ с последующим гелеобразованием; 2) сушку и карбонизацию ксерогеля при пониженном давлении, в результате чего преимущественно на поверхности частиц $\text{HfB}_2\text{—SiC}$ формируется система $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{—HfO}_2\text{—C}$, в которой оксидные компоненты и углерод распределены друг относительно друга максимально равномерно.

Для получения алкоксоацетилацетонатов тантала и гафния в раствор пентаамилоксида тантала в бутаноле вводили ацетилацетонат гафния в соотношении $n(\text{Ta}) : n(\text{Hf}) = 4 : 1$ [73]. Далее раствор при нагревании ($\sim 80^\circ\text{C}$) перемешивали на магнитной мешалке в течение 30 мин для реализации процесса лигандного обмена.

В растворе фенолформальдегидной смолы в бутаноле композиционный порошок $\text{HfB}_2\text{—SiC}$ диспергировали при одновременном механическом перемешивании и воздействии ультразвука в течение 15 мин. Необходимо отметить, что диспергирование в растворе фенолформальдегидной смолы композиционного порошка $\text{HfB}_2\text{—SiC}$ происходит значительно лучше, чем порошка индивидуального HfB_2 , а образующаяся суспензия является более устойчивой.

В полученную дисперсию при перемешивании по каплям вводили раствор металлосодержащих прекурсоров в таком соотношении, чтобы углерода, образующегося при карбонизации полимера, хватило для полного протекания реакции [73]:



Гелеобразование проводили при 60°C , в качестве гидролизующего агента применяли 30%-ный раствор воды в этаноле. Полученный гель высушивали в ротаторном испарителе при температуре $50\text{—}60^\circ\text{C}$, размалывали и подвергали термической обработке в условиях динамического вакуума (400°C , 2 ч) для пиролиза органических компонентов.

Согласно РФА, система $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{—HfO}_2\text{—C}$, полученная в результате золь-гель синтеза на поверхности композиционного порошка $\text{HfB}_2\text{—30 об. \% SiC}$, является рентгеноаморфной (рис. 1); кристаллизация фаз индивидуальных оксидов Ta_2O_5 и HfO_2 в данных условиях не происходит (как и сложного оксида $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ [74]). Присутствуют исключительно рефлексы фазы HfB_2 [75] и малоинтенсивные отражения фазы SiC [76].

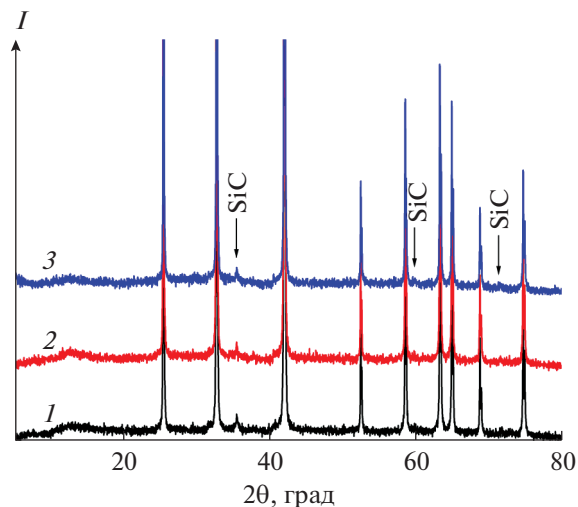


Рис. 1. Рентгенограммы порошков $\text{HfB}_2\text{—30 об. \% SiC}$ (1), ксерогеля (2) и композиционного порошка $(\text{HfB}_2\text{—SiC})@(\text{Ta}_2\text{O}_5\text{—HfO}_2\text{—C})$ (3), интенсивные рефлексы относятся к фазе HfB_2 [75].

Окисление полученных композиционных порошков $(\text{HfB}_2\text{—SiC})@(\text{Ta}_2\text{O}_5\text{—HfO}_2\text{—C})$ в токе воздуха при температурах $20\text{—}1200^\circ\text{C}$ показало (рис. 2), что при температуре $< 200^\circ\text{C}$ происходит плавное снижение массы на 1–2%, связанное с десорбцией легколетучих примесей с поверхности. В интервале температур $350\text{—}600^\circ\text{C}$ для всех образцов наблюдается широкий экзотермический эффект с потерей массы от 2.6 до 6.7%, обусловленный выгоранием аморфного углерода, сформировавшегося при пиролизе фенолформальдегидной смолы и органических фрагментов прекурсоров. Резкий прирост массы, сопровождаемый узким и интенсивным экзоэффектом с максимумом при 720°C , который происходит начиная с температуры $650\text{—}700^\circ\text{C}$, связан с началом окисления зерен диборида гафния и высокодисперсного карбида кремния. При температуре $> 760\text{—}780^\circ\text{C}$ скорость прироста массы, обусловленного окислением HfB_2 и SiC , снижается, вероятно, из-за появления защитного слоя боросиликатного стекла. Для этого процесса характерен широкий экзотермический эффект с максимумом при $835\text{—}860^\circ\text{C}$. Необходимо отметить, что при повышении количества допирующей системы $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{—HfO}_2\text{—C}$ с 5 до 10 об. % (в пересчете на Ta_4HfC_5) наблюдается некоторое увеличение прироста массы в результате окисления HfB_2 и SiC , вероятно, связанное с увеличением пористости системы после выгорания большего количества углерода при температурах $400\text{—}600^\circ\text{C}$. Однако для композиционного порошка с наибольшим содержанием высокодисперсного состава $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{—HfO}_2\text{—C}$, несмотря на предварительное выгорание углерода в количестве 6.7%, отмечается снижение Δm до значения

Таблица 1. Некоторые характеристики полученных керамических образцов (HfB_2 —30 об. % SiC)— $x\text{Ta}_4\text{HfC}_5$: плотность ρ , средний размер кристаллитов L , суммарный прирост массы образцов (по данным ДСК) в токе воздуха Δm , а также температуры, при которых наблюдаются максимумы экзотермических эффектов T_{max} и высоко-температурная стабилизация массы T_{st} (рис. 4)

Состав образцов	ρ		L , нм	Δm , %	T_{max} , °C	T_{st} , °C
	г/см ³	%*				
(HfB_2 —30 об. % SiC)—5 об. % Ta_4HfC_5	6.86 ± 0.24	75.7 ± 2.7	21 ± 4	2.10	697	1272
(HfB_2 —30 об. % SiC)—10 об. % Ta_4HfC_5	6.98 ± 0.21	74.7 ± 2.3	22 ± 3	2.96	703	1277
(HfB_2 —30 об. % SiC)—15 об. % Ta_4HfC_5	7.53 ± 0.16	78.3 ± 1.6	31 ± 4	3.27	698	1318

* Относительную плотность определяли с учетом расчетного значения, полученного по аддитивному методу (плотность HfB_2 принята равной 11.2 г/см³ [77], SiC — 3.2 г/см³ [78], а Ta_4HfC_5 — 14.17 г/см³ [71]).

25.9% одновременно с понижением интенсивности теплового эффекта с максимумом при температуре 861°C. Это может быть обусловлено модифицированием стекловидного слоя оксидом тантала.

Реакционное спекание полученных порошков (HfB_2 — SiC)@(Ta_2O_5 — HfO_2 —C) с формированием керамических материалов (HfB_2 —30 об. % SiC)— $x\text{Ta}_4\text{HfC}_5$ ($x = 5, 10$ и 15 об. %) осуществляли методом горячего прессования в атмосфере аргона при температуре 1800°C и выдержке 30 мин, приложенное давление составляло 30 МПа.

На записанных рентгенограммах (рис. 3) полученных керамических образцов помимо исходных фаз диборида гафния и карбида кремния наблюдаются рефлексы фазы сложного карбида тантала-гафния (Ta_4HfC_5) [71]; кристаллические примеси (HfO_2 , SiO_2 , TaC , Ta_2C , HfC) в образцах отсутствуют. Средний размер кристаллитов Ta_4HfC_5 , рассчитанный по формуле Шеррера, составил 20–35 нм с некоторой тенденцией к повышению с увеличением содержания этого вещества в керамике.

Как видно из данных табл. 1, на плотность УНТС содержание Ta_4HfC_5 практически не влияет, она составляет 75–78% от расчетных значений для всех трех серий образцов.

Распределение фаз HfB_2 , SiC и Ta_4HfC_5 в образцах исследовали методом РЭМ (рис. 4). Видно, что преимущественно размер зерен HfB_2 не превышает 2 мкм, это свидетельствует о том, что в процессе изготовления керамики на стадии золь-гель синтеза композиционного порошка (HfB_2 — SiC)@(Ta_2O_5 — HfO_2 —C) происходит дезагрегация сростков частиц порошка диборида гафния с 20–60 мкм до отдельных частиц. Серые субмикронные зерна иллюстрируют распределе-

ние фазы карбида кремния, их средние размеры составляют ~150–400 нм. Синтезированная при реакционном горячем прессовании фаза Ta_4HfC_5 представляет собой мелкие светло-серые вкрапления размерами 30–60 нм. Кроме того, необходимо отметить, что, по данным РЭМ, просматривается некоторая тенденция к снижению пористости в образцах по мере увеличения содержания Ta_4HfC_5 .

Поскольку стойкость к окислению для ультравысокотемпературных керамических материалов является одним из ключевых критериев, было изучено термическое поведение полученных образцов (HfB_2 —30 об. % SiC)— $x\text{Ta}_4\text{HfC}_5$ при нагревании в токе воздуха до температуры 1400°C. Кривые ТГА для образцов показаны на рис. 5, из которого видно, что в результате введения более реакционноспособной фазы Ta_4HfC_5 по мере повышения ее количества закономерно увеличивается прирост массы образцов Δm в результате окисления (2.1–3.3%, табл. 1). При этом активное окисление образцов начинается уже при ~500°C, что значительно ниже температуры 700°C, при которой начинают окисляться HfB_2 и SiC , но близко к описанному в [73] поведению высокодисперсных сложных карбидов тантала-гафния. Следует отметить, что зависимость Δm от содержания сверхтугоплавкого карбида нелинейная, наблюдается некоторая тенденция к насыщению. Наибольший прирост массы (83–87% от общего прироста массы Δm) происходит в интервале температур от 400 до ~720°C, далее скорость окисления существенно падает, вероятно, в результате начала окисления HfB_2 и высокодисперсного SiC , что приводит к формированию защитного слоя боросиликатного стекла. К особенностям

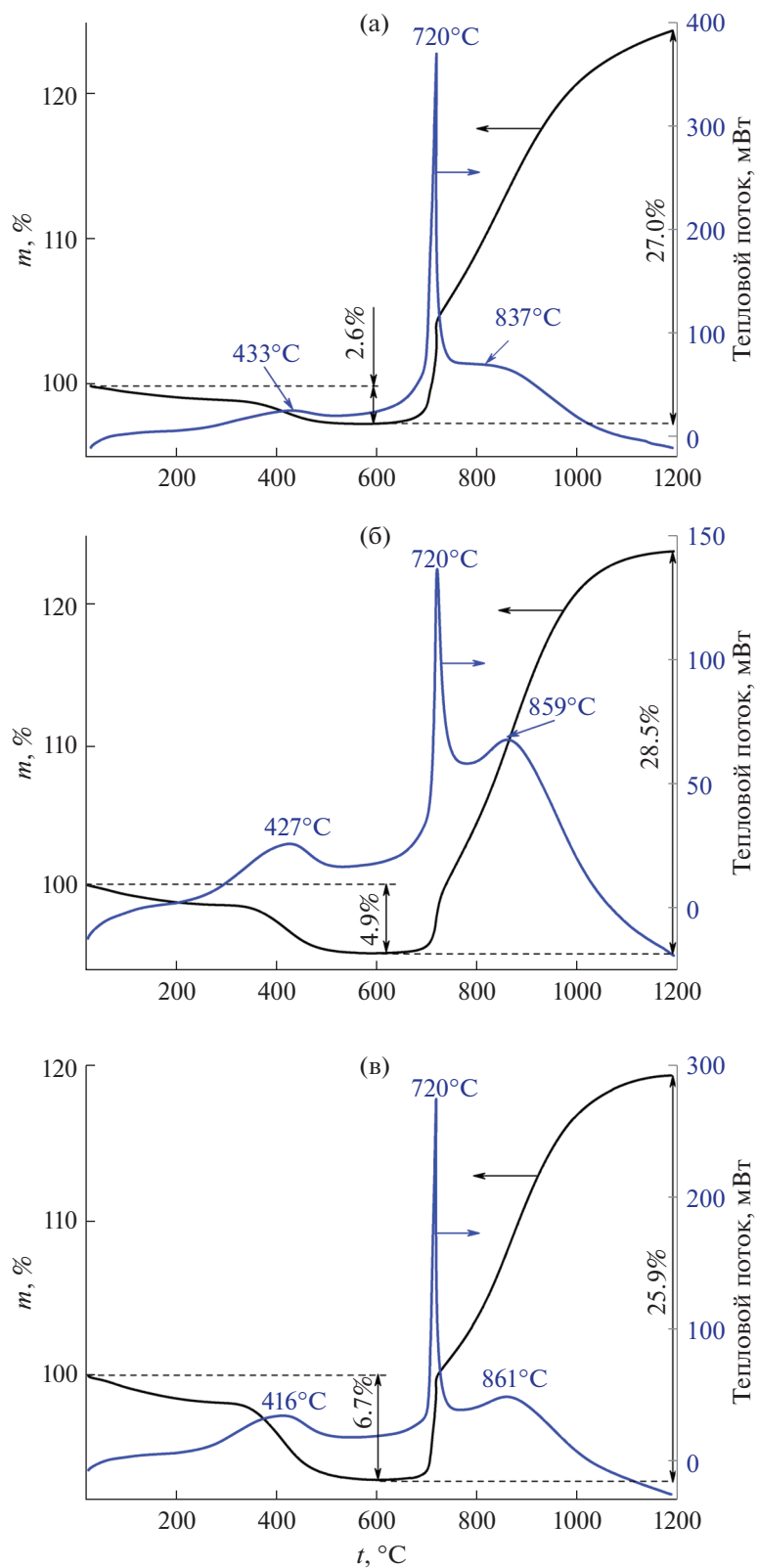


Рис. 2. Кривые ДСК (синие) и ТГА (черные) порошков $(\text{HfB}_2\text{-SiC})@(\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-HfO}_2\text{-C})$ в токе воздуха: расчетное содержание Ta_4HfC_5 5 (а), 10 (б) и 15 об. % (в).

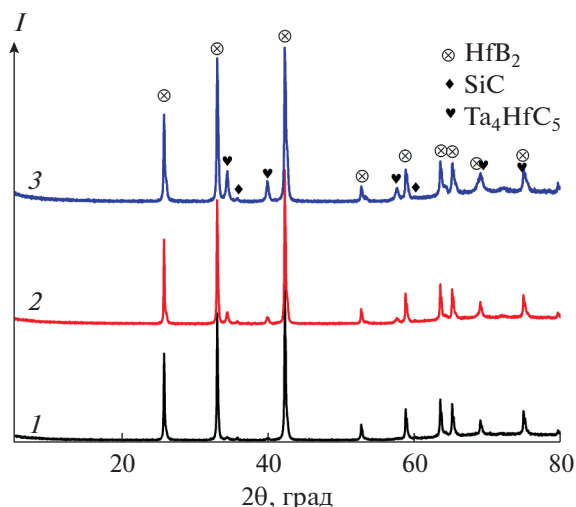


Рис. 3. Рентгенограммы полученных керамических материалов (HfB_2 –30 об. % SiC)– $x\text{Ta}_4\text{HfC}_5$, где $x = 5$ (1), 10 (2) и 15 об. % (3).

окисления стоит отнести и тот факт, что начиная с температур 1270–1320°C для всех образцов не происходит изменения массы.

На рентгенограммах окисленной поверхности керамических материалов (HfB_2 –30 об. % SiC)– $x\text{Ta}_4\text{HfC}_5$ (рис. 6) присутствуют рефлексы моноклинного диоксида гафния, а также рефлексы низкой интенсивности, соответствующие фазе HfB_2 (1–3%), от более глубоких, не окисленных областей керамики, интенсивность которых снижалась по мере повышения содержания допанта. Для образца, содержащего максимальное количество сложного карбида тантала-гафния (15 об. %), наблюдается один малоинтенсивный рефлекс, относящийся к фазе Ta_2O_5 [79]. Необходимо отметить, что при окислении в аналогичных условиях порошков индивидуального сложного карбида Ta_4HfC_5 в составе продуктов окисления присутствовали фазы Ta_2O_5 и $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ [73]. Однако

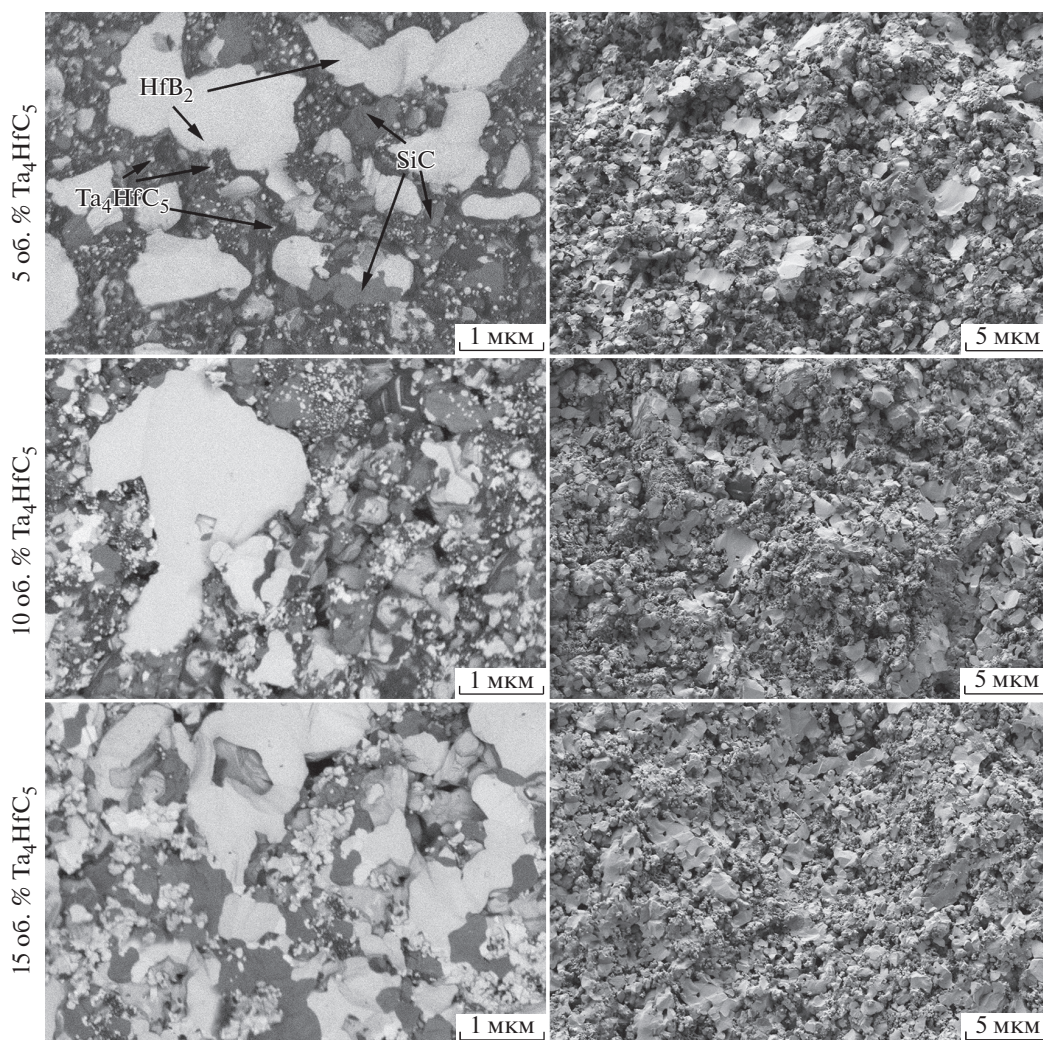


Рис. 4. Микроструктура сколов образцов керамических материалов (HfB_2 –30 об. % SiC)– $x\text{Ta}_4\text{HfC}_5$ ($x = 5, 10, 15$ об. %): слева — в режиме контраста по среднему атомному номеру, справа — по данным детектора вторичных электронов.

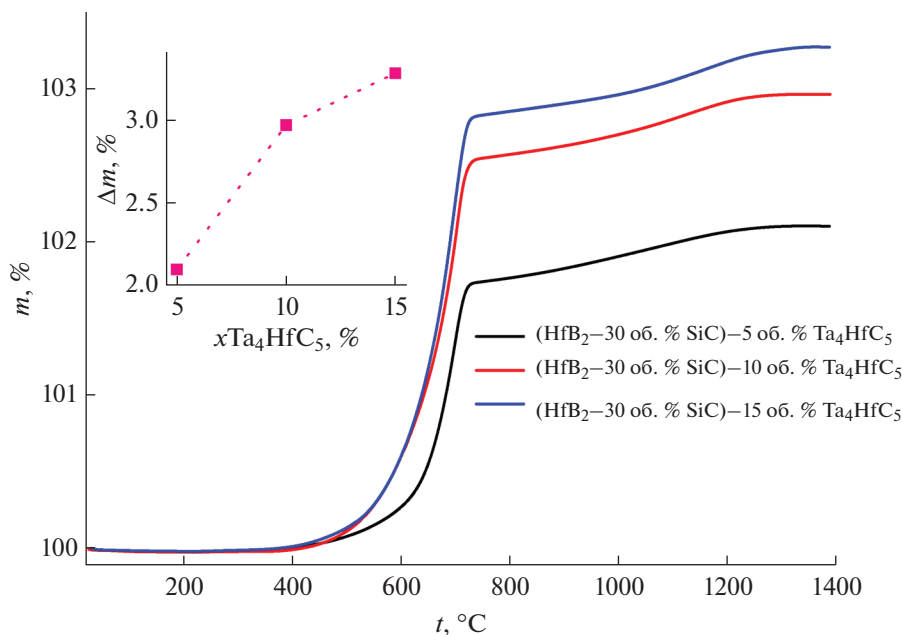


Рис. 5. Кривые ТГА при нагреве в токе воздуха керамических композиционных материалов состава $(\text{HfB}_2\text{—}30 \text{ об. \% SiC})\text{—}x\text{Ta}_4\text{HfC}_5$, где $x = 5, 10, 15 \text{ об. \%}$; на врезке зависимость прироста массы в результате окисления от содержания Ta_4HfC_5 .

на рентгенограммах полученной керамики (независимо от содержания Ta_4HfC_5) рефлексов, соответствующих кристаллическим фазам SiO_2 , B_2O_3 и $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$, не найдено, это может свидетельствовать о том, что данные продукты окисления образуют аморфную фазу на основе боросиликатного стекла. Для образцов, содержащих 5 и 10 об. % Ta_4HfC_5 , рефлексы кристаллического оксида тантала на рентгенограммах не наблюдаются.

Методом РЭМ изучены особенности микроструктуры окисленной поверхности полученных образцов (рис. 7). Видно, что на ней преимущественно концентрируется силикатное стекло, над которым начинают появляться островки тугоплавкого оксида гафния. При этом для образца с минимальным содержанием допанта состава $(\text{HfB}_2\text{—}30 \text{ об. \% SiC})\text{—}5 \text{ об. \% Ta}_4\text{HfC}_5$ на поверхности стекла сформировалась сетка из волокнистых образований (рис. 8а, 8в), которые обладают меньшей плотностью (как это следует из данных

контраста по среднему атомному номеру — рис. 8г) и, вероятно, состоят из монооксида кремния. Предположительно, в условиях эксперимента скорость процесса диффузии SiO через слой боросиликатного стекла превышает таковую для процесса окисления SiO на поверхности кислородом воздуха до образования SiO_2 , который был бы растворен системой $\text{SiO}_2\text{—B}_2\text{O}_3$. Увеличение ускоряющего напряжения от 1 до 20 кВ позволило установить, что твердые частицы HfO_2 , распределенные в объеме боросиликатного стекла и под ним, являются сростками субмикронных частиц, средний размер частиц составляет $342 \pm 103 \text{ нм}$.

Для образца, содержащего 10 об. % Ta_4HfC_5 , при окислении в токе воздуха число выходов на поверхность стекла диоксида гафния несколько повышается (рис. 9), что может быть связано как с большим приростом массы (рис. 5), так и со свойствами образующегося расплава $\text{SiO}_2\text{—B}_2\text{O}_3$. При этом количество находящегося на поверхно-

Таблица 2. Элементный анализ окисленной в токе воздуха поверхности образцов $(\text{HfB}_2\text{—}30 \text{ об. \% SiC})\text{—}x\text{Ta}_4\text{HfC}_5$ ($x = 5, 10, 15 \text{ об. \%}$), ат. %

Состав образцов	Si	Hf	Ta	B*	$n(\text{Si}) : n(\text{Hf})$	$n(\text{Si}) : n(\text{Ta})$
$(\text{HfB}_2\text{—}30 \text{ об. \% SiC})\text{—}5 \text{ об. \% Ta}_4\text{HfC}_5$	10.48	7.57	1.14	7.1	1.4	9.23
$(\text{HfB}_2\text{—}30 \text{ об. \% SiC})\text{—}10 \text{ об. \% Ta}_4\text{HfC}_5$	10.91	8.58	0.68	4.3	1.3	15.83
$(\text{HfB}_2\text{—}30 \text{ об. \% SiC})\text{—}15 \text{ об. \% Ta}_4\text{HfC}_5$	11.10	3.38	0.65	0.7	3.3	17.18

* Содержание бора дано ориентировочно, не для расчетов, а с целью продемонстрировать тенденцию к снижению количества борсодержащих продуктов на окисленной поверхности по мере изменения состава исходных композитов.

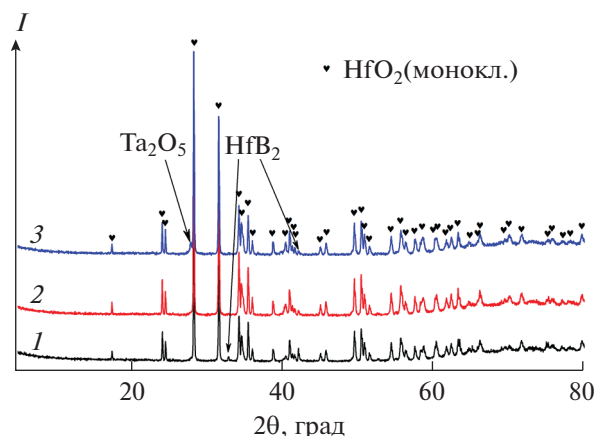


Рис. 6. Рентгенограммы окисленной в результате ТГА/ДСК/ДТА поверхности образцов $(\text{HfB}_2\text{--}30 \text{ об. \% SiC})\text{--}x\text{Ta}_4\text{HfC}_5$, где $x = 5$ (1), 10 (2) и 15 об. % (3).

сти волокнистого монооксида кремния для данного образца заметно меньше, чем для образца, содержащего 5 об. % сложного карбида. Из особенностей следует отметить встречающиеся разрывы поверхностного слоя боросиликатного стекла, из которых вырастают крупные (размером в десятки микрометров) пряди слоистого SiO (рис. 9в, 9г).

Наиболее выделяется микроструктура окисленной поверхности образца $(\text{HfB}_2\text{--}30 \text{ об. \% SiC})\text{--}15 \text{ об. \% Ta}_4\text{HfC}_5$ (рис. 7, 10). В данном случае наблюдается самоорганизация волокон монооксида кремния в упорядоченные объемные иерархические наноструктуры.

Элементный состав поверхности образцов изучали с применением энергодисперсионного анализа (табл. 2). Установлено, что на поверхности находится силикатное стекло, сквозь которое начинает проступать оксид гафния. Для образцов, содержащих 5 и 10 об. % Ta_4HfC_5 , отношение $n(\text{Si}) : n(\text{Hf})$ составляет 1.3–1.4, однако для третьей серии образцов, содержащей 15 об. % сложного карбида, $n(\text{Si}) : n(\text{Hf}) = 3.3 : 1$, что дополнительно подтверждает химическую природу наноструктур, сформированных на окисленной поверхности.

ИК-спектроскопия отражения поверхности образцов (рис. 11), окисленных в режиме термического анализа в токе воздуха, подтвердила, что их микроструктура и химический состав существенно различаются.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе с применением золь-гель метода синтезированы композиционные порошки состава $(\text{HfB}_2\text{--SiC})\text{--}x(\text{Ta}_2\text{O}_5\text{--HfO}_2\text{--C})$ с различным содержанием высокодисперсной и реакционноспособной системы $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{--HfO}_2\text{--C}$, который исполь-

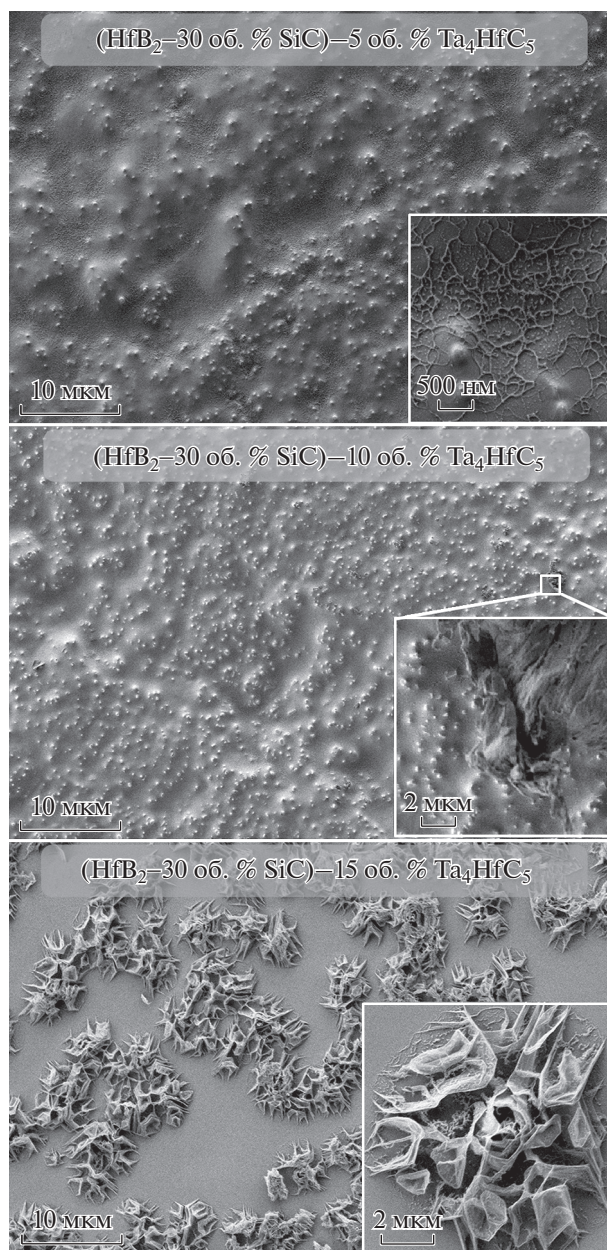


Рис. 7. Микроструктура окисленной поверхности керамических композиционных материалов состава $(\text{HfB}_2\text{--}30 \text{ об. \% SiC})\text{--}x\text{Ta}_4\text{HfC}_5$, где $x = 5, 10, 15 \text{ об. \%}$.

зовался для изготовления методом реакционного горячего прессования при относительно невысокой температуре 1800°C ультравысокотемпературных керамических материалов $(\text{HfB}_2\text{--}30 \text{ об. \% SiC})\text{--}x\text{Ta}_4\text{HfC}_5$ ($x = 5, 10, 15 \text{ об. \%}$). РФА подтвердил тот факт, что в данных условиях синтезирован именно твердый раствор состава Ta_4HfC_5 [71], а не смесь фаз сверхтугоплавких карбидов, образование которых наблюдалось при низкотемпературном синтезе ($1200\text{--}1300^\circ\text{C}$) в [73]. Пористость по-

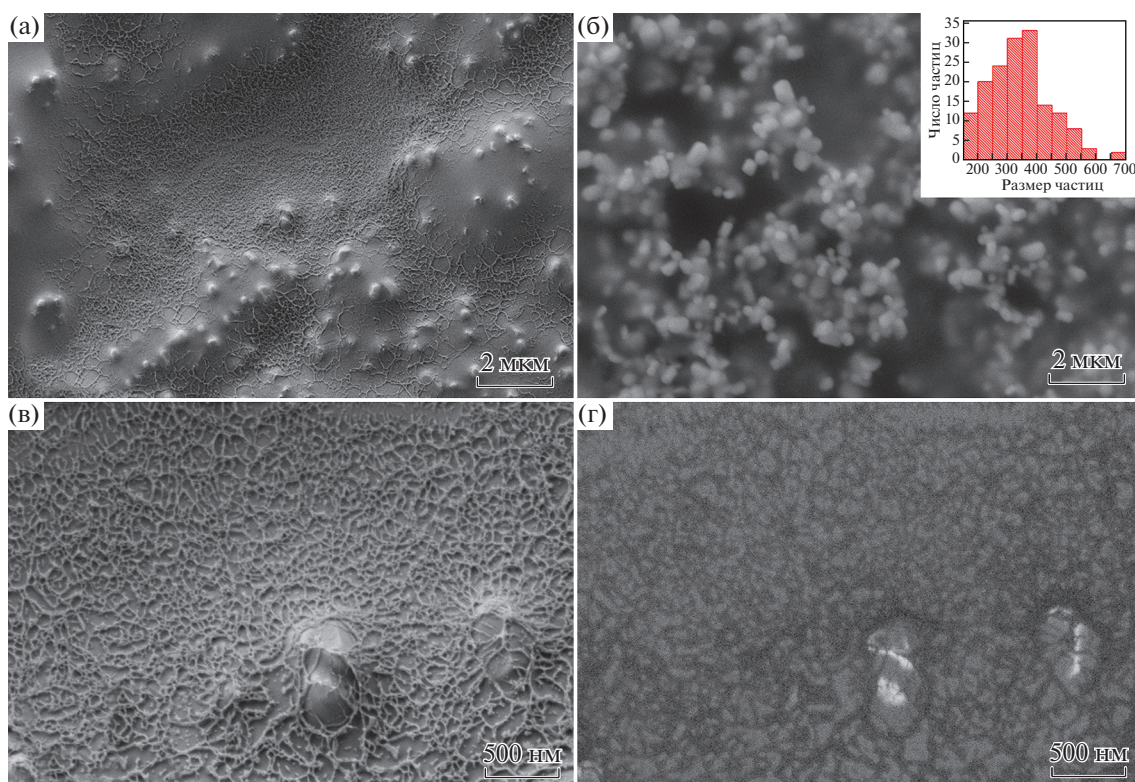


Рис. 8. Микроструктура окисленной поверхности образца $(\text{HfB}_2\text{--}30 \text{ об. \% SiC})\text{--}5 \text{ об. \% Ta}_4\text{HfC}_5$: а–в – по данным детектора вторичных электронов, г – в режиме контраста по среднему атомному номеру; а, в, г – при ускоряющем напряжении 1 кВ, б – 20 кВ.

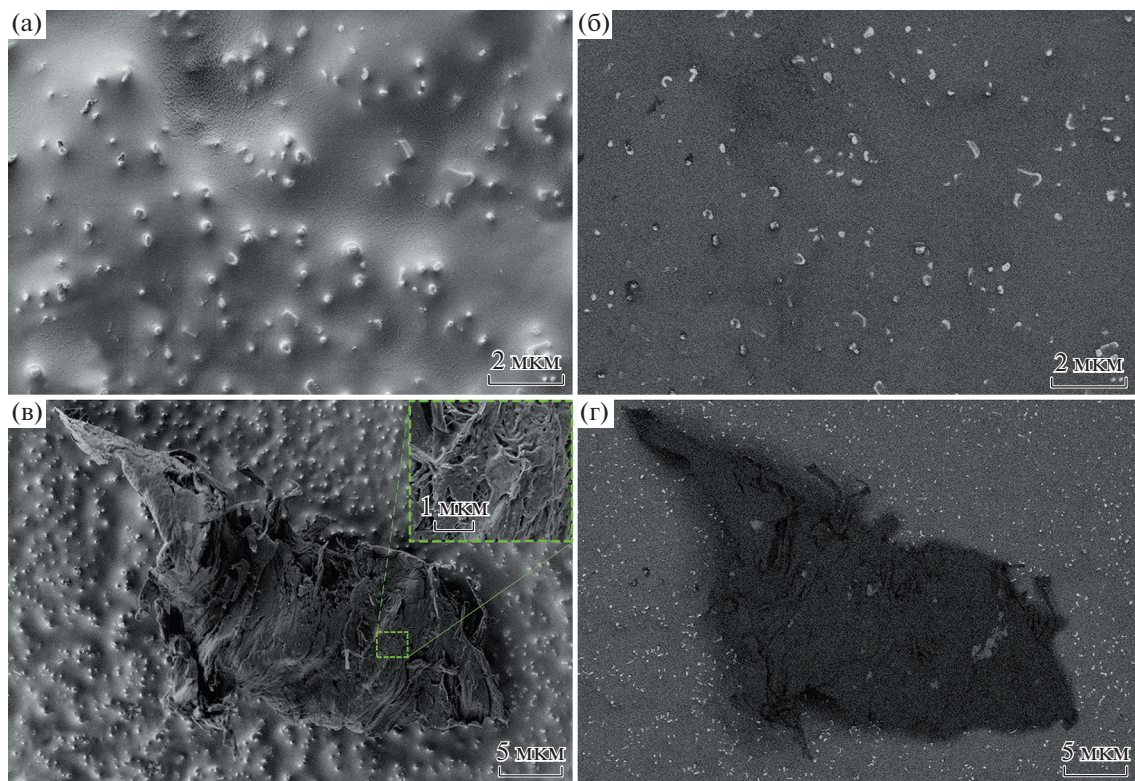


Рис. 9. Микроструктура окисленной поверхности образца $(\text{HfB}_2\text{--}30 \text{ об. \% SiC})\text{--}10 \text{ об. \% Ta}_4\text{HfC}_5$: а, в, г – по данным детектора вторичных электронов, б – в режиме контраста по среднему атомному номеру.

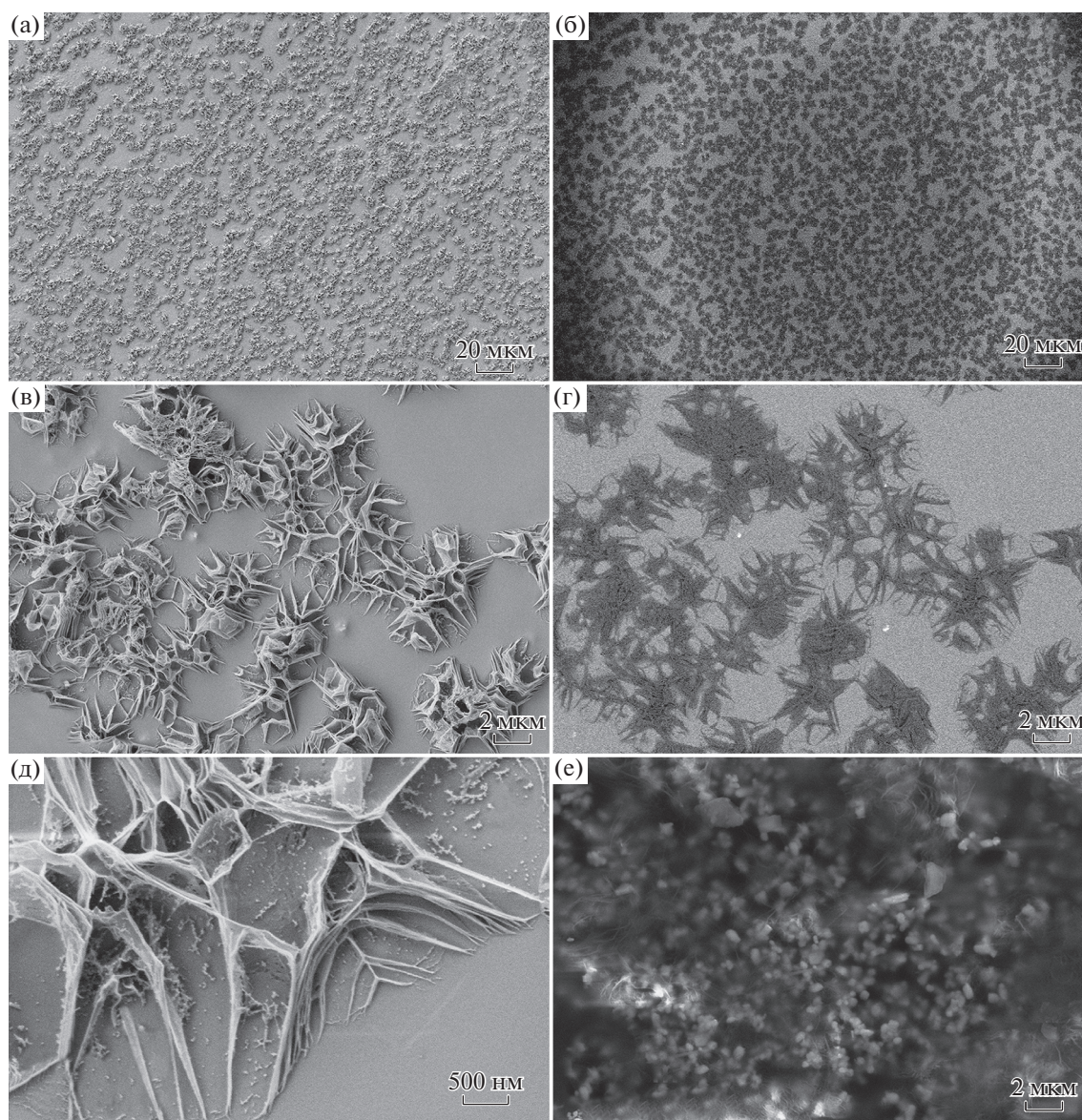


Рис. 10. Микроструктура окисленной поверхности образца (HfB_2 —30 об. % SiC)—15 об. % Ta_4HfC_5 : а, в, д, е — по данным детектора вторичных электронов, б, г — в режиме контраста по среднему атомному номеру; а–д — при ускоряющем напряжении 1 кВ, е — 20 кВ.

лученных материалов составляет 22–25%, а размер зерна HfB_2 не превышает 2–3 мкм.

Изучение стойкости образцов УНТС HfB_2 — SiC — Ta_4HfC_5 в токе воздуха в режиме термического анализа при нагревании до относительно низкой температуры 1400°C показало, что данные материалы более чувствительны к кислороду по сравнению с малопористыми материалами HfB_2 — SiC , исследованными в [67]. Это может быть обусловлено как высокой реакционной способностью нанокристаллических сверхтугоплавких карбидов Ta_4HfC_5 (средний размер кристаллитов ~20–35 нм, а средний размер зерна, по данным РЭМ, 30–60 нм), так и значительной пористостью об-

разцов. Так, в [67] показано, что для материалов состава HfB_2 —(35–55 об. %) SiC , пористость которых составляла ~19–32%, прирост массы при окислении в аналогичных условиях составлял от 1.2 до 6.3%.

Необходимо отметить, что при температурах >1270–1320°C для полученных образцов всех составов наблюдается стабилизация массы, вероятно, за счет защитного действия образовавшегося слоя силикатного стекла.

Растровая электронная микроскопия окисленной поверхности образцов показала, что в зависимости от содержания сверхтугоплавкого карбида Ta_4HfC_5 значительно различается ее микро-

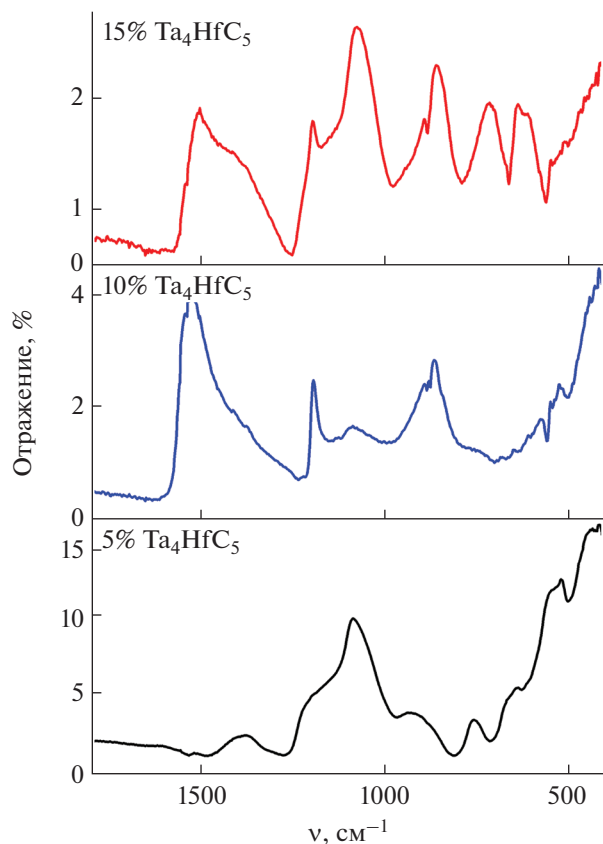


Рис. 11. ИК-спектры отражения окисленной поверхности керамических композиционных материалов состава $(\text{HfB}_2\text{—}30 \text{ об. \% SiC})\text{—}x\text{Ta}_4\text{HfC}_5$, где $x = 5, 10, 15 \text{ об. \%}$.

структура: для образца $(\text{HfB}_2\text{—}30 \text{ об. \% SiC})\text{—}15 \text{ об. \% Ta}_4\text{HfC}_5$ на поверхности слоя боросиликатного стекла наблюдается самоорганизация волокон монооксида кремния в упорядоченные иерархические 3D-наноструктуры.

Показано, что введение третьей сверхтупо-плавкой фазы, образующейся непосредственно в ходе горячего прессования при относительно невысокой температуре, позволяет предотвратить существенный рост зерен базовой фазы HfB_2 , а сама фаза Ta_4HfC_5 является нанодисперсной, что должно положительно влиять на механические характеристики керамического материала. Поскольку фаза оксида тантала является достаточно тугоплавкой (температура плавления 1880°C [80]), наибольший вклад в повышение стойкости к окислению при введении сложного карбида Ta_4HfC_5 должен проявляться при температурах выше $1800\text{—}1900^\circ\text{C}$, что наиболее рационально исследовать с применением индукционных плазмотронов при температурах поверхности $\sim 2000\text{—}2500^\circ\text{C}$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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>
2. Piriou C., Rapaud O., Foucaud S. et al. // Ceram. Int. 2019. V. 45. P. 1846. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.075>
3. Binner J., Porter M., Baker B. et al. // Int. Mater. Rev. 2019. in print. <https://doi.org/10.1080/09506608.2019.1652006>
4. Radhi A., Iacobellis V., Behdinan K. // Compos. Part B-Eng. 2019. V. 175. P. 107129. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107129>
5. 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>
6. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. № 13. P. 1681. <https://doi.org/10.1134/S0036023619130084>
7. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Mokrushin A.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. № 14. P. 1849. <https://doi.org/10.1134/S0036023619140109>
8. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 11. P. 1484. <https://doi.org/10.1134/S0036023618110177>
9. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 10. P. 1345. <https://doi.org/10.1134/S0036023618100170>
10. Zhang H., Jayaseelan D.D., Bogomol I. et al. // J. Alloys Compd. 2019. V. 785. P. 958. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.208>
11. Liao N., Jia D., Yang Z. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2020. V. 136. P. 109153. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.109153>
12. Ghadami S., Taheri-Nassaj E., Baharvandi H.R. // J. Alloys Compd. 2019. V. 809. P. 151705. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.151705>
13. Purwar A., Ariharan S., Basu B. et al. // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2019. V. 84. P. 104972. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2019.104972>
14. Silvestroni L., Mungiguerra S., Sciti D. et al. // Corros. Sci. 2019. Art. № 108125. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108125>
15. Li C., Niu Y., Zhong X. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2019. V. 39. № 15. P. 4565. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.07.015>
16. Cissel K.S., Opila E. // J. Am. Ceram. Soc. 2018. V. 101. P. 1765. <https://doi.org/10.1111/jace.15298>
17. Bannykh D., Utkin A., Baklanova N. // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2019. V. 84. P. 105023. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2019.105023>
18. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 14. P. 1772. <https://doi.org/10.1134/S003602361814005X>

19. Zhou S., Wang Z., Sun X., Han J. // *Mater. Chem. Phys.* 2010. V. 122. № 2-3. P. 470.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.03.028>
20. Sun X., Zhang X., Wang Z. et al. // *Key Eng. Mater.* 2010. V. 434-435. P. 185.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.434-435.185>
21. Guo W.-M., You Y., Zhang G.-J. et al. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2015. V. 35. № 6. P. 1985.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.12.026>
22. Zhang X., Wang Z., Sun X. et al. // *Mater. Lett.* 2008. V. 62. № 28. P. 4360.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.07.027>
23. Jin H., Meng S., Yang Q., Zhu Y. // *Ceram. Int.* 2013. V. 39. № 5. P. 5591.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.12.074>
24. Zhang X.H., Wang Z., Hu P. et al. // *Scripta Mater.* 2009. V. 61. № 8. P. 809.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2009.07.001>
25. Shahedi Asl M., Zamharir M.J., Ahmadi Z., Parvizi S. // *Mater. Sci. Eng. A-Struct.* 2018. V. 716. P. 99.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.01.038>
26. Yang F., Zhang X., Han J., Du S. // *Mater. Lett.* 2008. V. 62. № 17-18. P. 2925.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.01.076>
27. Yang F., Zhang X., Han J., Dui S. // *J. Compos. Mater.* 2010. V. 44. № 8. P. 953.
<https://doi.org/10.1177/0021998309346545>
28. Yang F., Zhang X., Han J., Du S. // *J. Alloys Compd.* 2009. V. 472. № 1-2. P. 395.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.04.092>
29. Lin J., Huang Y., Zhang H. et al. // *Ceram. Int.* 2015. V. 41. № 10. Part B. P. 15261.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.07.207>
30. Nisar A., Ariharan S., Balani K. // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. № 16. P. 13483.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.053>
31. Nisar A., Balani K. // *Coatings.* 2017. V. 7. № 8. P. 110/1.
<https://doi.org/10.3390/coatings7080110>
32. Shahedi Asl M., Ghassemi Kakroudi M. // *Mater. Sci. Eng. A-Struct.* 2015. V. 625. P. 385.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.12.028>
33. Zhang X., An Y., Han J. et al. // *RSC Adv.* 2015. V. 5. № 58. P. 47060.
<https://doi.org/10.1039/C5RA05922D>
34. An Y., Xu X., Gui K. // *Ceram. Int.* 2016. V. 42. № 12. P. 14066.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.06.014>
35. Zhang B., Zhang X., Hong C. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2016. V. 8. № 18. P. 11675.
<https://doi.org/10.1021/acsami.6b00822>
36. Thimmappa S.K., Golla B.R., Bhanu Prasad V. et al. // *Ceram. Int.* 2019. V. 45. № 7. Part A. P. 9061.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.243>
37. Mallik M., Ray K.K., Mitra R. // *Coatings.* 2017. V. 7. P. 92.
<https://doi.org/10.3390/coatings7070092>
38. Wang P., Li H., Kong J. et al. // *Corros. Sci.* 2019. V. 159.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108119>
39. Balak Z., Shahedi Asl M., Azizieh M. et al. // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. P. 2209.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.005>
40. Carmen Carney, Anish Paul, Saranya Venugopal et al. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2014. V. 34. P. 1045.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.11.018>
41. Mashhadi M., Shambuli M., Safi S. // *J. Mater. Res. Technol.* 2016. V. 5. № 3. P. 200.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2015.10.003>
42. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. № 14. P. 1697.
<https://doi.org/10.1134/S0036023619140079>
43. Adibpur F., Tayebifard S.A., Zakeri M., Shahedi Asl M. // *Ceram. Int.* 2019.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.243>
44. Inoue R., Arai Y., Kubota Y. et al. // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 731. P. 310.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.034>
45. Wang X., Ji W., Hu J. et al. // *Ceram. Int.* 2019.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.001>
46. Liu H.-L., Liu J.-X., Liu H.-T., Zhang G.-J. // *Scripta Mater.* 2015. V. 107. P. 140.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.06.005>
47. Zhang X., Qu Q., Han J. et al. // *Scripta Mater.* 2008. V. 59. № 7. P. 753.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.06.004>
48. Wu W.-W., Zhang G.-J., Kan Y.-M., Wang P.-L. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2008. V. 91. № 8. P. 2501.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02507.x>
49. Xiang M., Gu J., Ji W. et al. // *Ceram. Int.* 2018. V. 44. № 7. P. 8417.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.035>
50. Silvestroni L., Kleebe H.-J., Fahrenholtz W.G., Watts J. // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. Article № 40730.
<https://doi.org/10.1038/srep40730>
51. Zou J., Zhang G.-J., Hu C.-F. et al. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2012. V. 95. № 3. P. 874.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.05062.x>
52. Ni D.-W., Liu J.-X., Zhang G.-J. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2012. V. 32. № 13. P. 3627.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.05.001>
53. Zou J., Zhang G.-J., Kan Y.-M., Wang P.-L. // *Scripta Mater.* 2008. V. 59. № 3. P. 309.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.03.029>
54. Zou J., Zhang G.-J., Kan Y.-M., Wang P.-L. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2009. V. 92. № 12. P. 2838.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03293.x>
55. Wang Y., Ma B., Li L., An L. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2012. V. 95. № 1. P. 374.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04945.x>
56. Peng C., Gao X., Wang M. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2019. V. 114. Article № 011905.
<https://doi.org/10.1063/1.5054954>
57. Cedillos-Barraza O., Grasso S., Al Nasiri N. et al. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2016. V. 36. P. 1539.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.02.009>
58. Feng L., Kim J.-M., Lee S.-H., Park S.-J. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2016. V. 99. № 4. P. 1129.
<https://doi.org/10.1111/jace.14144>

59. Zhang C., Gupta A., Seal S. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2017. V. 100. № 5. P. 1853.
<https://doi.org/10.1111/jace.14778>
60. Kurbatkina V.V., Patsera E.I., Levashov E.A., Timofeev A.N. // Ceram. Int. 2018. V. 44. P. 4320.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.024>
61. Agte C., Alterthum H. // Z. Techn. Phys. 1930. № 6. S. 182.
62. Andrievskii R.A., Strel'nikova N.S., Poltoratskii N.I. et al. // Sov. Powder Metall. 1967. V. 6. № 1. P. 65.
<https://doi.org/10.1007/BF00773385>
63. Savvatimskiy A.I., Onufriev S.V., Muboyadzhyan S.A. // J. Eur. Ceram. Soc. 2019. V. 39. P. 907.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.11.030>
64. Zhang C., Loganathan A., Boesl B., Agarwal A. // Coat-ings. 2017. V. 7. Article № 111.
<https://doi.org/10.3390/coatings7080111>
65. Zhang C., Boesl B., Agarwal A. // Ceram. Int. 2017. V. 3. P. 14798.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.227>
66. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 12. P. 1483.
<https://doi.org/10.1134/S0036023616120172>
67. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Papynov E.K. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.1134/S0036023618010187>
68. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Sevastyanov D.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 13. P. 1649.
<https://doi.org/10.1134/S0036023616130039>
69. Sevast'yanov V.G., Simonenko E.P., Ignatov N.A. et al. // Inorg. Mater. 2010. V. 46. № 5. P. 495.
<https://doi.org/10.1134/S0020168510050109>
70. Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Ignatov N.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 5. P. 661.
<https://doi.org/10.1134/S0036023611050214>
71. Simonenko E.P., Ignatov N.A., Simonenko N.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 11. P. 1681.
<https://doi.org/10.1134/S0036023611110258>
72. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Ezhov Yu.S. et al. // Phys. Atom. Nucl. 2015. V. 78. № 12. P. 1357.
<https://doi.org/10.1134/S106377881512011X>
73. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Petrichko M.I. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 63. № 11. P. 1317.
<https://doi.org/10.1134/S0036023619110196>
74. Спиридонов Ф.М., Муленкова М.Н., Цырельников В.И., Комиссарова Л.Н. // Журн. неорганической химии. 1981. Т. 26. С. 922.
75. Holleck H. // J. Nucl. Mater. 1967. V. 21. P. 14.
[https://doi.org/10.1016/0022-3115\(67\)90724-6](https://doi.org/10.1016/0022-3115(67)90724-6)
76. Wyckoff R.W.G. // Cryst. Struct. 1963. V. 1. P. 85.
77. Wong-Ng W., Hubbard C. // Powder Diffr. 1987. V. 2. № 4. P. 242.
<https://doi.org/10.1017/S0885715600012884>
78. Kawamura T. // Mineralogical J. 1965. V. 4. № 5. P. 333.
<https://doi.org/10.2465/minerj1953.4.333>
79. Hummel H.U., Fackler R., Remmert P. // Chem. Ber. 1992. V. 125. P. 551.
<https://doi.org/10.1002/cber.19921250304>
80. Jehn H., Olzi E. // J. Less Common Met. 1972. V. 27. P. 297.
[https://doi.org/10.1016/0022-5088\(72\)90062-8](https://doi.org/10.1016/0022-5088(72)90062-8)