

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.05: 546.02: 544.016.2:54.052

РЕАКЦИОННОЕ ИСКРОВОЕ ПЛАЗМЕННОЕ СПЕКАНИЕ SiC И SiC-HfB<sub>2</sub> КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ

© 2021 г. Н. П. Шапкин<sup>a, \*</sup>, Е. К. Папынов<sup>a, b</sup>, О. О. Шичалин<sup>a, b</sup>, И. Ю. Буравлев<sup>a, b</sup>,  
Е. П. Симоненко<sup>c</sup>, Н. П. Симоненко<sup>c</sup>, А. П. Завъялов<sup>d</sup>, А. А. Белов<sup>a, b</sup>,  
А. С. Портнягин<sup>a, b</sup>, А. В. Герасименко<sup>b</sup>, А. Н. Драньков<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup>Дальневосточный федеральный университет, ул. Суханова, 8, Владивосток, 690090 Россия

<sup>b</sup>Институт химии ДВО РАН, пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

<sup>c</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119071 Россия

<sup>d</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 Россия

\*e-mail: papunov@mail.ru

Поступила в редакцию 25.11.2020 г.

После доработки 03.12.2020 г.

Принята к публикации 08.12.2020 г.

Представлен оригинальный способ получения керамического материала на основе карбида кремния (SiC) и его композитной формы с добавкой диборида гафния (SiC-HfB<sub>2</sub>) из органического сырья природного происхождения. Оригинальность способа заключается в реакционном искровом плазменном спекании порошковой шихты на основе продукта термоокислительной обработки рисовой шелухи (РШ). Формирование керамического изделия на основе SiC обеспечивается за счет реакции *in situ* взаимодействия в системе SiO<sub>2</sub>-C, составляющей основу РШ, которое инициируется искровым плазменным разогревом. Отражены основные результаты исследования фазового образования и структурного формирования керамики, полученные с применением методов рентгенофазового анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния и растровой электронной микроскопии, а также представлены физико-механические свойства керамических материалов. Показано влияние пропорции компонентов SiC : HfB<sub>2</sub> на плотность, твердость и однородность в микроструктурной организации керамического композита SiC-HfB<sub>2</sub>. Нетрадиционный способ представляет очевидную перспективу эффективного и рентабельного подхода в получении качественной керамики SiC и ее высокотемпературных композитов SiC-HfB<sub>2</sub> широкого практического назначения.

**Ключевые слова:** керамика, композиты, карбид кремния, диборид гафния, рисовая шелуха, реакционное спекание

DOI: 10.31857/S0044457X21050160

ВВЕДЕНИЕ

Керамика на основе карбида кремния (SiC) чрезвычайно важна в промышленности благодаря уникальному сочетанию таких превосходных свойств, как механическая прочность, химическая устойчивость, теплопроводность, низкий коэффициент теплового расширения и стойкость к тепловому удару. Пористая керамика SiC является перспективной для высокотемпературных конструкционных материалов, акустических и тепловых изоляторов, каталитических подложек, абразивного и режущего инструмента и др. [1–3]. Высоко востребованными являются сорбционные фильтры, разделительные мембраны, сажевые фильтры с сотовыми структурами, фильтры горячего газа и расплавленного металла, которые обеспечивают разделительные процессы в технологиях очистки газов, расплавов и жидкостей от

различных примесей [1, 4, 5]. Композитные формы карбидокремниевой керамики в составе с боридами, карбидами, нитридами и оксидами высокотемпературных металлов, как, например, гафний (Hf), относятся к классу сверхвысокотемпературной керамики (УНТС), которая чрезвычайно востребована авиационной промышленностью из-за способности выдерживать аэродинамический нагрев на воздухе до температур  $\geq 2000$ – $2500^\circ\text{C}$  ввиду термической устойчивости к окислению (в том числе воздействию атомарного кислорода), высокой теплопроводности и механической прочности и др. [6–9]. Данные композиты также очень востребованы в ядерной энергетике, включая область термоядерного синтеза, где они составляют конструкционную основу химически инертных реакторных материалов и новых форм безопасных матриц для иммобилизации высокоэнергетических радионуклидов с высокой устойчиво-

стью к нейтронному облучению и радиационному воздействию, в том числе в условиях высоких температур [10–12].

Производство SiC керамики и композитов на ее основе привлекает внимание исследователей из-за сложностей реализации традиционных технологий, обусловленных жесткими температурными и временными режимами процессов [1, 5]. Наряду с этим ученые активно исследуют и предлагают новые современные технологические решения с высоким прикладным потенциалом. Так, например, активно изучаются возможности технологии искрового плазменного спекания (ИПС) [13–19] для получения высококачественных SiC керамики и ее сложных композитов спеканием электроимпульсным током под давлением, что продемонстрировано коллективом ученых из ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН [20–24]. Кроме того, обращают на себя внимание существующие модификации ИПС-процесса, к которым относится реакционное искровое плазменное спекание (Р-ИПС), реализуемое посредством химического взаимодействия компонентов спекаемой смеси с образованием соединений, отличных от исходных компонентов [25–32]. Этот способ был успешно применен ранее для синтеза SiC керамики [33] и зарекомендовал себя как перспективный с очевидными технологическими преимуществами перед традиционным спеканием. Особенностью данного способа являлось использование синтетического аморфного продукта системы SiO<sub>2</sub>-C, что позволило значительно снизить температуру спекания, стабилизировать рост зерна и сформировать пористый керамический каркас на основе SiC [33].

В настоящем исследовании предлагается расширить возможности указанного Р-ИПС способа получения SiC керамики за счет использования в качестве сырья природного продукта сельскохозяйственного производства — рисовой шелухи (РШ). Целесообразность использования РШ для синтеза SiC представлена в ряде исследований [34, 35], однако информация о получении чистой SiC керамики из РШ в литературе представлена ограниченно [36]. Это связано со сложностью достижения требуемой степени химического взаимодействия основных компонентов РШ для образования SiC при использовании традиционных методов получения керамических материалов. Сведения о применении для этой цели способа Р-ИПС в литературе полностью отсутствуют. В связи с этим целью настоящего исследования являлось изучение возможности реакционного плазменного спекания по реакции *in situ* взаимодействия компонентов аморфной системы SiO<sub>2</sub>-C, нарабатываемой из рисовой шелухи, в том числе с добавкой тугоплавкого соединения диборида гаф-

ния (HfB<sub>2</sub>). Результаты исследования носят фундаментальный характер и расширяют научные знания в области изучения современных способов эффективного синтеза керамики с использованием природного возобновляемого сырья.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Методика синтеза.** Получение SiC керамики проводили на основе рисовой шелухи, предварительно очищенной и обожженной при температуре 300°C в атмосфере воздуха в течение 1 ч в муфельной печи Nabertherm GmbH (Германия). Р-ИПС процесс осуществляли на установке Labox-625 Sinter Land Inc. LTD (Япония) по следующей схеме. Исходную шихту помещали в графитовую пресс-форму (внешний диаметр 30 мм, внутренний диаметр 15.5 мм, высота 30 мм), предварительно подпрессовывали 20.4 МПа, затем заготовку устанавливали в камеру спекания, вакуумировали (10<sup>-5</sup> атм), разогревали до температуры 1700, 1750 и 1800°C со средней скоростью 100 град/мин, выдерживали при максимальной температуре 5 мин под постоянным давлением прессования 24.5 МПа, затем охлаждали до комнатной температуры в течение 30 мин. Полученные образцы имели цилиндрическую форму высотой 3 мм и диаметром 15.3 мм.

Для получения композитной керамики на основе SiC-HfB<sub>2</sub> в исходную шихту добавляли порошок HfB<sub>2</sub> в количестве 20 и 40 мас. % путем механохимического перемешивания на планетарной мельнице Pulverisette 5 Fritch (Германия) при 800 об/мин в течение 10 мин в один цикл. Р-ИПС консолидацию композитного порошка проводили аналогично методике, описанной выше, при температуре 1800°C со средней скоростью разогрева 100 град/мин, выдержкой при максимальной температуре 5 мин под постоянным давлением прессования 24.5 МПа и охлаждением до комнатной температуры в течение 30 мин.

**Методы исследования.** Гранулометрический состав определяли на анализаторе частиц Morphology G3-ID Malvern Instruments Ltd. (Великобритания). Определение химического состава исходной шихты и полученной керамики проводили методом мокрого сожжения и золенин. Идентификацию фазового состава образцов осуществляли методом рентгенофазового анализа (РФА) на многоцелевом рентгеновском дифрактометре D8 Advance Bruker (Германия). Для расшифровки результатов РФА использовали базу данных Powder Diffraction FileTM (Soorya N Kabekkodu, 2007): № 01-073-1665 — Moissanite-3C, syn-SiC — Cubic —  $a = 4.34900 \text{ \AA}$ ; № 00-039-1425 — Cristobalite, syn-SiO<sub>2</sub> — Tetragonal —  $a = b = 4.9320$ ,  $c = 6.92360 \text{ \AA}$ ; № 00-041-1487 — Graphite-2H,C — Hexagonal —  $a = b = 2.47040$ ,  $c = 6.72040 \text{ \AA}$ ; № 01-

075-1049 – Hafnium Boron – HfB<sub>2</sub> – Hexagonal –  $a = b = 3.14000$ ,  $c = 3.47000$  Å. Структурный анализ керамики проводили на оптическом микроскопе со спектрометром комбинационного рассеяния (КР) Morphologi G3SE-ID Malvern (Великобритания), растровую электронную микроскопию (РЭМ) – на приборе CrossBeam 1540 XB Carl Zeiss (Германия) с приставкой для энергодисперсионного спектрального (ЭДС) анализа Bruker (Германия).

Механическую прочность образцов цилиндрической формы определяли на разрывной машине Autograph AG-X plus 100 Shimadzu (Япония). Микротвердость (HV) по Виккерсу определяли при нагрузке 0.2 N на микротвердомере НМV-G-FA-D Shimadzu (Япония). Удельную плотность ( $\rho_{уд}$ ) керамики измеряли гидростатическим взвешиванием на весах Adventurer TM OHAUS Corporation (США) в среде CCl<sub>4</sub>.

Относительную плотность ( $\rho_{отн}$ ) керамических образцов рассчитывали по отношению к теоретической плотности ( $\rho_{теор}$ ) по формуле:

$$\rho_{отн} (\%) = (\rho_{уд} / \rho_{теор}) \times 100\%.$$

Расчет относительной плотности от теоретической образцов керамики композитного состава проводили по формуле ( $\rho_{отн}$ ):

$$\rho_{отн} (\%) = 100 / \left( \frac{\omega_1}{\rho_1} + \frac{\omega_2}{\rho_2} \right),$$

где  $\omega$  и  $\rho$  – массовая доля и теоретическая плотность компонента соответственно.

Для расчета пористости образцов использовали формулу:

$$\text{Пористость} (\%) = 100 - \rho_{отн}.$$

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

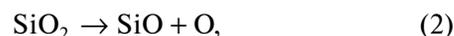
В качестве исходного сырья для получения керамических образцов на основе SiC использовали продукт термоокислительного прокаливания РШ в виде аморфной смеси SiO<sub>2</sub>-C, в том числе с добавкой HfB<sub>2</sub>. По данным гранулометрического анализа, исходный порошок SiO<sub>2</sub>-C характеризуется широким фракционным составом частиц крупного размера от 1 до 500 мкм (рис. 1а), которые имеют макропористую структуру (рис. 1а\*). Товарный порошок HfB<sub>2</sub> отличается более узким распределением частиц по размеру (1–10 мкм) с незначительной частью наноразмерной фракции до 0.2 мкм (рис. 1б). Средний размер частиц составляет 3 мкм, они не имеют четкой формы и формируются в агломераты (рис. 1б\*). На гистограммах распределения смесей порошков SiO<sub>2</sub>-C и HfB<sub>2</sub>, приготовленных механическим перемешиванием, видно, что размер частиц представлен диапазонами 1–20 и 20–105 мкм (рис. 1в, 1г), ко-

торые соответствуют двум исходным порошкам, что подтверждается снимками РЭМ (рис. 1в\*, 1г\*). Очевидно, что исходный порошок SiO<sub>2</sub>-C подвергается измельчению при перемешивании в мельнице, и в результате размер его частиц уменьшается в меньшую сторону.

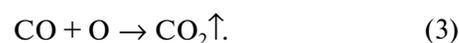
Химический анализ шихты, полученной после отжига РШ в атмосфере воздуха, выявил содержание кремния – 27.2 мас. %, углерода – 42.97 мас. %; согласно расчету, остальную часть составляет кислород – 29.83 мас. %. На основании этого молярное соотношение компонентов в шихте равно 0.519Si : O : 1.919C, что соответствует существованию основной массы оксида кремния в форме кремнезема SiO<sub>2</sub>, на 3.74% дефицитного по кислороду. Химический анализ образца керамики, полученной на основе данной шихты, выявил молярное соотношение кремния и углерода Si : 0.718C, что соответствует системе карбида кремния SiC с избытком углерода 0.718C. Данная концентрация компонентов шихты позволяет предположить следующую реакцию синтеза SiC в качестве основной:



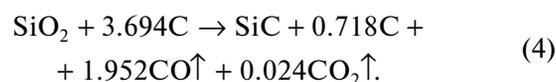
Очевидно, что динамика протекания процессов химического взаимодействия в данной системе является сложной, что может приводить к избытку углерода в конечных продуктах даже при относительно равновесных условиях протекания настоящей взаимодействия [37]. В частности, при высоких температурах может наблюдаться разложение кремнезема по реакции:



где молекулярный кислород может успешно вступить в реакцию:

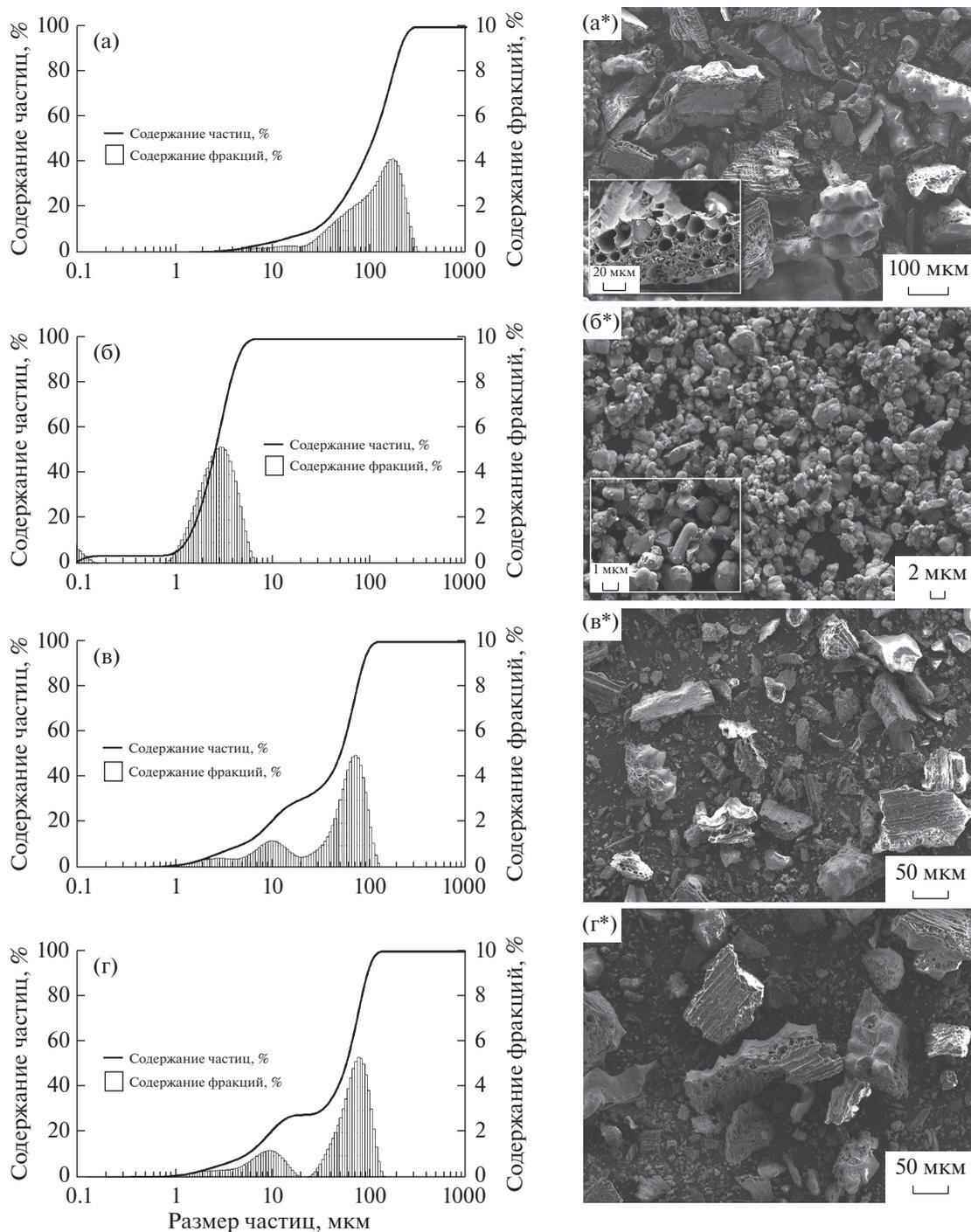


Из экспериментальных соотношений компонентов до и после спекания предположили, что реакция протекает следующим образом:



В этом случае очевиден избыток углерода по сравнению с уравнением (1), что вполне согласуется с данными [37].

По данным РФА (рис. 2а) установлено, что в составе исходной шихты на основе РШ присутствует только кремнезем, а углерод находится в рентгеноаморфном состоянии. В полученных керамических образцах после Р-ИПС процесса в диапазоне температур 1700–1800°C идентифицирована фаза SiC (рис. 2а), что однозначно указывает на инициацию и протекание реакции *in situ* взаимодействия по общему уравнению (1), а на-

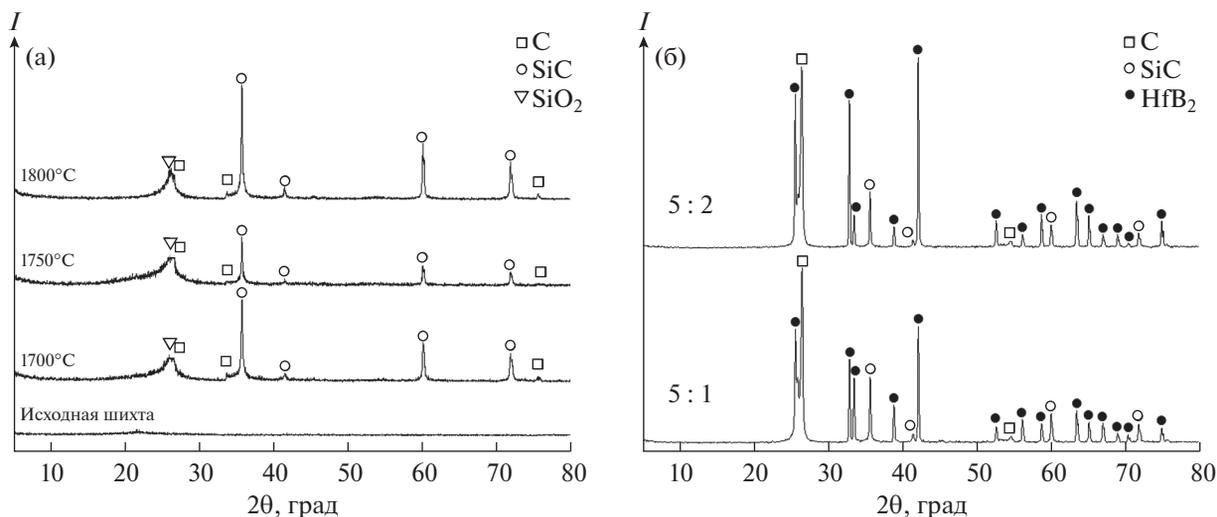


**Рис. 1.** Гранулометрический состав и РЭМ-изображения исходных порошков и их смесей: РШ после отжига (смесь  $\text{SiO}_2\text{-C}$ ) (а, а\*);  $\text{HfB}_2$  (б, б\*); смесь РШ с  $\text{HfB}_2$  в соотношении 5 : 1 (в, в\*); смесь РШ с  $\text{HfB}_2$  в соотношении 5 : 2 (г, г\*).

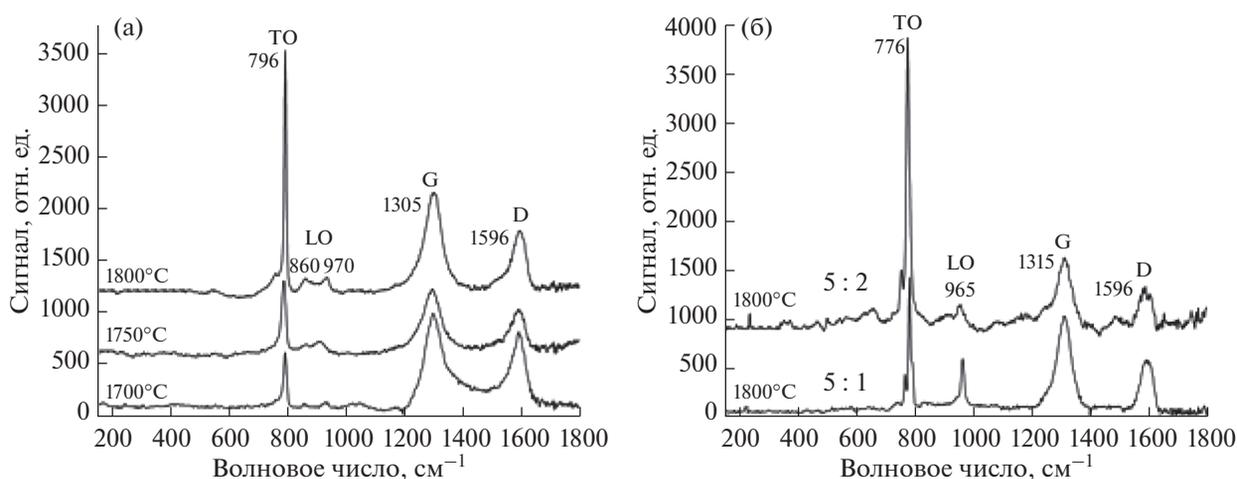
личие отдельной фазы избыточного графита (С) подтверждает целесообразность реакции (4).

При Р-ИПС консолидации композитной смеси порошков реакционное *in situ* взаимодействие с образованием фазы  $\text{SiC}$  протекает аналогично описанному выше уравнению (1), при этом в составе керамики присутствует фаза  $\text{HfB}_2$  (рис. 2б).

Согласно данным спектроскопии КР керамических образцов  $\text{SiC}$  (рис. 3а), линии в области  $790$ ,  $860$  и  $970\text{ см}^{-1}$  соответствуют  $\text{TO-}$  и  $\text{LO-}$  модам колебаний кристалла  $\text{SiC}$ . Полосы при  $1305$  и  $1596\text{ см}^{-1}$  отвечают  $\text{G-}$  и  $\text{D-}$  полосам углерода, образованного при отжиге исходной рисовой шелухи. Высокая интенсивность  $\text{G-}$  полосы соответ-



**Рис. 2.** Дифрактограммы образцов исходного порошка и керамики на его основе, полученных Р-ИПС: а – керамика SiC, полученная при различной температуре; б – образцы керамики SiC-HfB<sub>2</sub>, полученные при 1800°C при разном соотношении компонентов SiO<sub>2</sub>-C: HfB<sub>2</sub> = 5 : 1 и 5 : 2.



**Рис. 3.** Спектры КР образцов керамики, полученных Р-ИПС: а – керамика SiC, полученная при различной температуре; б – керамика SiC-HfB<sub>2</sub>, полученная при 1800°C и соотношении исходных компонентов SiO<sub>2</sub>-C: HfB<sub>2</sub> = 5 : 1; 5 : 2.

ствуует высокой дефектности углеродной фазы. С увеличением температуры спекания интенсивность полос SiC возрастает, в то время как интенсивность полос углерода убывает, свидетельствуя об увеличении степени прохождения твердофазной реакции между оксидом кремния и сажей из рисовой шелухи.

В спектрах КР образцов композитной керамики SiC-HfB<sub>2</sub> выявлены только полосы SiC и углерода (рис. 3б), так как колебания решетки HfB<sub>2</sub> в рамановском спектре не активны.

Морфология поверхности также указывает на неоднородность состава полученных образцов керамики (рис. 4). На микрофотографии поверхности керамики отчетливо видны области рас-

пределения SiC (светлые) и избыточного углерода (темные), что также подтверждают данные КР-спектроскопии (врезка на рис. 4).

Результаты микроскопических исследований морфологии поверхности скола образца керамики указывают на то, что области SiC в ее объеме имеют зернистую структуру (рис. 5г). Плотнупакованная структура сформирована зернами размером около 1 мкм. Непрореагировавший углерод сформирован отдельными (иногда пористыми) агломератами (рис. 5б) размером ~50 мкм. На границе контакта свободного углерода и зерен SiC структура керамики более рыхлая, что указывает на низкую степень консолидации керамики в этой области (рис. 5в).

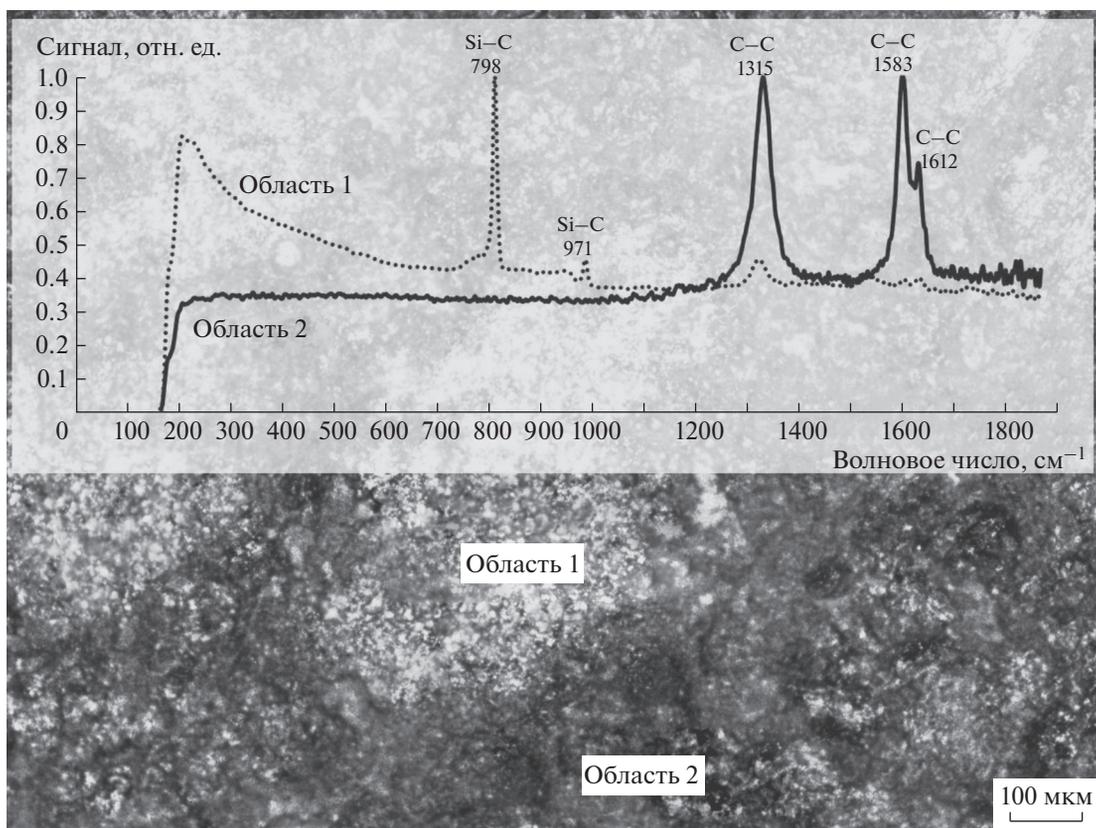


Рис. 4. Микрофотография поверхности керамики SiC, полученной Р-ИПС, и спектр КР темной и светлой областей на ее поверхности.

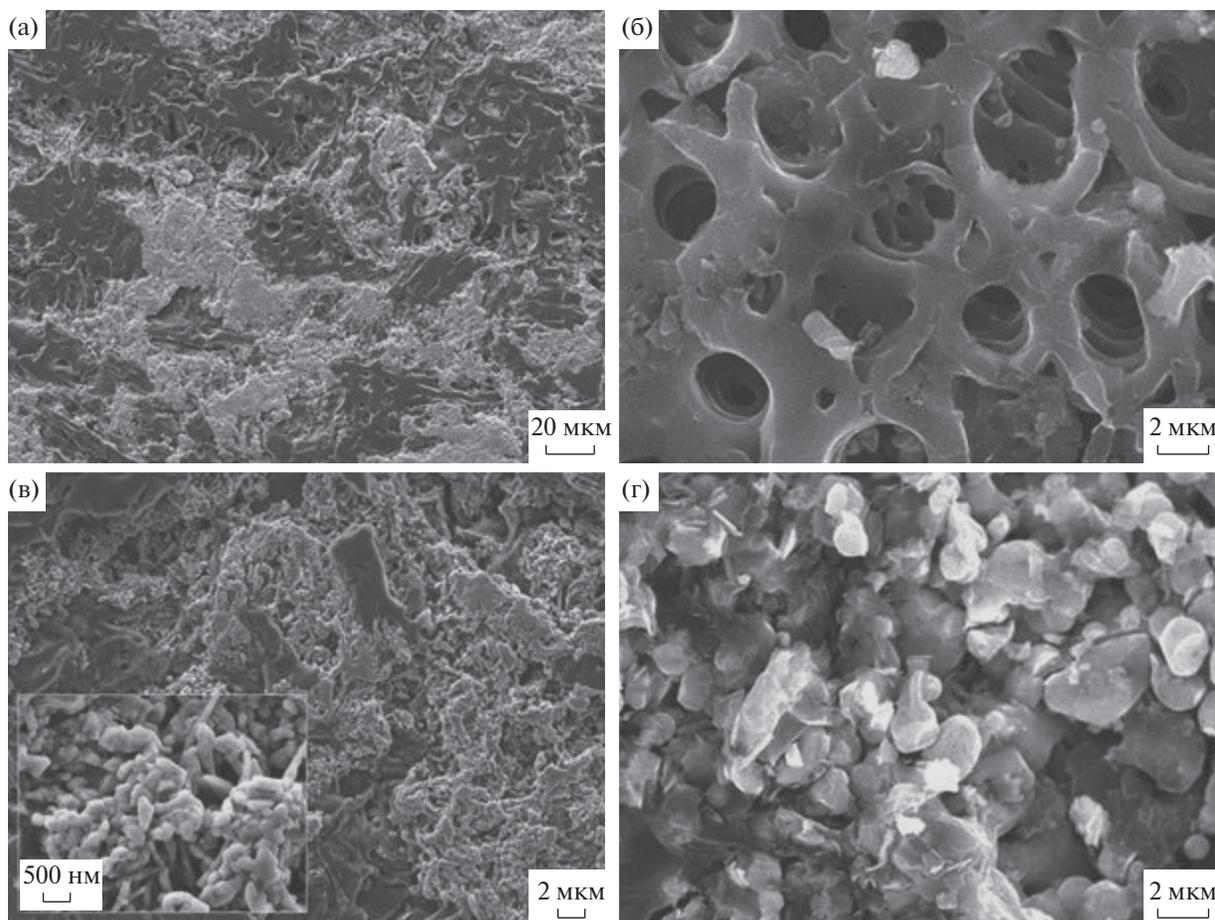
По данным РЭМ, структура композитных образцов SiC-HfV<sub>2</sub> более пористая (рис. 6) и присутствуют крупные области неагломерированных частиц, что обусловлено сложностью спекания порошка в присутствии высокотемпературной добавки HfV<sub>2</sub>. Размер зерна составляет 1–5 мкм. Отмечено наличие нескольких фаз в объеме керамики. Распределение HfV<sub>2</sub> в составе образцов относительно равномерное, по данным ЭДС по отношению к Hf, количество которого возрастает при увеличении содержания добавки в составе образца (рис. 7).

Установлено, что физико-механические характеристики образцов керамики изменяются прямо пропорционально температуре Р-ИПС и повышаются с ее ростом (табл. 1). Максимальная величина предела прочности высокотемпературного образца SiC при сжатии составила 395 МПа при относительной плотности 97.4%. Относительно высокие характеристики свидетельствуют о формировании в образце цельного каркаса карбида кремния и существовании углерода именно в форме включений в общий объем, а также с учетом высокотемпературной добавки HfV<sub>2</sub>, которая обеспечивает повышение плотности и механической прочности образцов.

Согласно данным элементного анализа керамики SiC, представленным выше, молярное соотношение C : SiC в образце равно 0.718, массовая концентрация SiC составляет 82.3%. Учитывая теоретическую плотность SiC (3.217 г/см<sup>3</sup>) и плотность графита (1.5 г/см<sup>3</sup>), можно рассчитать плотность керамического композита SiC, которая равна 2.8328 г/см<sup>3</sup>. Это значение теоретической плотности учитывали при расчете относительной плотности полученных образцов SiC (табл. 1) по формуле (1). Относительную плотность керамических композитов SiC-HfV<sub>2</sub> рассчитывали по формуле (2) с учетом величины теоретической плотности HfV<sub>2</sub>, равной 10.5 г/см<sup>3</sup>.

Расчетное значение пористости образцов керамики, полученное по формуле (3), не превышает 10.3% для SiC и 12.3% для композита SiC-HfV<sub>2</sub> (табл. 1), которое в основном приходится на непрореагировавший углерод, представленный в виде пористых агломератов, как было выявлено на РЭМ-снимках (рис. 5).

Добавка HfV<sub>2</sub> в состав спекаемой смеси РШ приводит к увеличению твердости синтезируемого материала в 4–5 раз (табл. 1, рис. 8). Изменение пропорции компонентов смеси в сторону увели-



**Рис. 5.** РЭМ-изображения поверхности образца керамики SiC, полученного Р-ИПС при температуре 1800°C: а – поверхность поперечного среза; б – область углерода; в – область контакта зерна SiC с углеродом; г – область сформированного SiC.

чения концентрации HfB<sub>2</sub> способствует повышению твердости образца. Это обусловлено повышением однородности в микроструктурной организации керамики SiC-HfB<sub>2</sub>, о чем свидетельствует снижение дисперсии в значениях микротвердости, представленной на диаграмме размаха (рис. 8, образцы 4 и 5), а также повышение плотности (табл. 1), в том числе подтвержденное РЭМ-изображениями (рис. 6в, 6г).

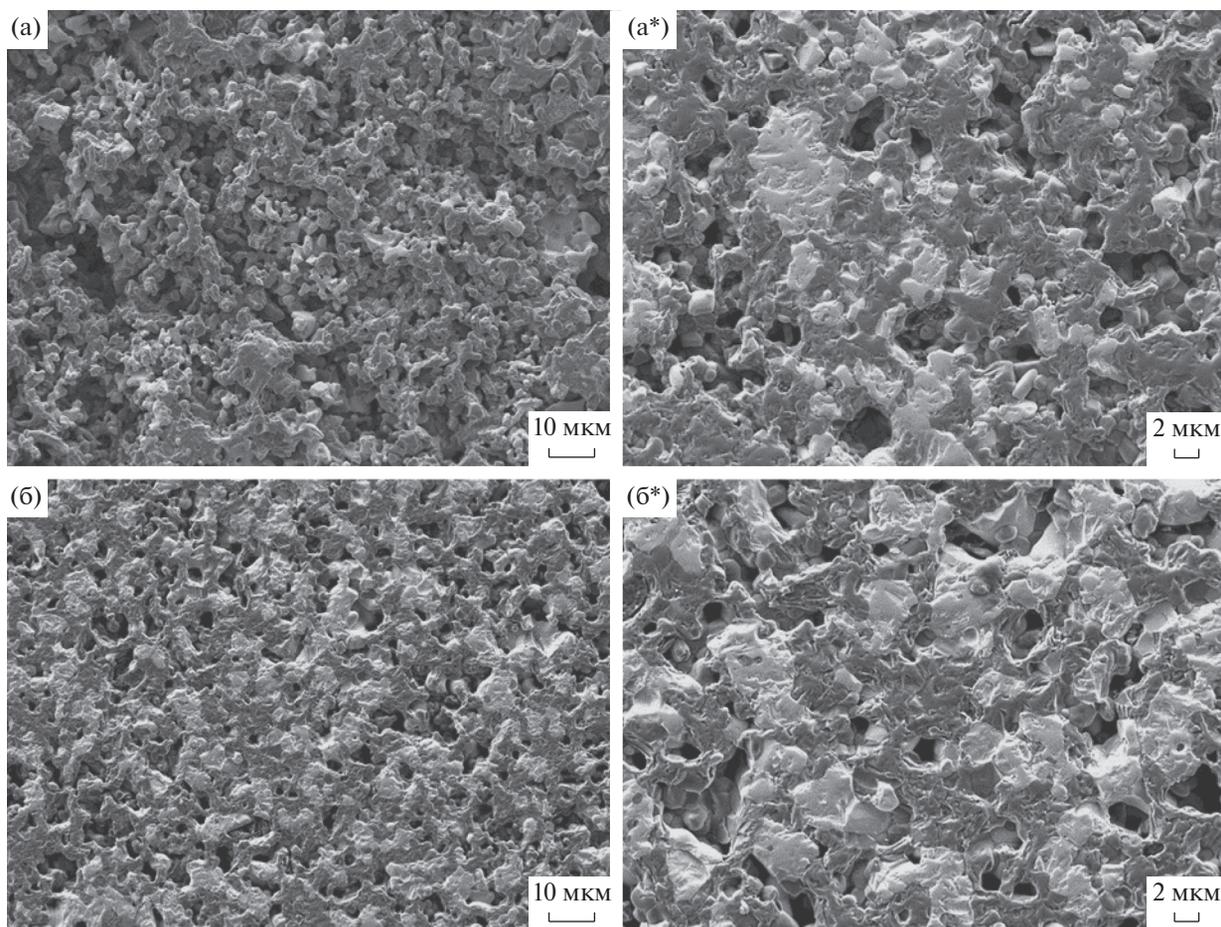
## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам исследования впервые реализован способ получения керамики SiC и композитов SiC-HfB<sub>2</sub> путем реакционного искрового плазменного спекания на основе возобновляемого природного сырья – рисовой шелухи. С помощью РФА и КР-спектроскопии изучен процесс образования кристаллической фазы SiC в условиях искрового плазменного разогрева по реакции

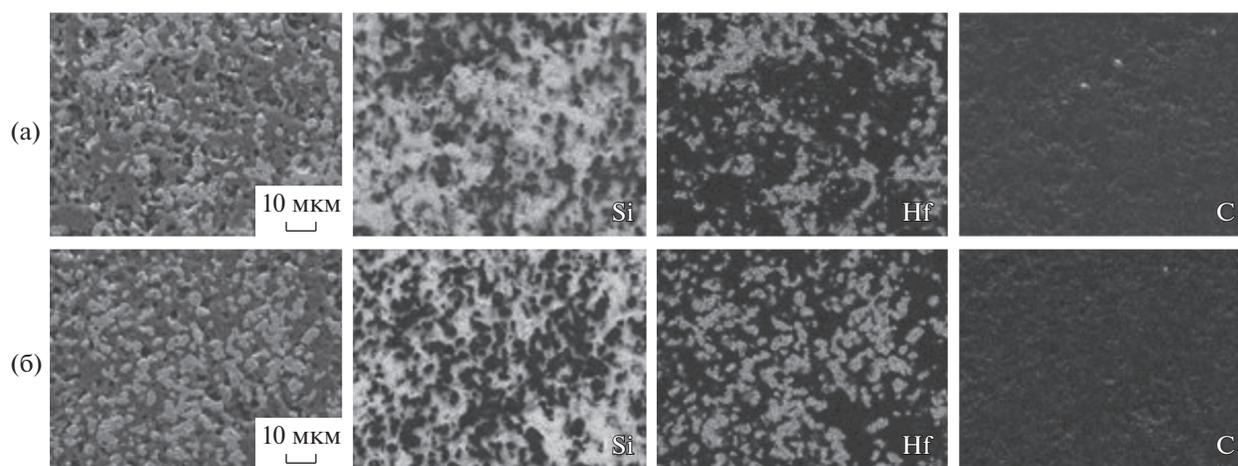
**Таблица 1.** Физико-механические характеристики образцов керамики, полученных способом Р-ИПС

№	Наименование образца	$t_{\text{Р-ИПС}}, ^\circ\text{C}$	$\rho_{\text{уд}}, \text{г/см}^3$	$\rho_{\text{отн}}, \%$	$\sigma_{\text{сж}}, \text{МПа}$	HV	Пористость, %
1	SiC-1700	1700	2.54	89.6	306	41	10.3
2	SiC-1750	1750	2.61	92.1	335	47	7.9
3	SiC-1800	1800	2.76	97.4	395	54	2.6
4	SiC-HfB <sub>2</sub> (5 : 1)	1800	3.15	94.9	469	145	5.1
5	SiC-HfB <sub>2</sub> (5 : 2)	1800	3.51	87.7	528	171	12.3

Примечание.  $\rho_{\text{уд}}$  – удельная плотность;  $\rho_{\text{отн}}$  – относительная плотность, рассчитанная относительно теоретической плотности по формулам (1) и (2);  $\sigma_{\text{сж}}$  – прочность при сжатии; HV – микротвердость.



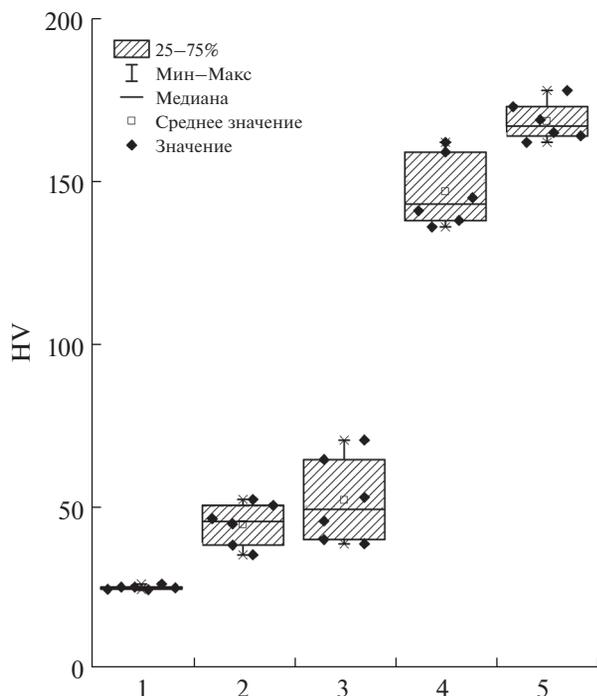
**Рис. 6.** РЭМ-изображения поверхности образцов композитной керамики SiC-HfB<sub>2</sub>, полученной Р-ИПС при 1800°C и различном соотношении исходных компонентов: SiO<sub>2</sub>-C : HfB<sub>2</sub> = 5 : 1 (а, а\*); 5 : 2 (б, б\*).



**Рис. 7.** ЭДС-анализ распределения элементов по поверхности образцов SiC-HfB<sub>2</sub> композитной керамики, полученной Р-ИПС при 1800°C и различном соотношении исходных компонентов: SiO<sub>2</sub>-C : HfB<sub>2</sub> = 5 : 1 (а); 5 : 2 (б).

*in situ* взаимодействия компонентов системы SiO<sub>2</sub>-C, нарабатываемой из РШ термоокислительной обработкой. Выявлено, что глубина химиче-

ской реакции образования фазы SiC зависит от количества свободного углерода в системе SiO<sub>2</sub>-C. В ходе микроскопических исследований установле-



**Рис. 8.** Дисперсия значений микротвердости керамических образцов, полученных Р-ИПС при различных температурах: 1 – 1700°C; 2 – 1750°C; 3 – 1800°C; 4 – SiO<sub>2</sub>-C : HfB<sub>2</sub> = 5 : 1; 5 – SiO<sub>2</sub>-C : HfB<sub>2</sub> = 5 : 2.

но, что неоднородность структуры керамики обусловлена избытком непрореагировавшего углерода, который формирует крупные пористые агломераты размером ~50 мкм в объеме организованных кристаллитов SiC со средним размером 1 мкм. Установлено, что SiC керамика, полученная при температуре 1800°C, имеет относительную плотность 97.4% и предел прочности при сжатии 395 МПа. Показано, что представленный способ обеспечивает формирование композитной керамики SiC-HfB<sub>2</sub> с более высокими показателями плотности и механической прочности в пределах 87.7–94.9% и 528 МПа соответственно по сравнению с некомпозитными образцами (в зависимости от содержания добавки). Выявлено, что изменение пропорции компонентов в составе стартовой смеси в сторону увеличения HfB<sub>2</sub> приводит к увеличению твердости композитной керамики SiC-HfB<sub>2</sub> за счет повышения однородности в микроструктурной организации синтезируемого материала. Результаты подтверждают высокую перспективу эффективного и рентабельного получения керамических форм SiC, в том числе композитов на его основе, оригинальным способом Р-ИПС и указывают на необходимость дальнейшего широкого фундаментального исследования.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема № 00657-2020-0006).

Рентгенофазовый анализ образцов проведен в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН (тема № 0205-2021-0001).

В исследовании использовано оборудование междисциплинарного ЦКП в области нанотехнологий и новых функциональных материалов (ДВФУ, Россия, Владивосток).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Eom J.-H., Kim Y.-W., Raju S. // Integr. Med. Res. 2013. V. 1. № 3. P. 220. <https://doi.org/10.1016/j.jascr.2013.07.003>
2. Simonenko E.P., Derbenev A.V., Simonenko N.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 7. <https://doi.org/10.1134/S0036023617070221>
3. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Zharkov M.A. et al. // J. Mater. Sci. 2014. V. 50. № 2. P. 733. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8633-1>
4. Das D., Nijhuma K., Gabriel A.M. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. V. 40. № 5. P. 2163. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.01.034>
5. Shcherban N.D. // J. Ind. Eng. Chem. 2017. V. 50. № 2016. P. 15. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.02.002>
6. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Sevastyanov V.G. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 14. P. 1772. <https://doi.org/10.1134/S003602361814005X>
7. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Sevastyanov V.G. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 14. P. 1697. <https://doi.org/10.1134/S0036023619140079>
8. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 13. P. 1681. <https://doi.org/10.1134/S0036023619130084>
9. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 4. P. 606. <https://doi.org/10.1134/S0036023620040191>
10. Koyanagi T., Katoh Y., Nozawa T. et al. // J. Nucl. Mater. 2018. V. 511. P. 544. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.06.017>
11. Katoh Y., Snead L.L., Szlufarska I. et al. // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 2012. V. 16. № 3. P. 143. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2012.03.005>
12. Katoh Y., Snead L.L. // J. Nucl. Mater. 2019. V. 526. P. 151849. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.151849>
13. Tokita M. // Spark Plasma Sintering (SPS) Method, Systems, and Applications, in: S. Somiya (Ed.), Handb. Adv. Ceram. Mater. Appl. Process. Prop., 2nd ed., Elsevier Inc., 2013: pp. 1149–1178. <https://doi.org/10.1016/B978-012654640-8/50007-9>

14. *Papynov E.K., Shichalin O.O., Mayorov V.Y. et al.* // *Nanotechnologies Russ.* 2017. V. 12. № 1–2. P. 49. <https://doi.org/10.1134/S1995078017010086>
15. *Hu Z.-Y., Zhang Z.-H., Cheng X.-W. et al.* // *Mater. Des.* 2020. V. 191. P. 108662. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.108662>
16. *Simonenko T.L., Kalinina M.V., Simonenko N.P. et al.* // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2019. V. 44. № 36. P. 20345. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.231>
17. *Крешков А.П.* Основы аналитической химии. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. М.: Химия, 1970. 472 с.
18. *Simonenko T.L., Kalinina M.V., Simonenko N.P. et al.* // *Ceram. Int.* 2018. V. 44. № 16. P. 19879. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.249>
19. *Papynov E.K., Shichalin O.O., Medkov M.A. et al.* // *Glass. Phys. Chem.* 2018. V. 44. № 6. P. 632. <https://doi.org/10.1134/S1087659618060159>
20. *Sevast'yanov V.G., Simonenko E.P., Gordeev A.N. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2013. V. 58. № 11. P. 1269. <https://doi.org/10.1134/S003602361311017X>
21. *Sevast'yanov V.G., Simonenko E.P., Gordeev A.N. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2014. V. 59. № 12. P. 1361.
22. *Sevast'yanov V.G., Simonenko E.P., Gordeev A.N. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2014. V. 59. № 11. P. 1298. <https://doi.org/10.1134/S0036023614110217>
23. *Simonenko E.P., Gordeev A.N., Simonenko N.P. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2016. V. 61. № 10. P. 1203. <https://doi.org/10.1134/S003602361610017X>
24. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 63. № 4. P. 421. <https://doi.org/10.1134/S0036023618040186>
25. *Dudina D.V., Mukherjee A.K.* // *J. Nanomater.* 2013. V. 2013. <https://doi.org/10.1155/2013/625218>
26. *Papynov E.K., Shichalin O.O., Buravlev I.Y. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 2. P. 263. <https://doi.org/10.1134/S0036023620020138>
27. *Shao G., Zhao X., Wang H. et al.* // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2016. V. 60. P. 104. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2016.07.011>
28. *Guo Q., Li J., Shen Q. et al.* // *Mater. Sci. Eng. A.* 2012. V. 558. P. 186. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.07.109>
29. *Papynov E.K., Shichalin O.O., Buravlev I.Y. et al.* // *Vacuum.* 2020. V. 180. P. 109628. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109628>
30. *Wang L., Zhang J., Jiang W.* // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2013. V. 39. P. 103. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2013.01.017>
31. *Papynov E.K., Shichalin O.O., Skurikhina Y.E. et al.* // *Ceram. Int.* 2019. V. 45. № 11. P. 13838. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.04.081>
32. *Licheri R., Musa C., Orrù R. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 663. P. 351. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.12.096>
33. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Papynov E.K. et al.* // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2017. V. 82. № 3. P. 748. <https://doi.org/10.1007/s10971-017-4367-2>
34. *Rodríguez-Lugo V., Rubio E., Gómez I. et al.* // *Int. J. Environ. Pollut.* 2002. V. 18. № 4. P. 378. <https://doi.org/10.1504/IJEP.2002.003734>
35. *Sun L., Gong K.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001. V. 40. № 25. P. 5861. <https://doi.org/10.1021/ie010284b>
36. *Hossain S.K.S., Mathur L., Roy P.K.* // *J. Asian Ceram. Soc.* 2018. V. 6. № 4. P. 299. <https://doi.org/10.1080/21870764.2018.1539210>
37. *Косолапова Т.Я., Андреева Т.В., Бартицкая Т.Б. и др.* // Неметаллические тугоплавкие соединения. М.: Металлургия, 1985. 530 с.