

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.261:28+546.832:27

ПОЛУЧЕНИЕ И СТОЙКОСТЬ К ОКИСЛЕНИЮ КОМПОЗИЦИОННЫХ
ПОРОШКОВ HfB_2 –30 ОБ. % SiC , МОДИФИЦИРОВАННЫХ $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

© 2020 г. Е. П. Симоненко^{а, *}, Н. П. Симоненко^а, И. А. Нагорнов^{а, 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

^бРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

*e-mail: ep_simonenko@mail.ru

Поступила в редакцию 16.03.2020 г.

После доработки 13.04.2020 г.

Принята к публикации 27.04.2020 г.

С применением золь-гель технологии синтезированы композиционные порошки состава HfB_2 –30 об. % SiC , модифицированные малым (2 и 5 об. %) количеством $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Такое модифицирование позволяет при изготовлении ультравысокотемпературного керамического материала соответствующего состава оптимизировать температуру процесса и способствует улучшению стойкости керамики к окислению за счет стабилизации образующегося диоксида гафния в кубической или тетрагональной модификации. Установлено, что введенная рентгеноаморфная фаза $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ распределилась в виде тонкой пленки на частицах диборида гафния и карбида кремния и привела к агломерации последнего; формирование отдельных частиц состава $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ не наблюдалось. Изучение термического поведения полученных композиционных порошков в токе воздуха в интервале температур 20–1200°C показало, что введение 5 об. % $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ практически полностью нивелирует эффект начального поверхностного окисления HfB_2 в интервале температур 700–800°C. При этом наблюдается смещение температуры начала окисления и максимума соответствующего теплового эффекта с 756 до 808°C при снижении его интенсивности.

Ключевые слова: УНТС, композиционный порошок, HfB_2 , SiC , YAG, золь-гель технология, стойкость к окислению

DOI: 10.31857/S0044457X20090202

ВВЕДЕНИЕ

Проблеме разработки материалов состава MB_2 – SiC ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$), предлагаемых для применения при аэродинамическом нагреве до температур ~2500°C, посвящены усилия многочисленных научных групп [1–15]. Это связано с тем, что помимо достаточной стойкости к окислению, в том числе атомарным кислородом [16–20], для таких керамических композитов свойственны неплохие механические характеристики, высокая теплопроводность (в том числе и при повышенных температурах), подходящие для возможных областей применения оптические свойства, низкая каталитическая активность в экзотермических реакциях поверхностной рекомбинации атомов кислорода и азота и др.

Одним из ключевых свойств ультравысокотемпературных керамических материалов (УНТС) состава $\text{ZrB}_2(\text{HfB}_2)$ – SiC является способность выдерживать довольно длительное воздействие кислородсодержащей атмосферы при повышенных температурах (>1200–2500°C) за

счет формирующегося при окислении защитного слоя силикатного стекла. В зависимости от характеристик материала (состав, пористость), а также режима воздействия данный герметизирующий стекловидный слой может располагаться как на поверхности керамики (при относительно невысоких температурах последней <1700–1850°C), так и в объеме пористого слоя на основе продукта окисления HfB_2 – оксида гафния (при повышенной температуре поверхности >1900–2000°C). В связи с этим чрезвычайно востребованными являются исследования стойкости к окислению в определенных условиях воздействия УНТС конкретного состава (с учетом введения различных упрочняющих добавок) и микроструктуры [21–38].

Одним из очевидных способов повышения окислительной стойкости является разработка методов получения максимально плотных материалов. Из-за особенностей структуры диборидов циркония и гафния, а также карбида кремния для изготовления керамики на их основе требуются довольно высокие температуры, что приво-

дит не только к большим затратам энергии, но и к снижению механических свойств вследствие роста зерна (прежде всего, диборида металла) при высокотемпературной консолидации. Введение спекающих добавок дает возможность осуществлять этот процесс при существенно меньшей температуре.

Жидкофазное спекание бескислородной керамики с применением составов системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$, в том числе и состава, соответствующего иттрий-алюминиевому гранату $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG), давно применяется для обеспечения отличного уплотнения при относительно невысоких температурах как при спекании без давления [39–44], так и при высокотемпературном прессовании – горячем прессовании [45–49] или искровом плазменном спекании [50–54]. Количество, дисперсность и равномерность распределения спекающей добавки существенно влияют не только на процесс уплотнения, но и на свойства получаемого материала, включая окислительную стойкость. При этом отмечается, что высокое содержание YAG при длительной выдержке при повышенных температурах и низком давлении может приводить к деградации материала [48–56] в результате взаимодействия компонентов керамики. Поэтому важной задачей является минимизация необходимого количества вводимой спекающей добавки.

Еще одной из проблем при окислении высокоэнтальпийными потоками воздуха ультравысокотемпературных керамических материалов $\text{ZrB}_2(\text{HfB}_2)\text{--SiC}$ является отслоение окисленного слоя из-за фазовых превращений при охлаждении или повторном нагреве таких продуктов окисления, как тугоплавкие $\text{ZrO}_2/\text{HfO}_2$, термодинамически устойчивой модификацией которых является моноклинная кристаллическая решетка. Решением может быть модифицирование состава керамики компонентами, способными стабилизировать оксид гафния в кубической или тетрагональной модификациях, например, тугоплавким и малолетучим оксидом иттрия [57–59]. Так, в работе [58] показано, что для композита $\text{HfB}_2\text{--}20$ об. % SiC–3 об. % Y_2O_3 происходит стабилизация (по сравнению с немодифицированным материалом) защитного слоя боросиликатного стекла на поверхности.

Однако с технологической точки зрения в качестве стабилизирующей добавки более рационально было бы использовать менее тугоплавкий иттрий-алюминиевый гранат. В исследовании [60] показано, что при температуре $>2200^\circ\text{C}$ из состава $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ может быть отогнан более летучий Al_2O_3 ; остающийся Y_2O_3 может быть израсходован на стабилизацию продукта окисления HfB_2 . В случае меньшей температуры неиспарившийся оксид алюминия может модифицировать состав силикатного стекла – повышать его температуру

размягчения и вязкость в расплавленном состоянии, уменьшая таким образом диффузию кислорода в объем материала $\text{ZrB}_2(\text{HfB}_2)\text{--SiC}$. Действенность введения $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ для улучшения стойкости к окислению УНТС подтверждают данные [46]: авторы делают вывод о том, что легирование керамики состава $\text{ZrB}_2\text{--SiC}$ оксидами Al/Y значительно улучшило ее стойкость к окислению при температуре 1700°C из-за снижения активности диоксида кремния. Покрытия $\text{ZrB}_2\text{--SiC--B}_4\text{C--Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [61] проявляли хорошую стойкость к тепловому удару при циклическом нагреве на воздухе до температуры 1700°C . Керамические композиты $\text{ZrB}_2\text{--SiC}$ при применении в качестве спекающей добавки системы $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ показали высокую стойкость к абляции при температурах до 2800°C [39, 41].

Большое значение имеет максимально равномерное распределение $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ в объеме при минимизации его содержания, что может быть обеспечено в результате его нанесения в качестве оболочки на поверхность частиц композиционного порошка $\text{HfB}_2\text{--}30$ об. % SiC с применением золь-гель метода.

Целью настоящей работы является получение и изучение стойкости к окислению композиционных порошков $\text{HfB}_2\text{--}30$ об. % SiC, модифицированных малым количеством $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (≤ 5 об. %).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованные реактивы. Тетраэтоксисилан (ТЭОС) $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ($>99.99\%$, АО “ЭКОС-1”), лак бакелитовый марки ЛБС-1 (ОАО “Карболит”), муравьиная кислота CH_2O_2 ($>99\%$, ООО “Спектр-Хим”), диборид гафния ($>98\%$, размер частиц 2–3 мкм, агрегатов ~20–60 мкм, ООО “Тугоплавкие материалы”).

Синтез ацетилацетонатов металлов проводили с использованием $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99%, Химмед), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99%, Химмед), $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ ($>99.99\%$, АО “ЭКОС-1”), 5%-ного водного раствора $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ос. ч.). В качестве растворителя полученных хелатных координационных соединений и источника алкоксильных групп при синтезе гетеролигандных комплексов применяли *n*-бутиловый спирт $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ (ч.д.а.).

ИК-спектры пропускания растворов прекурсоров после осуществления замещения $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2$ -лигандов записывали с применением ИК-Фурье-спектрометра ИнфраЛЮМ ФТ-08 (окна KBr, $350\text{--}4000\text{ см}^{-1}$).

Рентгенограммы синтезированных композиционных порошков записывали на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_α -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 Powder Diffraction, Version 3.8.0.137 (Crystal Impact, Germany), в которую интегрирована база данных Crystallography Open Database (COD).

Исследования методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) проводили на трехлучевой рабочей станции NVision 40, Carl Zeiss. Элементный состав микрообластей определяли с помощью приставки для энергодисперсионного анализа EDX Oxford Instruments.

Термическое поведение синтезированных продуктов в токе воздуха (100 мл/мин) в интервале температур 20–1200°C (скорость нагрева 20 град/мин) изучали с применением совмещенного ТГА/ДСК/ДТА анализатора SDT Q-600.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Получение композиционных порошков $\text{HfB}_2\text{—SiC—Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ выполняли в два этапа. На первом с применением золь-гель метода [14, 62–64] синтезировали порошок $\text{HfB}_2\text{—SiC}$ с максимально равномерно распределенными друг в друге компонентами. Для этого в раствор фенолформальдегидной смолы, выполнявшей впоследствии роль источника углерода, вводили кремнийсодержащий прекурсор (тетраэтоксисилан) и муравьиную кислоту. Мольные соотношения составляли $n(\text{Si}) : n(\text{CH}_2\text{O}_2) = 1 : 4$ и $n(\text{Si}) : n(\text{C}) = 1 : 3.05$. В нагретый до $\sim 50^\circ\text{C}$ раствор добавляли воду в количестве $n(\text{Si}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 5$. Сразу после введения воды добавляли порошок диборида гафния (расчетное содержание карбида кремния в системе $\text{HfB}_2\text{—SiC}$ составляло 30 об. %), который диспергировался путем одновременного УЗ-воздействия и механического перемешивания до гелеобразования в системе за счет гидролиза тетраэтоксисилана и поликонденсации. Полученный гель подвергали ступенчатой сушке при температурах 50–100°C, после чего ксерогель карбонизовался в условиях динамического вакуума при температуре 400°C в течение 2 ч с образованием реакционноспособного состава $\text{HfB}_2\text{—(SiO}_2\text{—C)}$. Благодаря повышенной химической активности наноструктурированной смеси $\text{SiO}_2\text{—C}$ становится возможным осуществление синтеза высокодисперсного карбида кремния в условиях пониженного давления при температуре 1550°C (5 ч).

Для модифицирования порошка $\text{HfB}_2\text{—SiC}$ составом $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ применяли золь-гель технологию, в качестве прекурсоров использовали растворы алкоксоацетилацетонатов металлов. Синтез прекурсора состава $[\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 - x(\text{C}_4\text{H}_9\text{O}^n)_x]$ выполнялся в результате термической обработки раствора ацетилацетоната алюминия в избытке 1-

бутанола в круглодонной колбе с обратным холодильником при температуре масляной бани 160–165°C в течение 14 ч. При этом происходила термическая деструкция хелатного лиганда на ацетон и бутиловый эфир уксусной кислоты (что проявлялось в ИК-спектрах раствора), и их замещение на бутоксо-фрагменты. Далее в раствор $[\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 - x(\text{C}_4\text{H}_9\text{O}^n)_x]$ добавляли ацетилацетонат иттрия в мольном соотношении $n(\text{Al}) : n(\text{Y}) = 5 : 3$; суммарное содержание катионов металлов составляло 0.2 моль/л. Для завершения процесса межлигандного обмена раствор перемешивали при температуре $\sim 50^\circ\text{C}$ в течение 1 ч.

С целью синтеза композиционных порошков $(\text{HfB}_2\text{—30 об. \% SiC})\text{—}x\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($x = 2, 5$ об. %) порошок $\text{HfB}_2\text{—SiC}$ вводили в необходимом соотношении в раствор алкоксоацетилацетонатов алюминия и иттрия, диспергировали с применением УЗ-воздействия и механического перемешивания. Далее осуществляли гидролиз прекурсоров раствором гидрата аммиака в этаноле при нагревании системы до температуры 60–70°C в течение 1 ч, после чего образцы упаривали до прекращения изменения массы. Удаление органических фрагментов Y, Al-содержащего ксерогеля производили путем термической обработки на воздухе при температуре 500°C в течение 2 ч.

РФА полученных порошков свидетельствует о том, что при синтезе высокодисперсного карбида кремния не происходит окисления частиц HfB_2 (отсутствуют рефлексы фаз HfO_2). Синтезированный SiC является сильно аморфизированным – его рефлексы помимо низкой интенсивности (особенно по сравнению с рефлексами фазы HfB_2) сильно уширены, напоминая больше диффузные гало аморфных веществ с частичной упорядоченностью. Спекающие добавки $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ являются рентгеноаморфными, что и ожидалось с учетом данных [54, 65–67] о том, что температура кристаллизации фазы иттрий-алюминиевого граната при золь-гель синтезе составляет $>750\text{—}950^\circ\text{C}$ (в зависимости от времени выдержки).

Растровая электронная микроскопия композиционного порошка состава $\text{HfB}_2\text{—30 об. \% SiC}$ (рис. 1) свидетельствует о том, что полученный карбид кремния является наноструктурированным. Помимо этого показано, что компоненты распределены между собой достаточно равномерно: агломераты SiC покрывают частицы HfB_2 размером $\sim 1\text{—}2$ мкм или расположены между ними.

Введение 2 об. % $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ приводит к некоторому изменению микроструктуры порошка (рис. 2). В частности, наблюдается укрупнение частиц SiC, вероятно, за счет их соединения через прослойку системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$. Диоксид кремния, как известно, практически всегда присутствует на поверхности частиц карбида кремния, что особенно

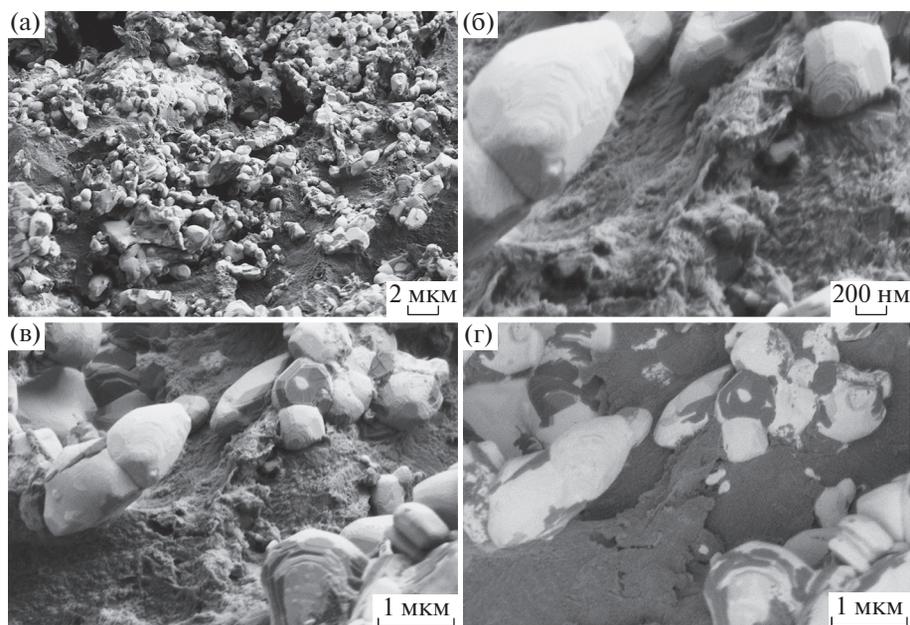


Рис. 1. Микроструктура композиционного порошка HfB_2 –30 об. % SiC , РЭМ: по данным детектора вторичных электронов (а–в), в режиме контраста по среднему атомному номеру (г).

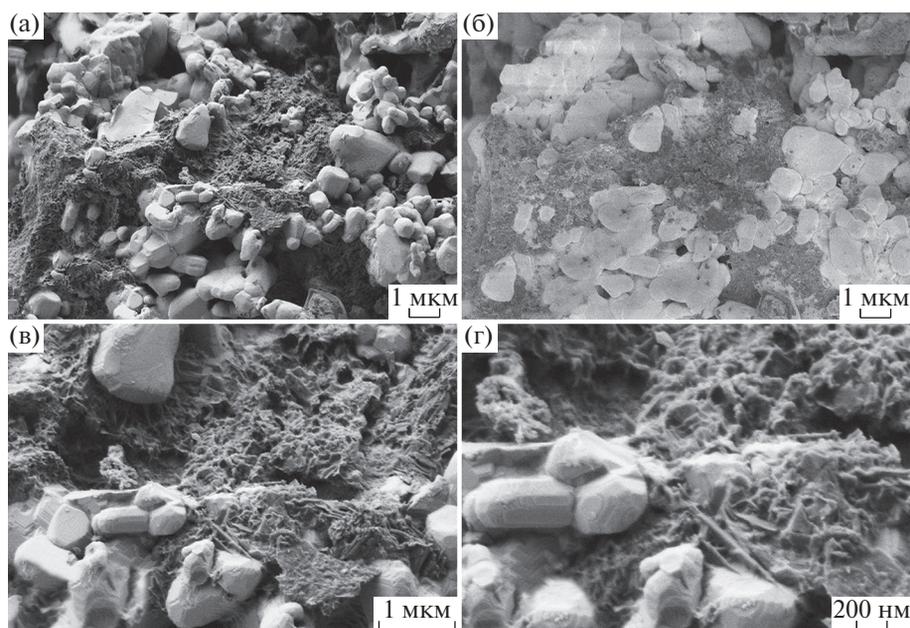


Рис. 2. Микроструктура композиционного порошка HfB_2 –30 об. % SiC , модифицированного 2 об. % $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, РЭМ: по данным детектора вторичных электронов (а, в, г), в режиме контраста по среднему атомному номеру (б).

значимо для наноразмерных частиц SiC . То, что тонкий слой диэлектрического $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ покрывает не только карбидокремниевые агломераты, но и поверхность частиц дигборида гафния, подтверждают данные съемки в режиме фазового контраста: снижение качества микрофотографии говорит об увеличении зарядки поверхности компо-

зиционных порошков в ходе РЭМ – рис. 2б. Отдельные частицы, которые можно было бы отнести к составу $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, найдены не были.

Еще бóльшая агломерация высокодисперсных частиц SiC наблюдается при введении 5 об. % $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ – рис. 3. При этом на микрофотографиях, полученных в режиме контраста по среднему

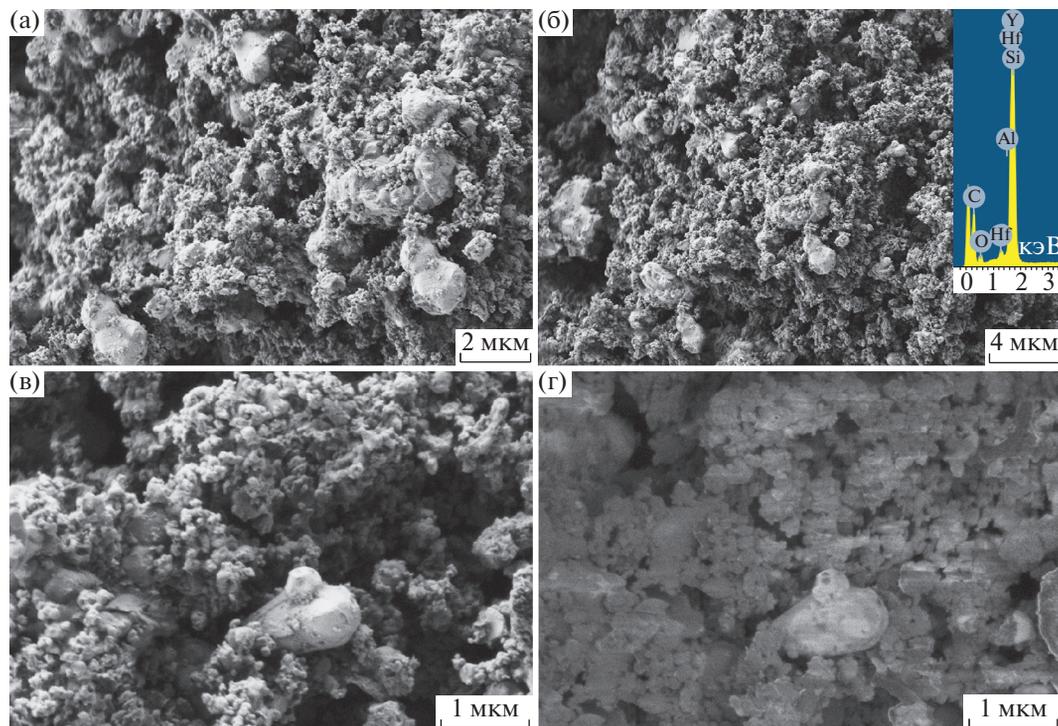


Рис. 3. Микроструктура композиционного порошка HfB_2 –30 об. % SiC , модифицированного 5 об. % $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, РЭМ: по данным детектора вторичных электронов (а–в), в режиме контраста по среднему атомному номеру (г).

атомному номеру (рис. 3г), определить отдельные частицы HfB_2 или SiC становится проблематично, вероятно, из-за того, что они полностью покрыты тонкой пленкой оксида алюминия-иттрия. При этом отдельные частицы $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ не наблюдались и в случае композиционного порошка (HfB_2 –30 об. % SiC)–5 об. % $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ с большим содержанием оксидного компонента.

Термическое поведение полученных композиционных порошков (HfB_2 –30 об. % SiC)– $x\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($x = 0, 2$ и 5 об. %) изучено с применением синхронного ДСК/ДТА/ТГА в токе воздуха в интервале температур 20–1200°C (рис. 4). Как видно, процессы окисления для всех составов происходят при температуре не ниже 600–650°C. На кривой ТГА для немодифицированного добавкой $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ порошка HfB_2 –30 об. % SiC можно выделить как минимум два этапа окисления. Первый при температурах 710–780°C, которому соответствует острый экзотермический эффект с максимумом при температуре 756°C, связан, очевидно, с поверхностным окислением HfB_2 . При этом происходит резкий рост массы образца за счет, прежде всего, конверсии HfB_2 в $\text{HfO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$. Более высокотемпературные экзо-эффекты с максимумами при температурах 829 и 1035°C можно отнести к более глубокому окислению диборида гафния, осложненному существованием на поверхности боросиликатного стекла. При по-

вышенных температурах (>1000°C) дополнительное снижение скорости прироста массы может быть вызвано как интенсификацией процесса окисления карбида кремния, в результате чего повышается содержание SiO_2 в расплавленном стекле на поверхности и, соответственно, его вязкость, так и более активным испарением с поверхности летучего оксида бора.

При введении в состав композиционных порошков оксидного компонента ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) наблюдается дополнительный экзотермический эффект, имеющий форму плеча при температурах 695–698°C, связанный с незначительной (0.5–0.8%) потерей массы и вызванный выгоранием остаточного углерода от Al, Y -содержащего ксерогеля. Присутствие такого количества углерода не оказывает значительного влияния на окислительную стойкость соответствующего керамического материала, полученного при горячем прессовании порошков (HfB_2 –30 об. % SiC)– $x\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, но позволяет гарантировать отсутствие примесей HfO_2 на поверхности зерен HfB_2 .

Модифицирование порошка HfB_2 –30 об. % SiC всего 2 об. % приводит к уширению и смещению в сторону больших температур максимума экзотермического эффекта, связанного с первичным окислением HfB_2 , на 23°C (с 756 до 779°C). При этом довольно сильно изменяется и форма кривой прироста массы (рис. 4б): скорость роста

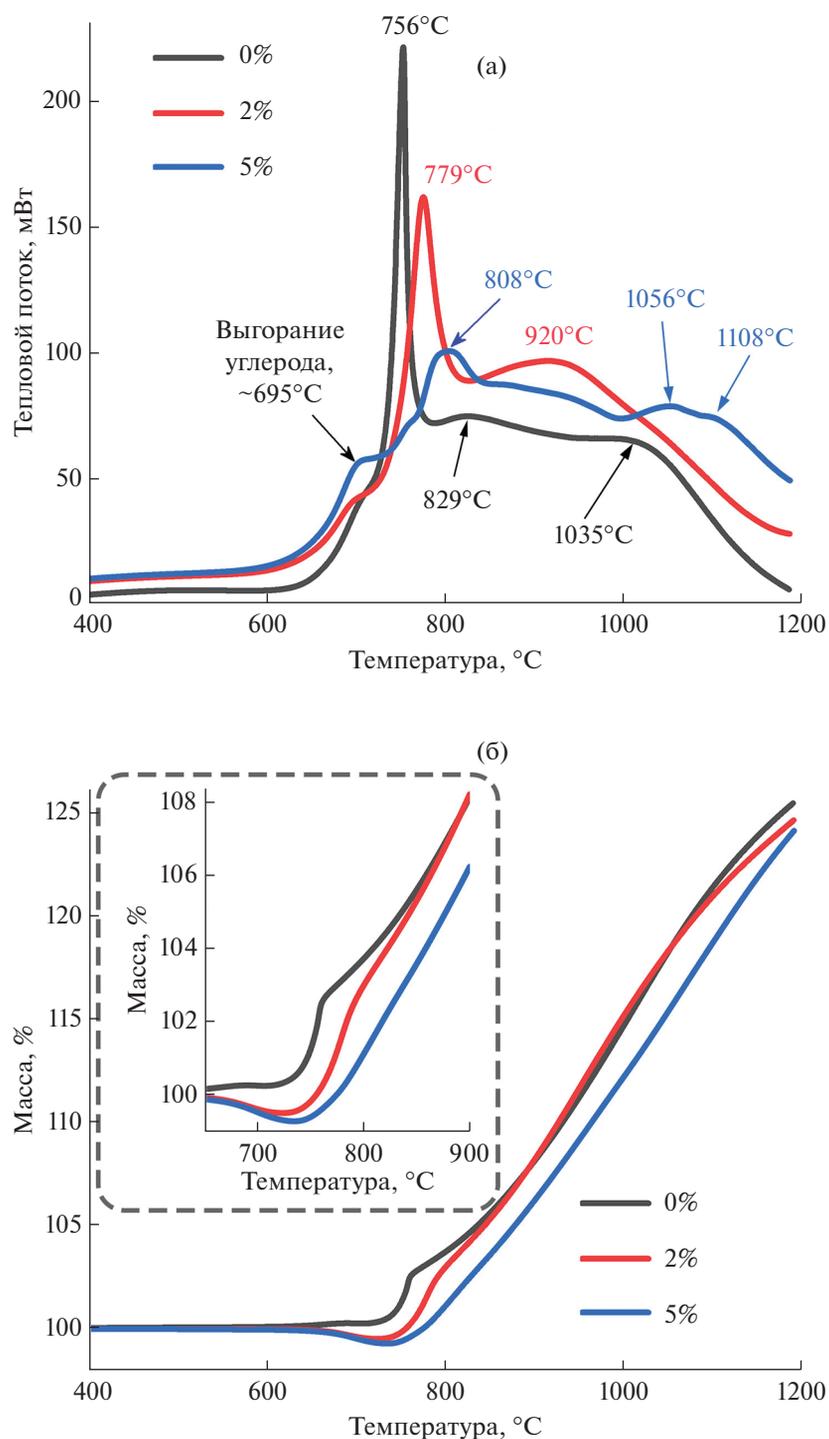


Рис. 4. Кривые ДСК (а) и ТГА (б) синтезированных композиционных порошков HfB_2 –30 об. % SiC (черные), а также модифицированных 2 (красные) и 5 об. % $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (синие).

массы в интервале температур 700–800°C уменьшается, что свидетельствует о присутствии на поверхности тонкого слоя аморфного $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, защищающего от взаимодействия с кислородом. В интервале температур ~850–1050°C скорость прироста массы за счет окисления для немодифи-

цированного порошка и для содержащего 2 об. % $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ практически совпадают. А при температурах более 1050–1100°C наблюдается незначительное снижение скорости окисления, вероятно, благодаря более активному окислению SiC и формированию защитного слоя Al_2O_3 – Y_2O_3 – SiO_2

с повышенным содержанием диоксида кремния. Общий прирост массы для данного образца составляет 25.1% (от минимума массы при 730°C), что почти совпадает с таковой для немодифицированного композиционного порошка.

Повышение содержания $Y_3Al_5O_{12}$ до 5 об. % приводит к еще большему смещению температуры начала окисления HfB_2 : положение максимума наиболее интенсивного теплового эффекта смещается на 52°C (с 756 до 808°C). При этом еще больше снижается интенсивность данного теплового эффекта, и происходит его уширение. Особенностью кривой изменения массы в данном случае является то, что скорость окисления практически не изменяется во всем температурном интервале 745–1200°C. Это может быть объяснено тем, что вся поверхность частиц HfB_2 покрыта сплошным слоем аморфного оксида $Y_3Al_5O_{12}$, а скорость процесса их окисления определяется процессом диффузии через поверхностный оксидный слой. При этом наблюдаются тепловые эффекты малой интенсивности при существенно больших температурах (1056 и 1108°C) по сравнению с порошком HfB_2 –30 об. % SiC. Необходимо отметить, что для состава (HfB_2 –30 об. % SiC)–5 об. % $Y_3Al_5O_{12}$ не наблюдается значимого снижения скорости окисления при температурах >1080°C, которое может быть вызвано испарением B_2O_3 . Общий прирост массы за счет окисления HfB_2 и SiC составил 24.8%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С применением золь-гель технологии синтезирован композиционный порошок состава HfB_2 –30 об. % SiC, высокодисперсный карбид кремния в котором распределен максимально равномерно между крупными (1–2 мкм) частицами диборида гафния. С целью повышения стойкости к окислению и оптимизации процесса последующей консолидации ультравысокотемпературных керамических материалов полученный порошок модифицирован малым (≤ 5 об. %) количеством $Y_3Al_5O_{12}$. Эта оксидная добавка, как следует из литературных данных [41, 57] и исследования процесса испарения иттрий-алюминиевого граната при температурах 2200–2500°C [60], может также способствовать стабилизации образующегося при окислении HfB_2 диоксида гафния в кубической или тетрагональной модификации, что должно положительно сказаться на адгезии окисленного слоя при охлаждении или повторном нагреве керамики.

Установлено, что при контролируемом гидролизе прекурсоров класса алкоксоацетилацетонатов алюминия и иттрия с последующим гелеобразованием и при прокаливании на воздухе при температуре 400°C получены композиционные

порошки состава (HfB_2 –30 об. % SiC)– $xY_3Al_5O_{12}$ ($x = 2$ и 5 об. %). Введенная рентгеноаморфная фаза $Y_3Al_5O_{12}$ распределилась в виде тонкой пленки на частицах диборида гафния и карбида кремния, приводя к дополнительной агломерации последнего. Формирование отдельных частиц состава $Y_3Al_5O_{12}$ не наблюдалось.

Изучение термического поведения полученных композиционных порошков в токе воздуха в интервале температур 20–1200°C показало, что модифицирование уже 2 об. % $Y_3Al_5O_{12}$ приводит к существенному снижению интенсивности низкотемпературного поверхностного окисления HfB_2 при 700–800°C: уменьшается скорость прироста массы, снижается интенсивность и наблюдается уширение соответствующего экзотермического эффекта. Помимо этого, происходит смещение максимума данного экзо-эффекта в сторону больших температур. Суммарный прирост массы за счет окисления незначительно меньше такового для немодифицированного порошка HfB_2 –30 об. % SiC.

Введение 5 об. % $Y_3Al_5O_{12}$ практически полностью нивелирует эффект начального поверхностного окисления HfB_2 : во всем интервале температур не наблюдается изменения скорости прироста массы. Кроме того, происходит дополнительное смещение температуры начала окисления и максимума теплового эффекта от 756 до 808°C при снижении его интенсивности. В целом введение 5 об. % $Y_3Al_5O_{12}$ более существенно повышает стойкость состава HfB_2 –30 об. % SiC к окислению, модифицирующий оксидный компонент распределен максимально равномерно.

Разработанная методика синтеза композиционного порошка (HfB_2 –30 об. % SiC)–5 об. % $Y_3Al_5O_{12}$ может быть рекомендована для использования при изготовлении ультравысокотемпературного керамического материала соответствующего состава.

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

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. *Zhang Z., Sha J., Zu Y. et al. // J. Adv. Ceram.* 2019. V. 8. P. 527. <https://doi.org/10.1007/s40145-019-0334-4>

3. *Ionescu E., Bernard S., Lucas R. et al.* // Adv. Eng. Mater. 2019. V. 21. Art. № 1900269. <https://doi.org/10.1002/adem.201900269>
4. *Zoli L., Vinci A., Galizia P. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. V. 40. P. 2597. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.12.004>
5. *Sharma A., Karunakar D.B.* // Mater. Res. Express. 2019. V. 6. Art. № 105072. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab3aca>
6. *Balak Z.* // Mater. Res. Express. 2019. V. 6. Art. № 095607. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab2e65>
7. *Fattahi M., Azizjan-Kalandaragh Y., Delbari S.A. et al.* // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 10172. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.01.008>
8. *Wang W., Wei C., Liu Z. et al.* // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 9347. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.192>
9. *Silvestroni L., Gilli N., Migliori A. et al.* // Composites, Part B. 2020. V. 183. Art. № 107618. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107618>
10. *Rubio V., Ramanujam P., Cousinet S. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2020. V. 103. P. 3788. <https://doi.org/10.1111/jace.17043>
11. *Rocha R.M. da, Sene F.F., Juliani M. de O., Davi C.O.* // J. Aerosp. Technol. Manage. 2019. V. 11. Art. № e2819. <https://doi.org/10.5028/jatm.v11.1049>
12. *Golla B.R., Mukhopadhyay A., Basu B., Thimmappa S.K.* // Prog. Mater. Sci. 2020. V. 111. Art. № 100651. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100651>
13. *Li F., Huang X., Liu J.-X., Zhang G.-J.* // J. Adv. Ceram. 2020. V. 9. P. 1. <https://doi.org/10.1007/s40145-019-0332-6>
14. *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>
15. *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>
16. *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>
17. *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>
18. *Scatteia L., Borrelli R., Cosentino G. et al.* // J. Spacecr. Rockets. 2006. V. 43. P. 1004. <https://doi.org/10.2514/1.21156>
19. *Niu J., Jin H., Meng S. et al.* // Ceram. Int. 2016. V. 42. P. 5562. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.12.031>
20. *Jin H., Meng S., Zhang X. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2016. V. 36. P. 1855. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.02.040>
21. *Qi F., Meng S.H., Wu P. et al.* // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2019. V. 531. Art. № 012087. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/531/1/012087>
22. *Jin X., Chen L., Dong L. et al.* // Adv. Appl. Ceram. 2020. V. 119. P. 15. <https://doi.org/10.1080/17436753.2019.1678854>
23. *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>
24. *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>
25. *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>
26. *Silvestroni L., Mungiguerra S., Sciti D. et al.* // Corros. Sci. 2019. V. 159. P. 108125. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108125>
27. *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>
28. *Bannykh D., Utkin A., Baklanova N.* // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2019. V. 84. Art. № 105023. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2019.105023>
29. *Yang Y., Li M., Xu L. et al.* // Corros. Sci. 2019. V. 157. P. 87. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.05.027>
30. *Ren Y., Qian Y., Xu J. et al.* // Ceram. Int. 2019. V. 45. P. 15366. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.030>
31. *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>
32. *Kubota Y., Arai Y., Yano M. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2019. V. 39. P. 2812. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.03.010>
33. *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>
34. *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>
35. *Zhou C., Qi Y., Cheng Y., Han W.* // J. Mater. Eng. Perform. 2019. V. 28. P. 512. <https://doi.org/10.1007/s11665-018-3807-7>
36. *Guérineau V., Julian-Jankowiak A., Vilmart G., Dorval N.* // Corros. Sci. 2019. V. 148. P. 31. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.11.032>
37. *Xu L., Yang Y., Wang S. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2019. V. 223. P. 53. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.10.044>
38. *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>
39. *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>
40. *He R., Zhang X., Hu P. et al.* // Compos. Part B. Eng. 2013. V. 54. P. 307. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.05.039>
41. *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>
42. *Yang X., Liu X., Wang L. et al.* // Ceram. Int. 2016. V. 42. P. 4011. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.11.070>

43. *Li S.B., Song J.G., Ru H.Y.* // Key Eng. Mater. 2014. V. 602–603. P. 403.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.602-603.403>
44. *Lee J.K., Lee S.P., Cho K.S. et al.* // J. Nucl. Mater. 2011. V. 417. P. 371.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.12.198>
45. *Guo W.-M., Vleugels J., Zhang G.-J. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2009. V. 29. P. 3063.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.04.021>
46. *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>
47. *Perevislov S.N., Lysenkov A.S., Titov D.D., Tomkovich M.V.* // Inorg. Mater. 2017. V. 53. P. 220.
<https://doi.org/10.1134/S0020168517020091>
48. *Lee M.H., Lee S.P., Hur K.D.* // Int. J. Mod. Phys. B. 2010. V. 24. P. 2916.
<https://doi.org/10.1142/S0217979210065854>
49. *Perevislov S.N., Lysenkov A.S., Titov D.D. et al.* // Glass Ceram. 2019. V. 75. P. 400.
<https://doi.org/10.1007/s10717-019-00094-6>
50. *Song J.-G., Zhang L.-M., Li J.-G.* // Mater. Manuf. Processes. 2008. V. 23. P. 834.
<https://doi.org/10.1080/10426910802384821>
51. *Huang A., Zhu S., Liu L. et al.* // J. Chin. Ceramic Soc. 2017. V. 45. P. 923.
<https://doi.org/10.14062/j.issn.0454-5648.2017.07.05>
52. *Ciudad E., Sánchez-González E., Borrero-López O. et al.* // Scr. Mater. 2013. V. 69. P. 598.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2013.07.007>
53. *Neher R., Herrmann M., Brandt K. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2011. V. 31. P. 175.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.09.002>
54. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Simonenko T.L. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2019. V. 235. Art. № 121734.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.121734>
55. *Borrero-López O., Ortiz A.L., Guiberteau F., Padture N.P.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2007. V. 27. P. 2521.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.09.012>
56. *Shimoda K., Kondo S., Hinoki T., Kohyama A.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2010. V. 30. P. 2643.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.04.035>
57. *Winder S.L., Ruggles-Wrenn M.B., Parthasarathy T. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2015. V. 35. P. 2437.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.03.022>
58. *Guéineau V., Vilmart G., Dorval N., Julian-Jankowiak A.* // Corros. Sci. 2020. V. 163. Art. № 108278.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108278>
59. *Tan W., Petorak C.A., Trice R.W.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2014. V. 34. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.07.016>
60. *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>
61. *Krishnarao R.V., Alam M.Z., Das D.K.* // Corros. Sci. 2018. V. 141. P. 72.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.07.002>
62. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. P. 1483.
<https://doi.org/10.1134/S0036023616120172>
63. *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>
64. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. V. 40. P. 1093.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.11.023>
65. *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>
66. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. V. 57. P. 1521.
<https://doi.org/10.1134/S0036023612120194>
67. *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>