МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»

СУВОРОВА ВЕРОНИКА СЕРГЕЕВНА

ПОЛУЧЕНИЕ ТУГОПЛАВКИХ КЕРАМИК НА ОСНОВЕ КАРБОНИТРИДА ГАФНИЯ МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

Специальность 2.6.5 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат технических наук,
А. А. Непапушев

Москва 2022

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

В последние годы в виду стремительного развития передовых секторов промышленности вопрос создания материалов, способных выдерживать интенсивные механические и тепловые нагрузки (T > 2000 °C), стоит достаточно остро. В качестве потенциальных кандидатов выступают тугоплавкие керамики, характеризующиеся высокими механическими свойствами, электро- и теплопроводностью, химической и фазовой стабильностью, а именно: бориды, карбиды и нитриды переходных металлов IVB и VB групп.

Карбиды и нитриды переходных металлов, взаимодействуя друг с другом, образуют неограниченные твердые растворы больше известные как карбонитриды, двойные карбиды и нитриды. Такие твёрдые растворы, как правило, обладают более высокими механическими и теплофизическими свойствами. Например, согласно теоретическим расчётам, внедрение атомов азота в решётки HfC и (Ta,Hf)C будет способствовать увеличению их температур плавления, а также улучшит механические свойства и окислительную стойкость по сравнению с бинарными соединениями, при этом безусловным рекордсменом по температуре плавления должен стать нестехиометрический карбид гафния $HfC_{0,5}N_{0,38}$. В системе Ta-Hf-C-N наиболее высокими свойствами будет наделён тантал-гафниевый карбонитрид $Hf_{0,75}Ta_{0,25}C_{0,56}N_{0,25}$. Но данные предположения не получили экспериментального подтверждения, что послужило толчком к исследованию систем Hf-C-N и Ta-Hf-C-N.

Следует отметить, что большинство тугоплавких материалов хорошо работают в защитных атмосферах, а на воздухе активно окисляются в интервале от 400 до 800 °C с образованием пористых и растрескивающихся оксидных плёнок, которые не способны защитить материал от дальнейшего окисления. Поэтому для повышения высокотемпературной стойкости к тугоплавким керамикам добавляют кремнийсодержащие соединения, например, SiC, которые способствуют формированию плотного самозалечивающегося оксидного слоя $MeSiO_4$, препятствующего диффузии кислорода к материалу.

В связи с вышеизложенным, в основе диссертационного исследования лежит получение тугоплавких материалов на основе Hf(C,N) и (Ta,Hf)CN, исследование их механических и теплофизических свойств, а также изучение влияния SiC на окислительную стойкость Hf(C,N).

Зачастую карбонитриды переходных металлов получают методами термодиффузионного насыщения, механохимического синтеза, карботермического и металлотермического восстановления, плазмохимического синтеза. Тем не менее

вышеупомянутые методы требуют значительных временных и энергетических затрат, а состав получаемых карбонитридов, как правило, имеет общую формулу MeC_xN_{1-x}, что в случае с карбонитридом гафния не соответствует фазе с максимальной температурой плавления ($HfC_{0,51}N_{0,38}$). Но существует альтернативный энергоэффективный метод синтеза карбонитридов переходных металлов – самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), который позволяет получать материалы нестехиометрического состава MeC_xN_y и $Me_1Me_2C_xN_y$ за относительно короткий промежуток времени. Консолидация материалов с экстремально высокими температурами плавления также является непростой задачей. Длительная выдержка при температурах от 2000 до 2400 °С, реализуемая при традиционном спекании, может приводить к значительному росту зёрен, что будет отрицательно сказываться на конечных механических свойствах материала. Современные методы консолидации материалов, основанные на пропускании электрического тока через образец, например, искровое плазменное спекание (ИПС), позволяют значительно сократить время выдержки материала при высоких температурах. Главными преимуществами ИПС перед традиционными методами являются высокая скорость процесса и его высокая производительность.

Актуальность работы подтверждается её выполнением в рамках следующих проектов:

– грант НИТУ МИСиС № К2А-2018-083 для поддержки аспирантов, приглашенных для проведения совместных научных исследований в области развития научного направления в течение 2-х лет (2018 - 2020гг.) на выполнение научно-исследовательской работы по теме: «Получение сверхвысокотемпературной керамики на основе карбонитрида гафния для эксплуатации в экстремальных условиях»

– проект РНФ № 19-79-10280 от 6 августа 2019 г. «Синтез и искровое плазменное спекание сверхвысокотемпературной керамики для аэрокосмической промышленности»

– проект РФФИ «Аспиранты» № 20-33-90210\20 от 08.09.2020 г «Исследование процесса консолидации перспективной сверхвысокотемпературной керамики Hf(C,N) для ракетно-космической промышленности»

Целью работы является получение тугоплавких керамик Hf(C,N), (Ta,Hf)CN и композита Hf(C,N)-SiC энергоэффективными методами СВС и ИПС, а также комплексное исследование механических и теплофизических свойств полученных материалов.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

– исследовать макрокинетические параметры СВС механоактивированной (МА) смеси Hf + 0,5C;

– изучить зависимость фазового состава конечного продукта от давления азота и состава МА смесей Hf + xC в процессе фильтрационного горения для получения карбонитрида гафния состава $HfC_{0,51}N_{0,38}$;

– исследовать влияние соотношение Ta/Hf в МА смесях xTa + (1-x)Hf + 0,5C (x – содержание Ta в ат. %) на структурообразование в процессе горения в среде азота и фазовый состав конечных продуктов;

– исследовать механизм фазообразования в системах Hf-C-N и Ta-Hf-C-N;

– исследовать влияние параметров ИПС на структуру и фазовый состав спечённых керамик Hf(C,N), Hf(C,N)-SiC и (Ta,Hf)CN, исследовать их механические и теплофизические свойства;

– исследовать окислительную стойкость и механизмы окисления спеченных керамик Hf(C,N), Hf(C,N)-SiC и (Ta,Hf)CN в условиях статического окисления и в высокотемпературном газовом потоке.

Научная новизна:

1. Предложен двухстадийный механизм фазообразования в системах Hf-C-N и Ta-Hf-C-N, заключающийся в том, что на первой стадии в зоне горения образуется нестехиометрический карбид, при этом некоторое количество металла (Hf или Ta) остаётся непрореагировавшим, на второй стадии в зоне догорания формируется однофазный карбонитрид $HfC_{0,5}N_{0,35}$ или $Ta_{0,25}Hf_{0,75}C_{0,56}N_{0,31}$ в результате азотирования нестехиометрического карбида.

2. Установлено, что в процессе фильтрационного горения в среде азота механически активированных композиционных частиц Hf/xC при x = 0,5 недостаток азота в зоне реакции при давлении от 0,05 до 0,6 МПа приводит к образованию трёхфазного продукта, состоящего из $HfC_{0,5}N_{0,2}$, HfN и $HfN_{0,4}$. Увеличение давления до 0,8 МПа приводит к образованию однофазного продукта $HfC_{0,5}N_{0,35}$, а при x = 0,67 и 0,8 недостаток вакансий в решётках $HfC_{0,67}$ и $HfC_{0,8}$ приводит к образованию двухфазного продукта, состоящего из Hf(C,N) и $HfN_{0,4}$.

3. Исследованы кинетика и механизм окисления керамик Hf(C,N), Hf(C,N)-SiC и (Ta,Hf)CN при 1200 °C на воздухе. Кинетика окисления Hf(C,N)-SiC и (Ta,Hf)CN описывается параболическим законом, что свидетельствует о формировании защитных оксидных слоёв с низкой скоростью диффузии кислорода. Для Hf(C,N)-SiC механизм окисления включает в себя образование двухслойной оксидной плёнки, представленной матрицей $HfSiO_4/HfO_2$ с аморфными включениями $Si_{1-x}Hf_xO_2$, для (Ta,Hf)CN – образование сверхструктуры $Hf_6Ta_2O_{17}$ с моноклинным оксидом гафния HfO_2. При этом наилучшей стойкостью к окислению обладает $Ta_{0,25}Hf_{0,75}C_{0,56}N_{0,31}$.

Практическая значимость:

1. Разработан способ получения тугоплавкого керамического материала на основе карбонитрида гафния, включающий механическое активирование реакционной смеси в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице, СВС и последующее искровое плазменное спекание (патент РФ № 2729277 от 05.08.2020, Бюл. № 22 – 8 с.)

2. Найдены оптимальные условия синтеза керамических материалов в системах Hf-C-N и Ta-Hf-C-N. Разработана технологическая инструкция ТИ 10-253351-2022 на процесс изготовления порошка карбонитрида гафния методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

3. В Институте тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси проведены стендовые испытания керамических материалов Hf(C,N), (Ta,Hf)CN и Hf(C,N)-SiC в условиях высокотемпературного газового потока мощностью 2,8 МВт/м^2 при температурах от 2100 до 2300 °С; все образцы прошли испытания без разрушения с линейной и массовой скоростью окисления не более 0,0011 мм/с и 0,03 мг/(см^2·с) соответственно.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием современного оборудования и аттестованных методик исследований, существенным количеством экспериментальных данных и их публикацией в высокорейтинговых научных журналах, а также получением патента на изобретение по разработанному способу получения.

Апробация работы

Основные результаты и положения диссертации докладывались и обсуждались на всероссийских и международных конференциях: Всероссийская молодёжная научно-практическая конференция «Орбита молодёжи» и перспективны развития российской космонавтики (24 – 28 сентября 2018 г, г. Красноярск), Международная конференция «Синтез и консолидация порошковых материалов» (23 – 26 октября 2018 г, г. Черноголовка), XV International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis (16 – 20 сентября 2019 г, Москва), CYSC 2019 - 3th Conference for Young Scientists in Ceramics (16 – 19 октября 2019 г, г. Нови Сад, Сербия), Международная конференция и Школа молодых ученых «Получение, структура и свойства высокоэнтропийных материалов» (14 – 16 октября 2020 г, г. Белгород), XV Международного авиационно-космического салона МАКС-2021 (20 – 25 июля 2021, г. Жуковский), ECerS Students Speech Contest (21 – 22 октября 2021 г, г. Нови Сад, Сербия).

Основные положения, выносимые на защиту

1. Закономерности влияния состава исходных материалов и условий синтеза на структуру и фазовый состав конечных продуктов.

2. Установленные механизмы горения в системах Hf-C-N и Ta-Hf-C-N.

3. Результаты оценки температур плавления Hf(C,N) и HfC.

4. Закономерности влияния параметров ИПС на консолидацию СВС-порошков Hf(C,N), (Ta,Hf)CN и Hf(C,N)-SiC. Результаты исследования механических и теплофизических свойства объёмных керамик.

5. Результаты исследования кинетики и механизма окисления керамических материалов Hf(C,N), (Ta,Hf)CN и Hf(C,N)-SiC в статических условиях и в потоке окислительного газа.

Публикации

По материалам диссертации имеется 11 публикаций, в том числе 5 статей в журналах из перечня ВАК, входящих в базы данных Scopus, Web of Science, 5 тезисов и докладов в сборниках трудов конференций, патент РФ.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, выводов, списка использованных источников и 3 приложений. Диссертация изложена на 149 страницах, содержит 15 таблиц, 114 рисунков, 61 формул. Список использованной литературы содержит 268 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении описана актуальность проблемы, сформулирована цель работы, поставлены основные задачи, приведено обоснование новизны и практической значимости работы.

В первой главе представлен аналитический обзор научно-технических литературных источников, в рамках которого рассмотрены широко известные тугоплавкие материалы, в частности карбиды и нитриды переходных металлов, и влияние нестехиометрии на их свойства. Описаны механизмы статического и газодинамического окисления MeN и MeC, например, для карбида гафния отмечено положительное влияние силицидов на окислительную стойкость за счёт формирования барьерного слоя $HfSiO_4$ с низкой диффузией кислород. Кроме того, показана перспективность создания новых тройных и многокомпонентных соединений, а именно карбонитридов на основе Hf и Ta, претендующих на более высокие свойства в сравнении с бинарными соединениями для защиты теплонагруженных конструкций. Рассмотрены основные методы получения карбонитридов переходных металлов и их консолидации. Показано, что высокоэффективным и высокопроизводительным способом получения является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), при этом с точки зрения

получения практически беспористых объёмных керамик рационально использовать искровое плазменное спекание (ИПС).

Исходя из анализа литературных данных, показана актуальность и перспективность создание посредством СВС с последующим ИПС новых многокомпонентных соединений Hf(C,N), Hf(C,N)-SiC и (Ta,Hf)CN, претендующих на рекордные температуры плавления, высокие механические и теплофизические свойства.

Во второй главе приведено описание исходных материалов, используемого оборудования и соответствующих методик.

В качестве прекурсоров использовали чистые порошки гафния, тантала, углерода и карбида кремния, произведённые на территории Российской Федерации. Для создания реакционной и инертной атмосферы применяли химически чистые азот и аргон соответственно.

Механическое активирование (МА) порошковых смесей Hf + 0,5C, Hf + 0,67C, Hf + 0,8C, 0,25Ta + 0,75Hf + 0,56C (T25H75 + C), 0,5Ta + 0,5Hf + 0,5C (T50H50 + C), 0,8Ta + 0,2Hf + 0,5C (T80H20 + C) и смешивание синтезированного методом СВС Hf(C,N) с 10 и 20 вес. % SiC (HfCN10SiC и HfCN20SiC соответственно) осуществляли в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице Активатор-2S (ЗАО «Активатор», Новосибирск) в среде аргона.

СВС осуществляли в лабораторном реакторе постоянного давления в среде азота. Инициирование самоподдерживающейся экзотермической реакции реализовывали посредством кратковременной подачи напряжения на вольфрамовую спираль, подключенную к источнику питания.

Консолидацию полученных порошков проводили на установке искрового плазменного спекания Spark Plasma Sintering – Labox 650 (SinterLand, Япония). В ходе спекания через образец пропускали импульсный ток 1000 – 5000 А. По окончании спекания образцы постепенно охлаждали до комнатной температуры и механическим способом отделяли пуансоны от образцов.

Микроструктуру порошков и консолидированных керамик исследовали посредством растровой электронной микроскопии (РЭМ) на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6610LV (JEOL Ltd., Япония) с энергодисперсионной приставкой INCA SDD 61 X-MAX (Oxford Instruments, Великобритания) в композиционном режиме.

Съёмку рентгеновских спектров осуществляли на дифрактометрах Дрон-4-07 (АО «ИЦ «Буревестник», Россия) с излучением Co-Kα (λ = 0,17902 нм) и Дифрей-401 (АО «Научные приборы», Россия) с излучением Cr-Kα (λ = 0,2289 нм) в режиме шагового сканирования. Фазы синтезированных и консолидированных образцов идентифицировали

по базам ICDD PDF. Расчет межплоскостных расстояний осуществляли по формуле Вульфа-Брэгга.

Скорость горения определяли как расстояние между фотодатчиками к времени прохождения волны горения (t_c) между ними. Для измерения температуры горения использовали микротермопарный метод.

Исследование механизма фазообразования и структурных превращений в процессе горения проводили методом закалки фронта горения в медном клине. Ввиду аномально высоких скоростей и температур горения МА смеси Hf + 0,5C, из смеси прокатывали тонкие ленты, зажимали их между плоскопараллельными медными параллелепипедами, оставляя свободный край. Изучение характерных зон осуществляли методами РЭМ, ЭДС и РФА.

Содержание азота и углерода в синтезированных порошках и спечённых образцах определяли методом горячей экстракции в несущем газе. Количество азота и кислорода в соединениях определяли на установке ТС-600 (Leco, США) посредством инфракрасной адсорбции (для кислорода) и теплопроводности (для азота) в процессе восстановительного плавления образцов в печи сопротивления в потоке гелия. Анализ на углерод проводили на установке CS-600 (Leco, США), для этого образцы подвергали окислительному плавлению в индукционной печи и фиксировали количество выделяемого CO_2 методом инфракрасной абсорбции.

Плотность ($\rho_г$) компактных керамических материалов определяли методом гидростатического взвешивания в соответствие с ГОСТ 20018-74. Истинную плотность ($\rho_и$) спечённых керамических материалов измеряли на гелиевом пикнометре AccuPyc 1340 (Micromeritics, Австрия). Относительную плотность ($\rho_{отн}$) рассчитывали по формуле: $\rho_{отн} = (\rho_г/\rho_и) \times 100$ %, где $\rho_г$ – значение гидростатической плотности, г/см^3; $\rho_и$ – значение истинной плотности, г/см^3. Остаточную пористость определяли по формуле: $П_{ост} = 100$ % - $\rho_{отн}$.

Твердость (H) консолидированных материалов измеряли с помощью цифрового твердомера Durascan– 70 (Struers ApS, Дания) методом Виккерса по ГОСТ 2999–75. Модуль Юнга (E) измеряли на приборе Micro-Hardness Tester (CSM Instruments, Швейцария) с использованием пирамиды Виккерса при приложенной нагрузке 100 мН и времени воздействия 10 с. Трещиностойкость (K_{1C}) рассчитывали по формуле Анстиса: $K_{1C} = 0{,}016 \cdot (E/H)^{0,5} \cdot (P/c^{1,5})$, где E – модуль Юнга, ГПа; H – твёрдость, ГПа; P – приложенная нагрузка, Н; c – длина трещины от центра отпечатка до её вершины, м.

Для определения теплоёмкости использовали метод дифференциальной сканирующей калориметрии, который основан на определении теплоты, необходимой для изменения температуры тела, через тепловой поток. Тепловой поток измеряли на

дифференциальном сканирующем калориметре Mettler Toledo DSC 3 (Mettler Toledo, Швейцария). Измерение температуропроводности осуществляли на приборе NETZSCH LFA 457 MicroFlash (NETZSCH-Gerätebau GmbH, Германия) методом лазерной вспышки. Теплопроводность (λ) рассчитывали по формуле: $\lambda(T) = a(T) \cdot c_p(T) \cdot \rho(T)$, где T – температура, К; c_p – удельная теплоемкость, Дж/(кг·К), ρ – плотность, кг/м^3.

Оценку температуры плавления $HfC_{0,5}N_{0,35}$ проводили в сравнении с коммерческим HfC. Для этого спрессованные HfC и $HfC_{0,5}N_{0,35}$ диаметром 3 мм и высотой от 1 до 2 мм размещали в выемках на графитовой пластине, имеющей форму гантели, т.е. с сужением посередине, в две параллельные линии, сверху накрывали аналогичной пластиной. Посредством мощного аккумулятора нагревали графитовый «сэндвич». Максимальная температура достигалась в центральной части пластины, по мере приближения к более широким частям температура снижалась. Температуру плавления образцов определяли путем сравнения их микроструктуры до и после нагрева.

На ТГ/ДТА анализаторе NETZSCH STA-449C (NETZSCH-Gerätebau GmbH, Германия) осуществляли термогравиметрический анализ спечённых керамик.

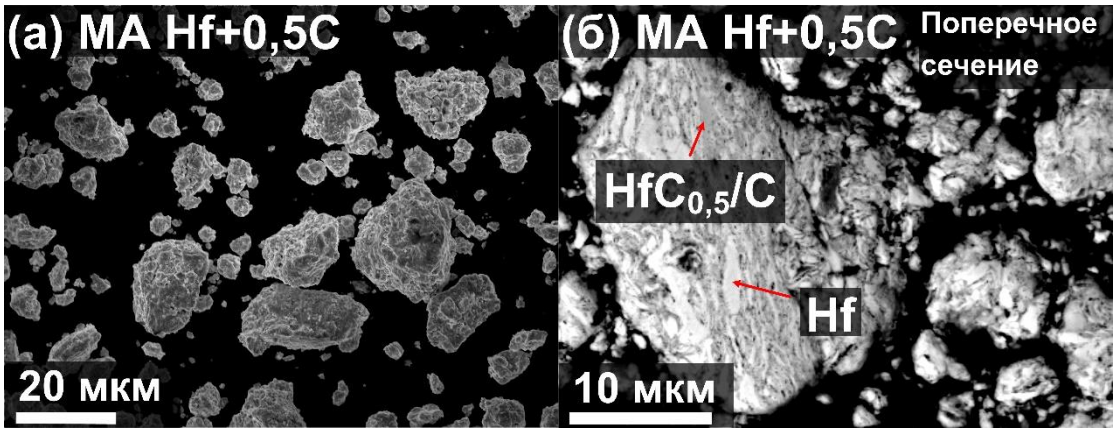
Исследование кинетики окисления объёмных керамик Hf(C,N), Hf(C,N)-SiC и (Hf,Ta)CN в форме параллелепипедов осуществляли в электропечи СШОЛ 1.1,6/12-М3 (Тула-Терм, Россия) при температуре 1200 °С в течение 180 минут.

Испытания консолидированных керамик Hf(C,N), (Hf,Ta)CN и Hf(C,N)-SiC с целью определения их теплозащитных характеристик проводили на испытательной стенде «Луч-2» в течение 110 с в высокотемпературной плазменной струе плазматрона ЭДПГ-1,2 с плотностью теплового потока 2,3 МВт/м^2.

В третьей главе исследованы особенности горения механоактивированной смеси Hf + 0,5C в среде азота, изучено влияние состава исходной смеси и давления азота на фазообразование, предложен механизм фазо- и структурообразования в процессе горения Hf + 0,5C в среде азота, приведены результаты экспериментальных исследований, направленных на определение температуры плавления синтезированного Hf(C,N). Кроме того, в данной главе изучена зависимость остаточной пористости ($П_{ост}$) объёмных керамик Hf(C,N) и Hf(C,N)-SiC от параметров консолидации, подобраны оптимальные режимы ИПС, позволяющие получать плотные материалы с высокими механическими свойствами.

На рисунке 1 представлена микроструктура реакционной смеси Hf + 0,5C после механического активирования. Как видно, МА порошков гафния и сажи в течение 60 минут в среде аргона приводит к формированию композиционных частиц размером от 1 до 60 мкм (рисунок 1 а), состоящих из слоёв Hf (светлые области) и $HfC_{0,5}$/C (серые области) (рисунок 1 б), что подтверждается результатами РФА. Таким образом, 60 мин было

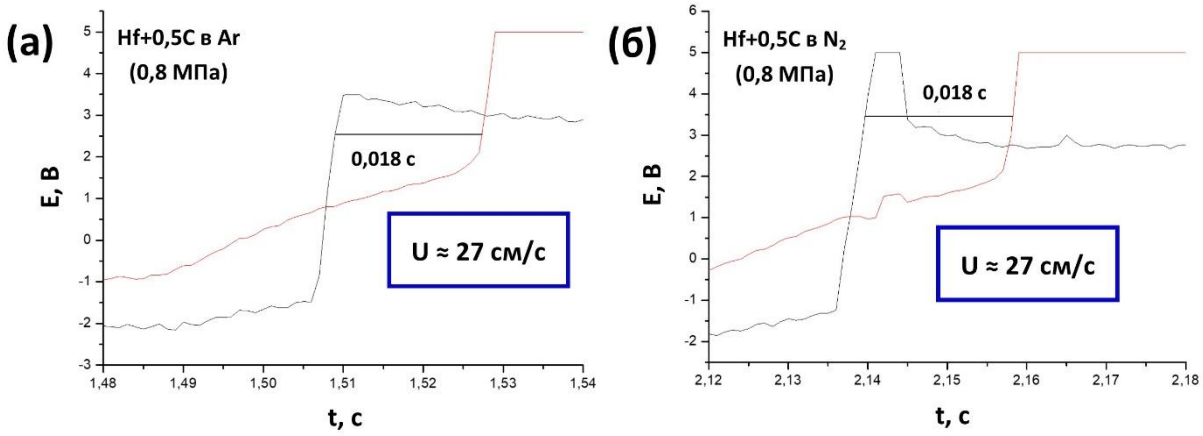
определено как критическое время МА, которое не приводит к образованию существенного количества $HfC_{0,5}$, снижающего реакционную способность смеси.



а – микрофотография частиц; б – поперечное сечение частицы

Рисунок 1 – Растровые изображения композиционных частиц Hf + 0,5C после МА в течение 60 минут (347 об/мин)

Для определения лимитирующей реакции в процессе горения был проведён модельный эксперимент, в котором исследовали скорости горения МА смеси Hf + 0,5C в атмосферах аргона и азота. Как видно из рисунка 2, скорости горения Hf + 0,5C в среде аргона (рисунок 2 а) и азота (рисунок 2 б) совпадают и составляют 27 см/с, поэтому ключевую роль в образовании карбонитрида гафния в процессе горения МА смеси играет реакция гафния с углеродом.



а – в среде аргона; б – в среде азота

Рисунок 2 – Графики зависимости напряжения от времени горения МА смеси Hf + 0,5C в среде аргона и азота (0,8 МПа)

Как видно из рисунка 3, на фазообразование в процессе горения смеси Hf + 0,5C влияет давление азота. При давлениях от 0,05 до 0,6 МПа пики основной фазы Hf(C,N)

смещаются в сторону меньших углов дифракции, параметр решётки увеличивается с 0,4601 до 0,4608 нм, что свидетельствует о формировании карбонитрида гафния $HfC_{0,5}N_{0,2}$ с содержанием азота ~ 1,4 вес. %. Помимо фазы Hf(C,N) в данных образцах обнаруживаются HfN и $HfN_{0,4}$. При давлении азота 0,8 МПа образуется однофазный карбонитрид гафния $HfC_{0,5}N_{0,35}$ (N = 2,7 вес. %).

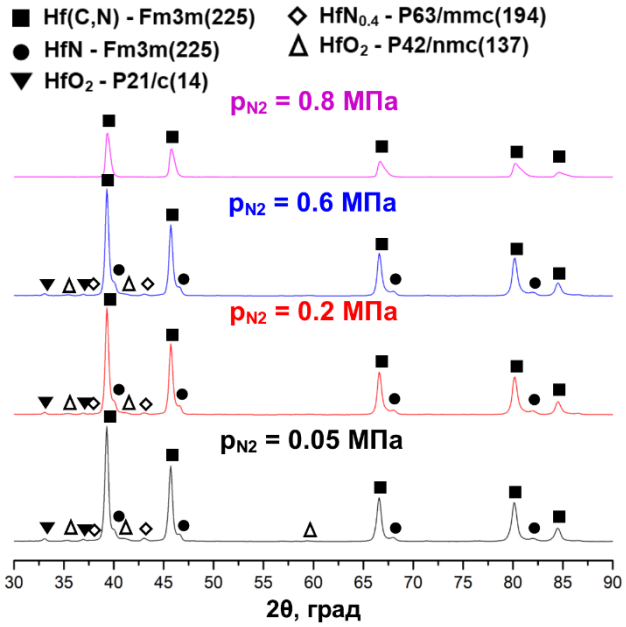
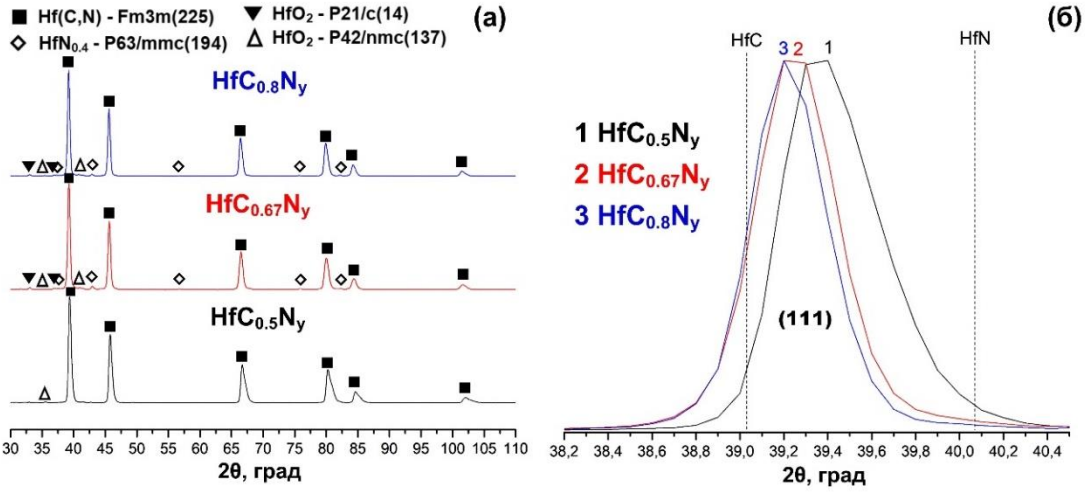


Рисунок 3 – Дифрактограммы после СВС МА смеси Hf + 0,5C при различном давлении азота

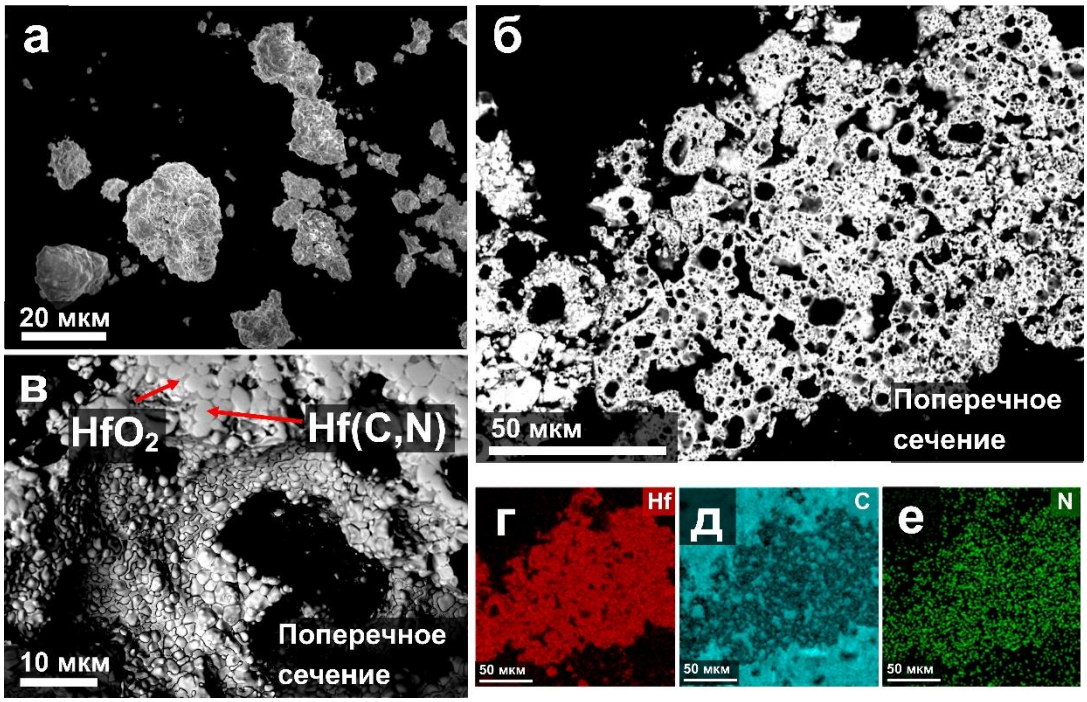
Кроме того, фазовый состав конечного продукта зависит от состава реакционной смеси Hf + xC (x = 0,5, 0,67 и 0,8). На рисунке 4 приведены дифрактограммы продуктов горения смесей Hf + xC с различным содержанием углерода при давлении азота 0,8 МПа.



а – общая дифракционная картина; б – дифракционные максимумы плоскости (111)
Рисунок 4 – Дифрактограммы смесей Hf+xC с различным содержанием углерода (x = 0,5, 0,67 и 0,8) после горения в среде азота

Пики фазы Hf(C,N) образца $HfC_{0,5}N_y$ расположены посередине между HfC и HfN, параметр решётки составляет 0,4601 нм, при этом пики фаз с большим содержанием углерода смещены в сторону меньших углов дифракции, что является результатом закономерного увеличения постоянной решётки Hf(C,N) до 0,4615 и 0,462 нм для $HfC_{0,67}N_y$ и $HfC_{0,8}N_y$ соответственно. При x = 0,67, 0,8 недостаток вакансий на неметаллических подрешётках $HfC_{0,67}$ и $HfC_{0,8}$ приводит к образованию двухфазного продукта, состоящего из Hf(C,N) и $HfN_{0,4}$.

На рисунке 5 представлена микроструктура Hf(C,N) после СВС МА смеси Hf + 0,5C в среде азота (0,8 МПа). Видно, что морфология частиц синтезированного порошка (рисунок 5 а) повторяет морфологию композиционных частиц после МА (рисунок 1 а). Карбонитрид гафния имеет «губчатую» структуру с порами и кавернами (рисунок 5 б), при более детальном рассмотрении структуры карбонитрида гафния округлые зёрна размером от 1 до 3 мкм (рисунок 5 в). Согласно энергодисперсионному рентгеноструктурному анализу, Hf, C и N распределены гомогенно (рисунок 6 г, д, е), при этом между зёрнами Hf(C,N) (светлые области) наблюдаются включения HfO_2 (серые области). Согласно химическому анализу, химическую формулу карбонитрида гафния можно представить следующим образом – $HfC_{0,5}N_{0,35}$ (степень азотирования ~ 70 %).

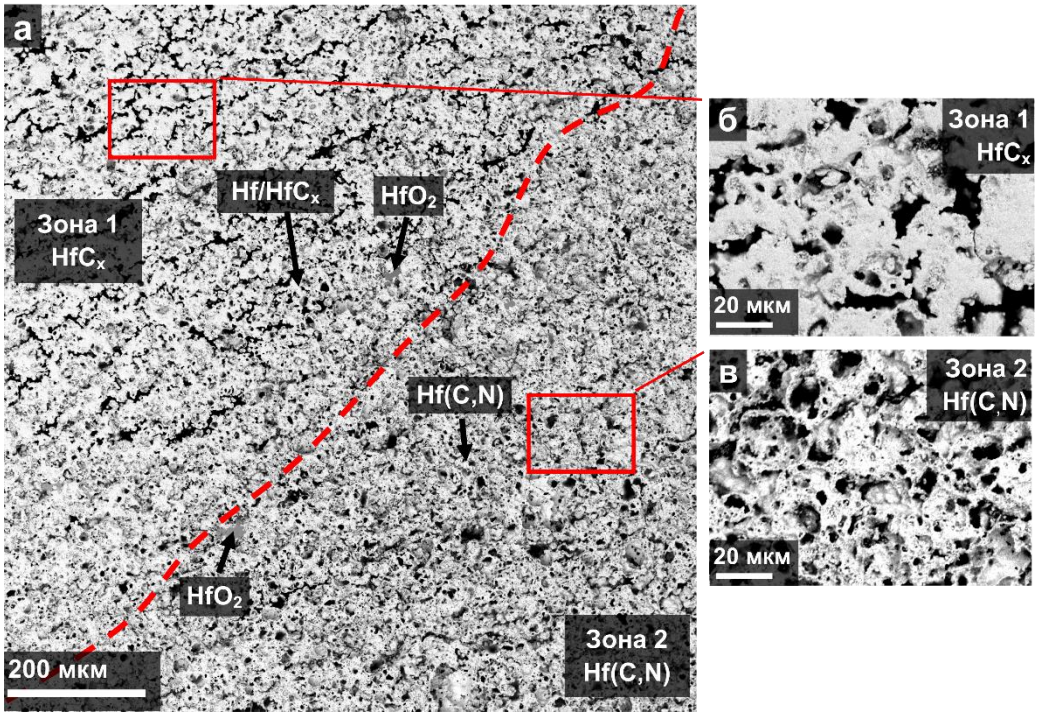


а – морфология частиц; б – поперечное сечение частицы Hf(C,N) при x750; в – поперечное сечение частицы Hf(C,N) при x2000; г – карта распределения гафния; д – карта распределения углерода; е – карта распределения азота

Рисунок 5 –Растровые изображения частиц Hf(C,N) после СВС в среде азота (0,8 МПа)

В работе в ходе экспериментов, направленных на закалку фронта горения в системе гафний-углерод-азот при давлении N_2 0,8 МПа, удалось остановить стадию азотирования. Образец после «закалки» фронта характеризуется двузонной микроструктурой.

Как видно из рисунка 6, в зоне 1 наблюдаются довольно крупные плоские кластеры размером от 50 до 100 мкм (рисунок 6 б), морфология которых схожа с агломератами Hf + 0,5C после МА. В зоне 2 происходит качественное изменение микроструктуры: кластеры объединяются между собой, образуя «губчатую» структуру с порами и крупными кавернами (от 5 до 20 мкм) (рисунок 6 в), а также меняется фазовый состав.



а – общий вид; б –зона 1; в – зона 2

Рисунок 6 – Микроструктура образца Hf(C,N) после «закалки»

Исходя из результатов РФА (рисунок 7), зона 1 состоит из нескольких фаз: нестехиометрического карбида гафния $HfC_{0,5}$, непрореагировавшего гафния и оксида гафния. В зоне 2 дифракционные пики смещаются в сторону больших углов дифракции, что свидетельствует о внедрении атомов азота в решётку $HfC_{0,5}$ и образовании фазы нестехиометрического Hf(C,N) с постоянной решётки 0,4601 нм.

Основываясь на вышеизложенном, механизм формирования нестехиометрического карбонитрида гафния в процессе горения композиционных частиц Hf + 0,5C в среде азота можно представить следующим образом (рисунок 8).

Так как горение МА смеси Hf + 0,5C в аргоне и в азоте происходит с одинаковой скоростью (~ 27 см/с), то ведущей реакцией в зоне горения является образование $HfC_{0,5}$, при этом некоторое количество Hf остаётся непрореагировавшим (первая стадия).

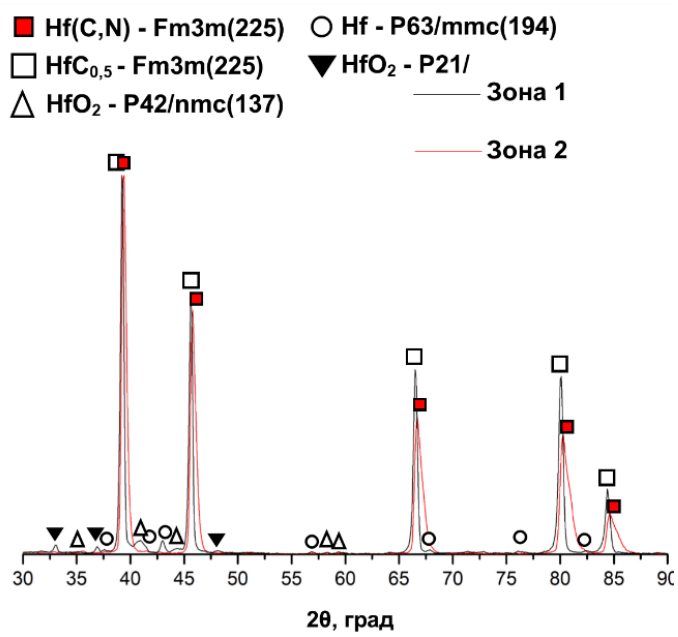


Рисунок 7 – Дифрактограммы характерных зон системы гафний-углерод-азот, сформировавшихся на стадиях карбидизации и азотирования

На второй стадии в зоне догорания непрореагировавший гафний плавится, при этом свободный углерод и азот диффундируют в жидкую фазу, параллельно с этим азотируется нестехиометрический карбид $HfC_{0,5}$. Рост кристаллов в жидкой фазе приводит к формированию округлых зёрен. Процесс горения сопровождается обильным газовыделением, в результате которого образуются поры и каверны. Перечисленные процессы приводят к формированию однофазного продукта $HfC_{0,5}N_{0,35}$ с «губчатой» структурой во всём объёме образца.

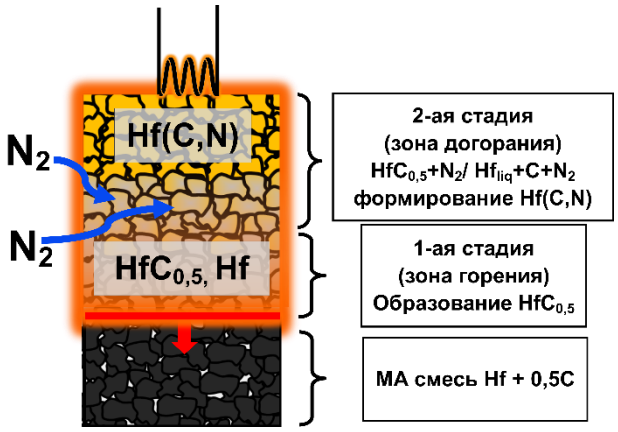


Рисунок 8 – Механизм формирования карбонитрида гафния в процессе горения реакционной смеси Hf + 0,5C в среде азота

Исследование температуры плавления синтезированного карбонитрида гафния $HfC_{0,5}N_{0,35}$ осуществляли посредством одновременного нагрева на графитовой пластине, выполненной в форме гантели, карбида гафния (эталон) и карбонитрида гафния. Самая

высокая температура наблюдалась в центре графитовой пластины (образцы 1 и 1*). Снижение температуры наблюдалось по направлению к зажатым краям пластины, температура для образцов 2 и 2* была выше, чем для образцов 3 и 3*. Таким образом, в ходе проведения эксперимента было установлено температурное соотношение $T_1 > T_2 > T_3$.

Как видно из рисунка 9, при температуре T_3 образцы 3 и 3* не расплавились и сохранили свою первоначальную форму. При более высокой температуре T_2 HfC (образец 2) частично расплавился и изменил форму, а Hf(C,N) (образец 2*) остался неизменным. В точке с максимальной температурой T_1 HfC (образец 1) полностью расплавился, при этом Hf(C,N) (образец 1*) лишь уменьшился в размерах в следствие спекания. Учитывая, что коммерческий HfC после экспериментов характеризовался дендритной структурой, свидетельствующей о затвердевании расплава, а структура Hf(C,N) осталась неизменной, можно заключить, что температура плавления синтезированного $HfC_{0,5}N_{0,35}$ выше, чем у исходного «рекордсмена» – карбида гафния.

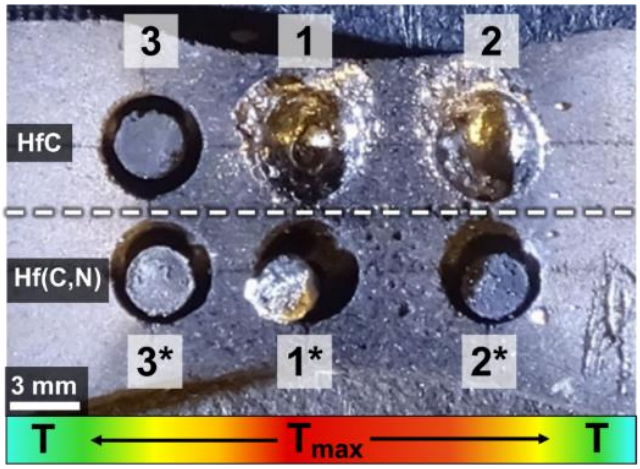
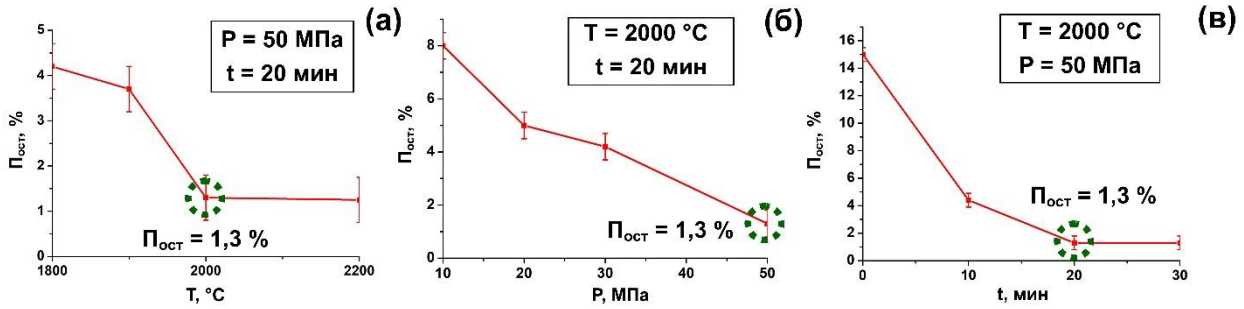


Рисунок 9 – Результаты испытаний по оценке температуры плавления Hf(C,N) в сравнении с коммерческим HfC

Консолидацию образцов Hf(C,N) и Hf(C,N)-SiC осуществляли посредством ИПС. Для определения оптимального режима спекания Hf(C,N) варьировались следующие параметры: температура (от 1800 до 2200 °C), давление прессования (от 10 до 50 МПа) и время выдержки (от 0 до 30 мин). Как видно из рисунка 10, минимальное значение остаточной пористости (1,3 %) наблюдалось у образца Hf(C,N), консолидированного при температуре 2000 °C, времени выдержки 20 мин и давлении прессования 50 МПа, поэтому данный режим с точки зрения получения практически беспористых материалов на основе карбонитрида гафния является оптимальным. Кристаллическая структура спечённого Hf(C,N) идентична структуре синтезированного порошка и соответствует структурному типу NaCl Fm3m (225). Стоит отметить, что дифракционные пики после спекания стали

более симметричными, что может свидетельствовать о гомогенизации химического состава по всему объёму образца в процессе ИПС.



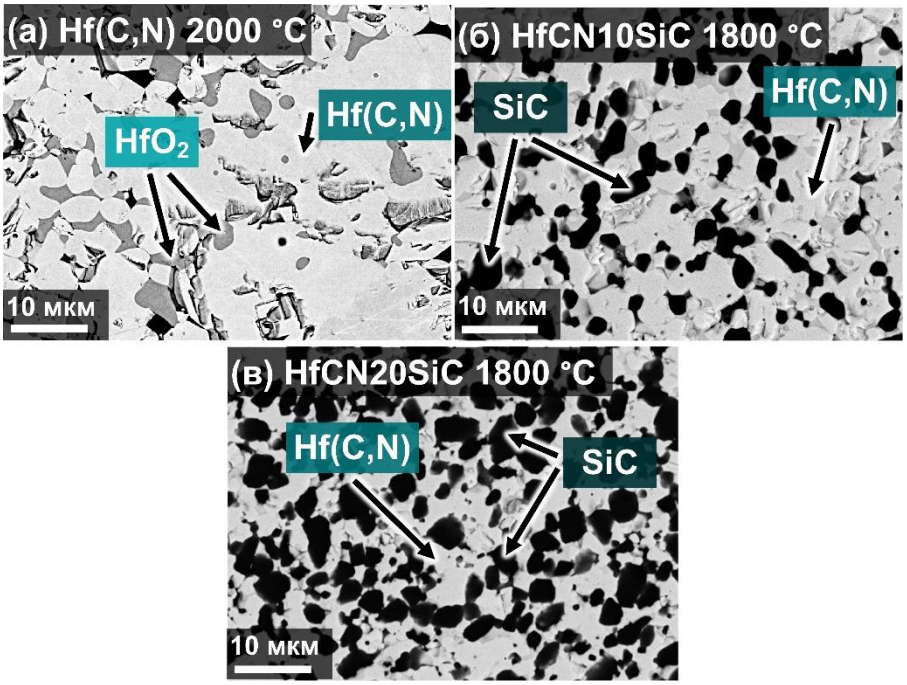
а – от температуры; б – от давления; в – от времени выдержки

Рисунок 10 – Зависимость остаточной пористости ($П_{ост}$) Hf(C,N) от параметров консолидации

Введение SiC в количестве 10 и 20 вес. % позволило снизить температуру консолидации до 1800 °C, при этом значение остаточной пористости не превышало 2 %. На дифрактограммах HfCN10SiC и HfCN20SiC после ИПС наблюдаются пики двух фаз: Hf(C,N) и SiC, при этом пики HfO_2 отсутствуют.

На рисунке 11 представлены микроструктуры керамик Hf(C,N) и Hf(C,N)-SiC, спечённых в оптимальных режимах. Как видно, в структуре карбонитрида гафния присутствуют две фазовые составляющие: Hf(C,N) и HfO_2 (рисунок 11 а). Размер зёрен основной фазы Hf(C,N) составляет ~ 5 мкм. В образцах HfCN10SiC и HfCN20SiC (рисунок 11 б, в) карбид кремния (тёмные области) распределён достаточно равномерно в матрице карбонитрида гафния (светлые области), при этом размер зёрен фазы SiC сопоставим с размером зёрен Hf(C,N).

Карбонитрид гафния и композиты на его основе демонстрируют высокие значения твердости (от 19,7 до 21,9 ГПа) и трещиностойкости (от 4,7 до 5,1 МПа·м$^{1/2}$). Кроме того, Hf(C,N) обладает более высокой теплопроводностью 35 Вт/(м·К) в сравнении с HfC (λ = 20 Вт/(м·К)) при аналогичной температуре. Введение 10 и 20 вес. % SiC привело к увеличению теплопроводности в 2,5 и 3 раза (80 и 106 Вт/(м·К) соответственно) по сравнению с Hf(C,N).



а – Hf(C,N) T = 2000 °C; б – HfCN10SiC T = 1800 °C; в – HfCN20SiC T = 1800 °C
Рисунок 11 – Микроструктуры образцов после консолидации посредством ИПС

В главе 4 исследованы особенности фазо- и структурообразования в процессе горения реакционных смесей Ta/Hf/C в среде азота, предложен механизм формирования тантал-гафниевого карбонитрида, изучены механические свойства твёрдых растворов в системе Ta-Hf-C-N, консолидированных посредством ИПС.

На рисунке 12 представлены микроструктуры порошковых смесей T25H75 + C, T50H50 + C и T80H20 + C после МА. В случае всех трёх составов формируются композиционные частицы Ta/Hf/C, размер которых варьируется от 1 до 20 мкм (рисунок 12 а – в). При детальном рассмотрении поперечных сечений частиц обнаруживаются чрезвычайно тонкие слои (рисунок 12 г – е), соответствующие тяжелым (Hf и Ta – светлые слои) и легким (C – тёмные слои) элементам.

После горения наноструктурированных частиц Ta/Hf/C в среде азота их морфология осталась неизменной (рисунок 13 а – в). Однако при детальном рассмотрении поперечных сечений (Ta,Hf)CN (рисунок 13 г – е) обнаруживается различие в структуре трёх составов. Как можно видеть из рисунка 13 г, ж, образец с высоким содержанием Hf (T25H75CN) содержит пустоты, наличие которых может быть объяснено плавлением основного компонента. В системе Ta-Hf-C-N гафний имеет самую низкую температуру плавления (2231 °C), но при этом обладает самой высокой адиабатической температурой горения (T_{ad} = 3358 °C). Поэтому можно предположить, что образование (Ta,Hf)CN происходило

через жидкую фазу, в результате чего сформировались пористые частицы с размером зёрен порядка 1 мкм.

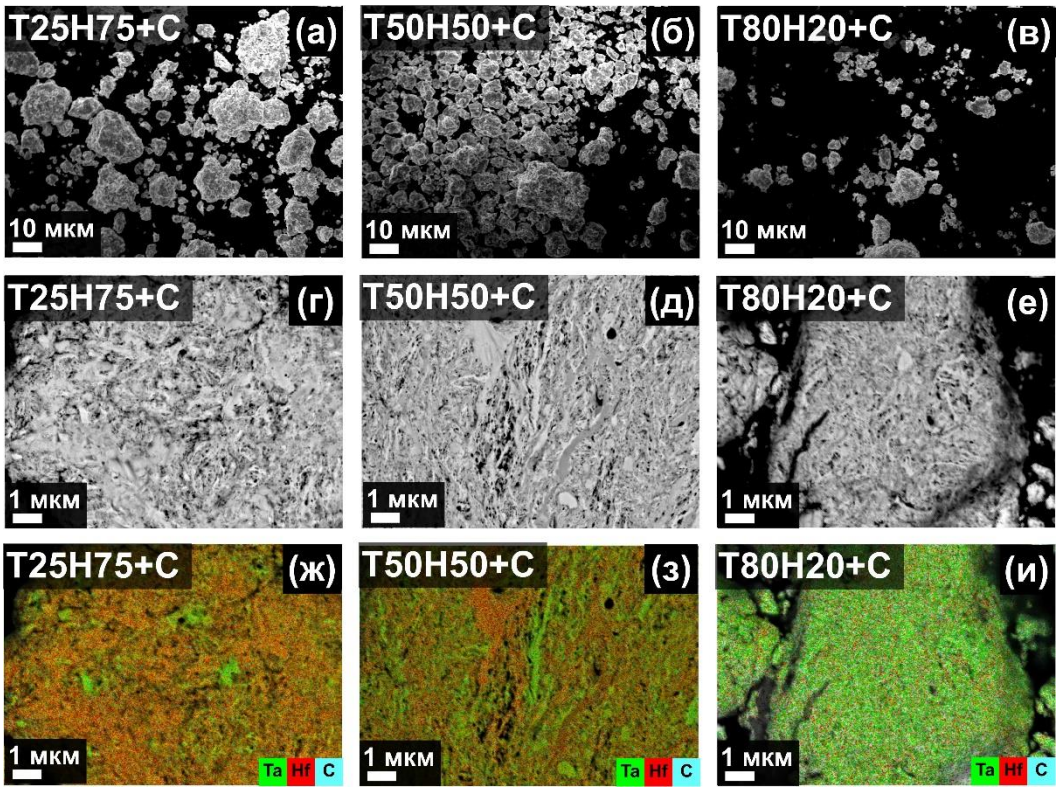


Рисунок 12 – Микрофотографии реакционных частиц Ta/Hf/C различного состава после МА (а – е) и карты распределения элементов (ж – и)

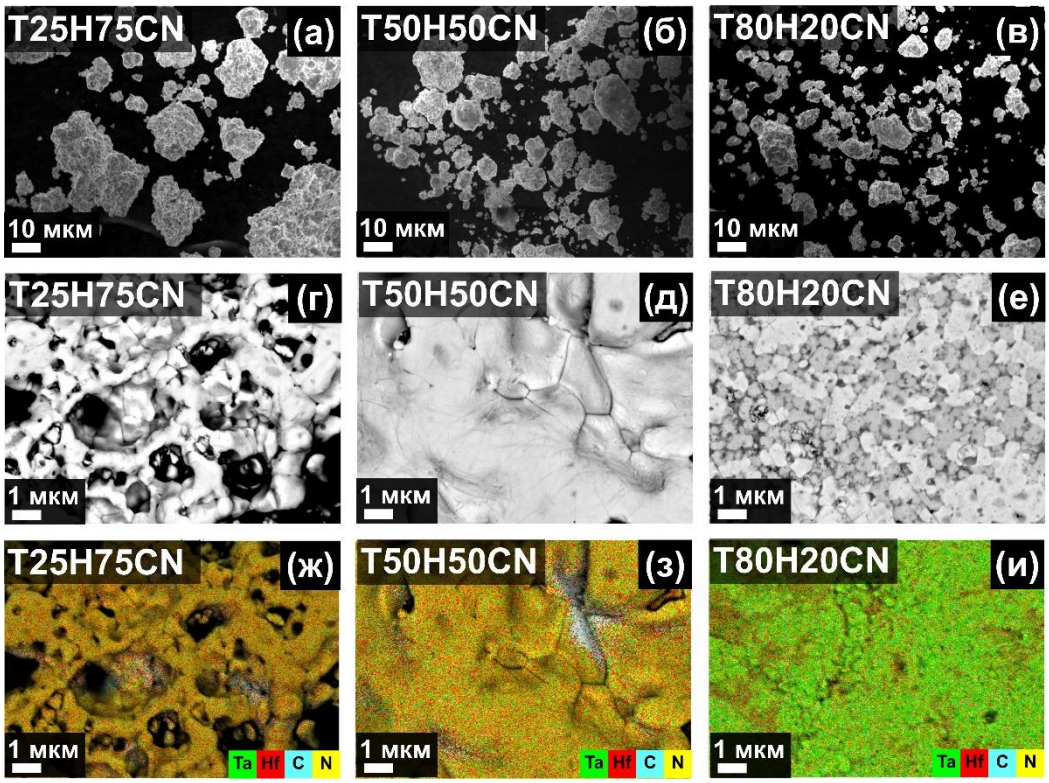


Рисунок 13 – Микрофотографии частиц (Ta,Hf)CN (а – е) различного состава после СВС и карты распределения элементов (ж – и)

В результате СВС смеси с одинаковым количеством Ta и Hf (T50H50CN) (рисунок 13 д, з) образовались частицы с более крупными структурными составляющими (от 2 до 7 мкм), при этом адиабатическая температура горения для этой системы также была высокой (T_{ad} = 3073 °C). В случае горения системы с высоким содержанием Ta (T80H20CN), адиабатическая температура горения которой составляет 2773 °C, продуктом реакции являются частицы, состоящие из субмикронных зёрен (рисунок 13 е, и). Порошки после СВС характеризуются равномерным распределением элементов Ta, Hf, C и N.

На рисунке 14 представлены дифрактограммы образцов (Ta,Hf)CN различного состава после СВС в среде азота (p = 0,8 МПа). Во всех трёх образцах фаза (Ta,Hf)CN структурного типа Fm3m (225) (NaCl) является преобладающей. Однако обнаруживаются следы фазы HfO_2, присутствие которой объясняется наличием кислорода в исходных порошках Hf и Ta. Также после СВС в азоте реакционной смеси T80H20 + C было обнаружено присутствие фазы Ta_2C. Более детальное исследование дифрактограмм в диапазоне углов дифракции (2θ) от 33 до 36 ° показывает, что увеличение содержания Ta приводит к смещению основного пика в сторону больших углов (рисунок 14 б). В синтезированных порошках количество азота варьируется от 2 до 3 вес. % и зависит от содержания углерода. Установлено, что твердые растворы в системе Ta-Hf-C-N имеют следующие составы: $Ta_{0,25}Hf_{0,75}C_{0,56}N_{0,31}$, $Ta_{0,5}Hf_{0,5}C_{0,51}N_{0,4}$ и $Ta_{0,8}Hf_{0,2}C_{0,52}N_{0,38}$.

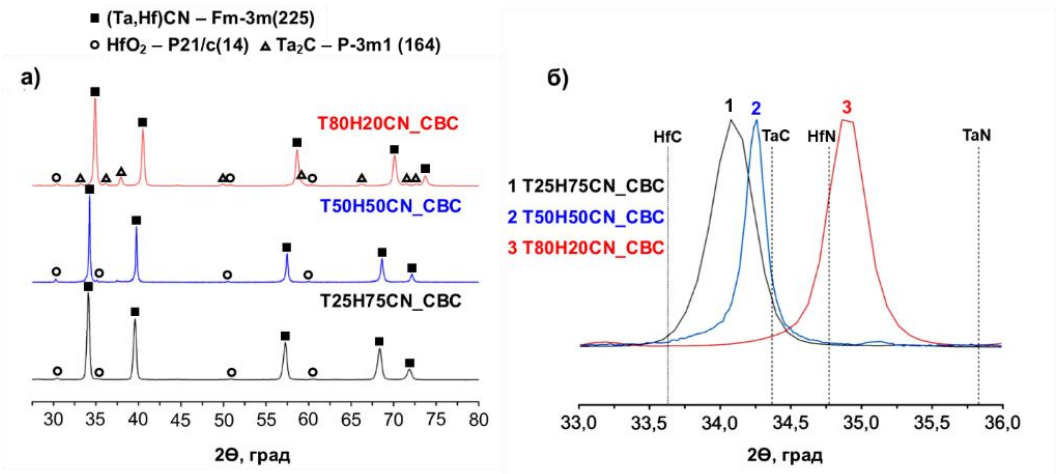
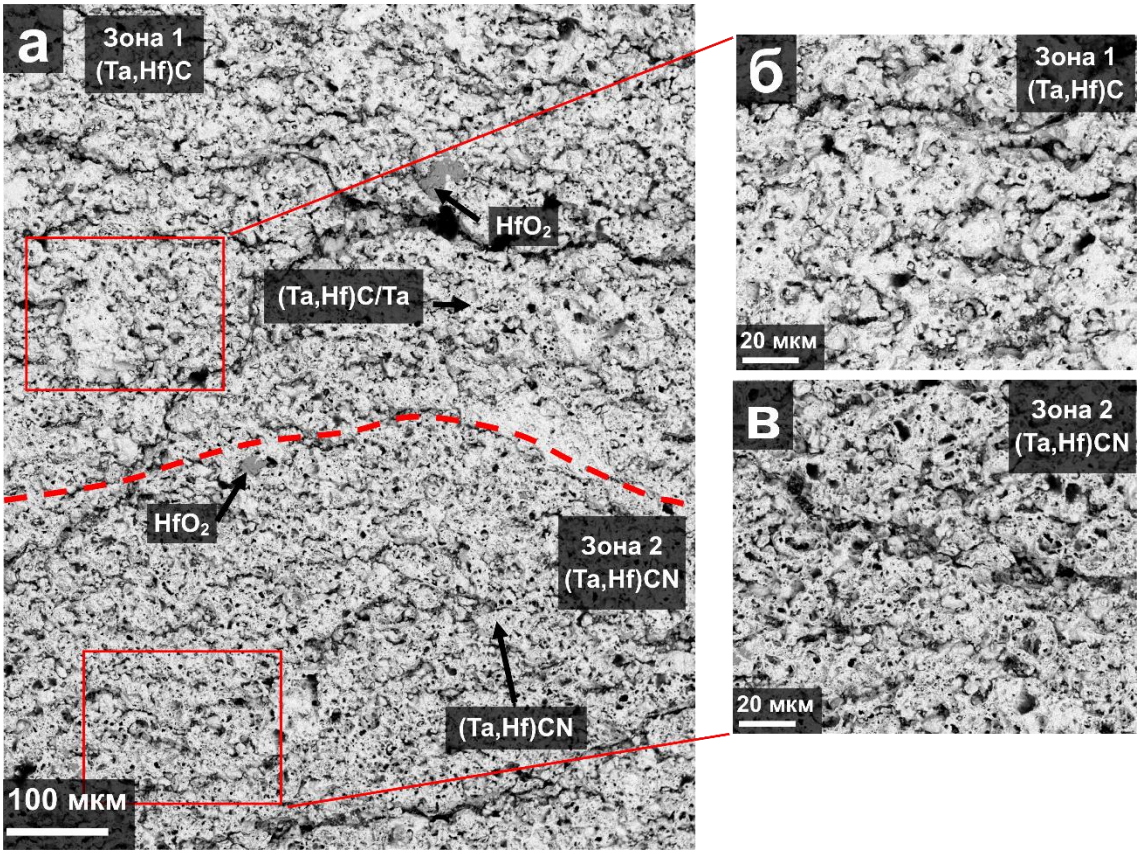


Рисунок 14 – Дифрактограммы (Ta,Hf)CN различного состава после СВС

Как и в случае с Hf(C,N), в результате закалки фронта в системе тантал-гафний-углерод азот была остановлена стадия азотирования. По мере распространения волны горения происходит образование (Ta,Hf)C с размером частиц от 5 до 30 мкм, которые выглядят оплавленными, некоторые из них объединяются, образуя кластеры (рисунок 15 б). Образовавшийся (Ta,Hf)C азотируется, приводя к формированию фазы (Ta,Hf)CN с

содержанием N от 2,0 до 2,6 вес. % и к изменению структуры: в сплошных кластерах образуются поры и раковины (рисунок 15 в). Согласно РФА (рисунок 16), в зоне 1, помимо фазы (Ta,Hf)C, присутствует непрореагировавший Ta. В зоне 2 дифракционные пики смещаются в сторону больших углов, что свидетельствует о внедрении атомов азота в решётку (Ta,Hf)C, в результате чего образуется (Ta,Hf)CN. Исходя из результатов химического анализа, степень азотирования тантал-гафниевого карбонитрида составляет ~ 70 %.



а – общий вид; б –зона 2; в – зона 1

Рисунок 15 – Микроструктура образца (Ta,Hf)CN после «закалки»

Можно сделать вывод, что механизм образования (Ta,Hf)CN с высоким содержанием гафния аналогичен механизму образования Hf(C,N), т.е. на первой стадии в зоне горения формируется нестехиометрический карбид (Ta,Hf)C, некоторое количество Ta остаётся непрореагировавшим. На второй стадии, по-видимому, реакция между (Ta,Hf)C и азотом протекает с высокой скоростью, за счёт чего возникает необходимый для фильтрации перепад давлений. Кроме того, ввиду высокой адиабатической температуры горения смеси T25H75 + C (3358 °C) непрореагировавший тантал плавится, в жидкую фазу диффундируют азот и углерод. В результате на второй стадии в зоне догорания по всему

объёму образца формируется однофазный продукт $Ta_{0,25}Hf_{0,75}C_{0,56}N_{0,31}$, характеризующийся «губчатой» структурой.

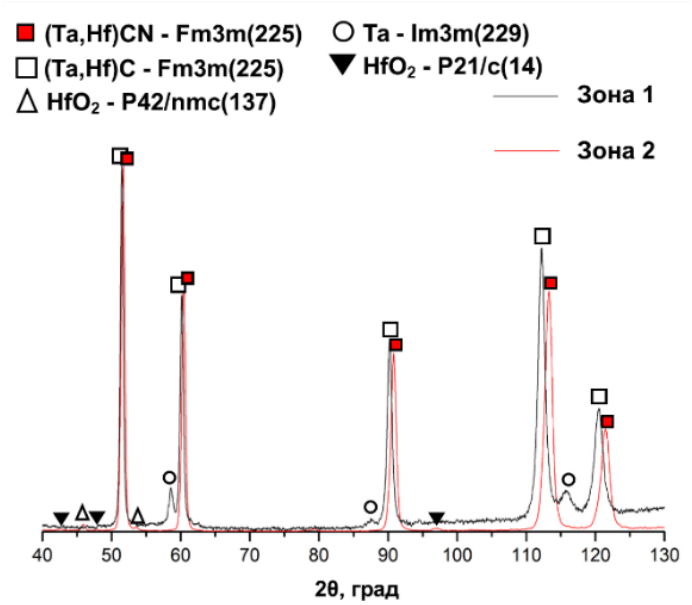


Рисунок 16 – Дифрактограммы характерных зон системы тантал-гафний-углерод-азот, сформировавшихся на стадиях карбидизации и азотирования

Для консолидации (Ta,Hf)CN был применён режим спекания (T = 2000 °C, t = 20 мин; P = 50 МПа), отработанный на системе Hf-C-N. Кристаллическая структура всех образцов после ИПС осталась неизменной в сравнении с их структурой после СВС и соответствует Fm3m (225) (NaCl). Кроме того, наблюдается фаза HfO_2. Содержание HfO_2 не превышает 6 – 7 вес. %, что подтверждается данными химического анализа.

На рисунке 17 показаны микроструктуры образцов после ИПС. Согласно данным энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС), элементы Hf, Ta, C и N распределены равномерно по всему образцу, однако наблюдаются в незначительном количестве области, соответствующие оксиду гафния HfO_2 (темно-серые области). Все три образца характеризуются различными по размеру зёрнами основной фазы (Ta,Hf)CN (светло-серые области). Наименьший размер зерна наблюдался у образца T25H75CN (от 3 до 5 мкм) (рисунок 17 а, г). С уменьшением содержания гафния в образцах размер зерна увеличивался до 6 – 10 мкм и 10 – 15 мкм для T50H50CN и T80H20CN соответственно.

Среди исследованных карбонитридных образцов керамика T25H75CN показала самую высокую твердость H = 19,4 ГПа. Увеличение количества тантала в образцах приводит к снижению твердости. Для составов T80H20CN и T50H50CN значения твердости составили 16,4 и 18,7 ГПа соответственно, которые сопоставимы со значениями твердости двойных карбидов (Ta,Hf)C. При этом, состав с высоким содержанием Ta характеризуется более высокой теплопроводностью 26 Вт/м·К.

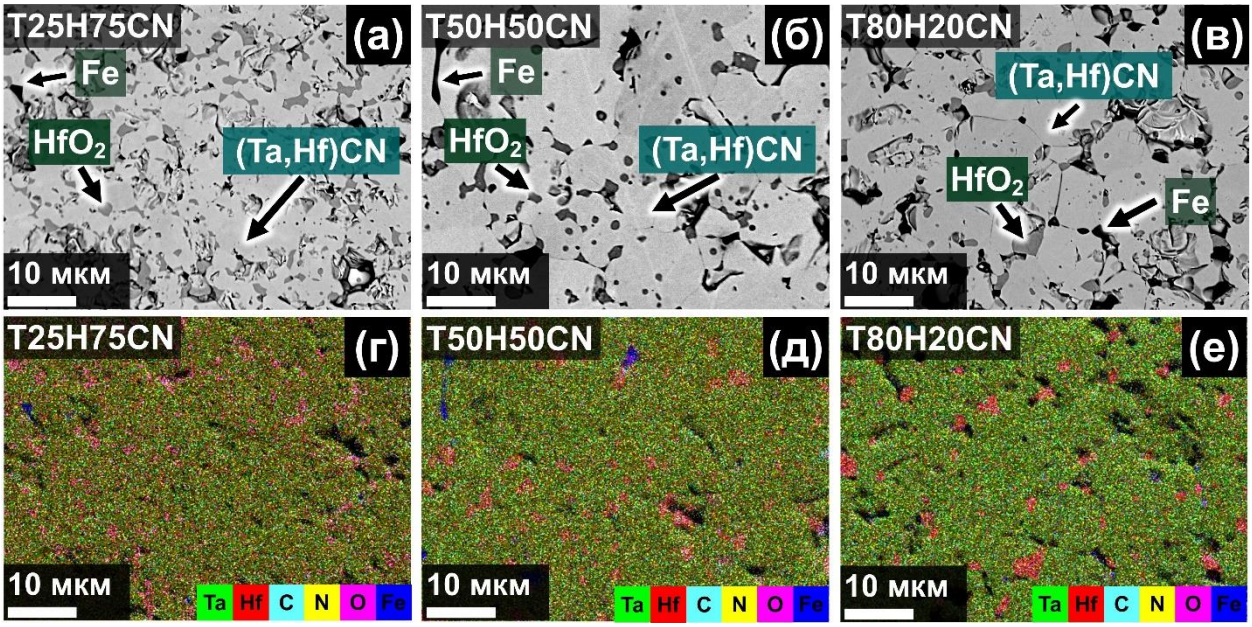


Рисунок 17 – Микрофотографии (Ta,Hf)CN различного состава после ИПС (а – в) и карты распределения элементов (г – е)

В главе 5 исследованы особенности высокотемпературного окисления консолидированных керамик Hf(C,N), Hf(C,N)-SiC и (Ta,Hf)CN.

На рисунке 18 представлены кинетические кривые изменения массы образцов Hf(C,N) с 10 и 20 вес. % SiC (HfCN10SiC и HfCN20SiC), а также чистого $HfC_{0,5}N_{0,35}$ (HfCN) и двойного карбонитрида $Ta_{0,25}Hf_{0,75}C_{0,56}N_{0,31}$ (T25H75CN). Окисление Hf(C,N) при 1200 °C протекает с достаточно высокой скоростью ~ 0,03 мг/(см^2·с), после 60 минут образец был полностью окислен, что может быть объяснено формированием на поверхности рыхлого оксидного слоя с множеством мелких трещин.

В случае с Hf(C,N)-SiC рост оксидной плёнки осуществляется по параболическому закону, при этом на поверхности образуется оксидная плёнка, состоящая из двух слоёв: плотного и растрескивающегося. Оба слоя представляют собой матрицу из $HfSiO_4/HfO_2$ с аморфными включениями $Si_{1-x}Hf_xO_2$. Образец с 20 вес. % SiC характеризуется более низкой скоростью окисления ~ 0,011 мг/(см^2·с) в сравнении с HfCN10SiC (~ 0,014 мг/(см^2·с)), так как на его поверхности формируется более толстый самозалечивающийся слой $HfSiO_4/HfO_2/Si_{1-x}Hf_xO_2$.

Формирование двухфазной окалины протекает по следующему механизму (рисунок 19). Первоначально окисляются зёрна SiC и Hf(C,N) с образованием на их поверхности SiO_2 и HfO_2 соответственно:

$$SiC + O_2 = SiO_2 + CO_2 \quad (1)$$

$$2SiC + 3O_2 = 2SiO_2 + 2CO \quad (2)$$

$$HfC_{0,5}N_{0,35} + 1{,}85O_2 = HfO_2 + 0{,}5CO_2 + 0{,}35NO_2 \quad (3)$$

$$HfC_{0,5}N_{0,35} + 1{,}6O_2 = HfO_2 + 0{,}5CO + 0{,}35NO_2 \quad (4)$$

$$HfC_{0,5}N_{0,35} + 1{,}675O_2 = HfO_2 + 0{,}5CO_2 + 0{,}35NO \quad (5)$$

$$HfC_{0,5}N_{0,35} + 1{,}425O_2 = HfO_2 + 0{,}5CO + 0{,}35NO \quad (6)$$

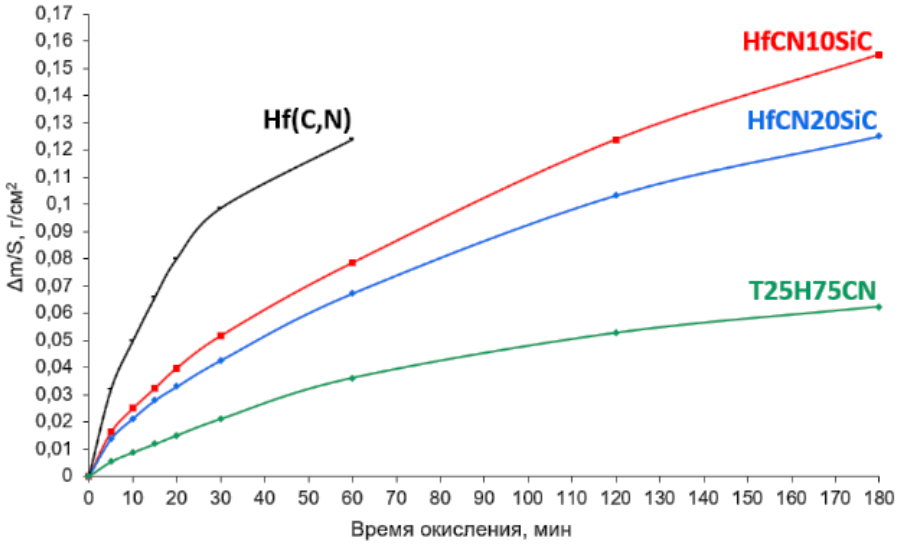


Рисунок 18 – Кинетические кривые окисления консолидированных образцов Hf(C,N) и Hf(C,N) с 10 и 20 вес. % SiC (1200 °C)

Так как в композите преобладает фаза Hf(C,N), то содержание образовавшегося HfO_2 выше, чем SiO_2. Поэтому SiO_2 и HfO_2 вступают в реакцию с образованием ортосиликата гафния $HfSiO_4$ и моноклинного HfO_2 (P21/c (14)):

$$2HfO_2 + SiO_2 = HfSiO_4 + HfO_2 \quad (7)$$

Параллельно с этим некоторое количество гафния (от 4 до 5 ат. %) внедряется в решётку SiO_2, приводя к формированию зёрен твердого раствора $Si_{1-x}Hf_xO_2$. Образованные силикаты $HfSiO_4$ и Si_{1-x} Hf_xO_2 способствуют залечиванию микротрещин и пор в растрескивающемся каркасе HfO_2. Окисление Hf(C,N)-SiC сопровождается выделением газообразных продуктов реакции (CO, CO_2, NO, NO_2 и SiO) сквозь окалину, что объясняет формирование трещин в верхнем слое. Дальнейшее окисление подложки происходит за счёт диффузии кислорода сквозь оксидный слой. Благодаря тому, что скорость диффузии кислорода в силикатах на четыре порядка ниже, чем в оксиде гафния, скорость окисления существенно снижается.

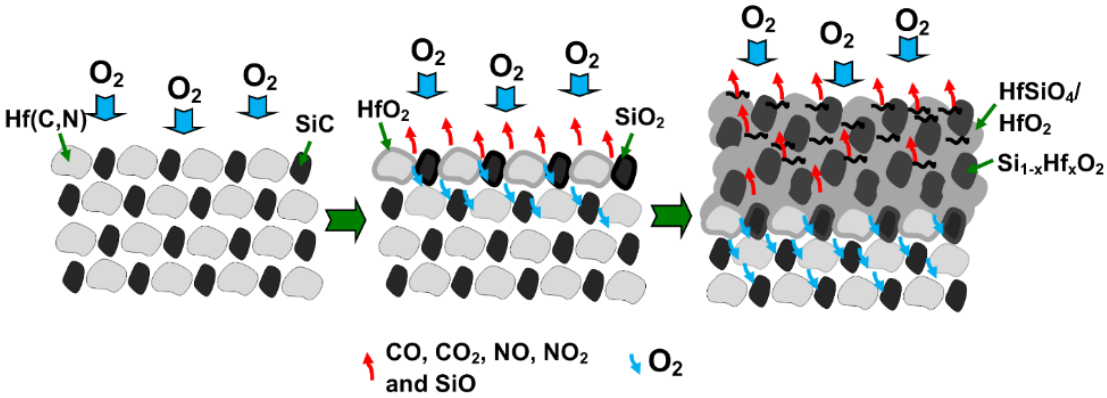


Рисунок 19 – Механизм формирования оксидного слоя в образцах Hf(C,N)-SiC

Характер окисления T25H75CN соответствует параболическому закону. На границе образец/оксидный слой формируется сложный оксид, состоящий из $Hf_6Ta_2O_{17}$ и моноклинного HfO_2. Можно предположить, что окисление протекает по следующему механизму (рисунок 20). Первоначально на поверхности зёрен (Ta,Hf)CN формируются Ta_2O_5 и HfO_2:

$$8Ta_{0,25}Hf_{0,75}C_{0,5}N_{0,31} + 14{,}98O_2 = Ta_2O_5 + 6HfO_2 + 4CO_2 + 2{,}48NO_2 \quad (8)$$

$$8Ta_{0,25}Hf_{0,75}C_{0,5}N_{0,31} + 10{,}98O_2 = Ta_2O_5 + 6HfO_2 + 4CO + 2{,}48NO_2 \quad (9)$$

$$8Ta_{0,25}Hf_{0,75}C_{0,5}N_{0,31} + 13{,}74O_2 = Ta_2O_5 + 6HfO_2 + 4CO_2 + 2{,}48NO \quad (10)$$

$$8Ta_{0,25}Hf_{0,75}C_{0,5}N_{0,31} + 11{,}74O_2 = Ta_2O_5 + 6HfO_2 + 4CO + 2{,}48NO \quad (11)$$

Так как соединение T25H75CN характеризуется высоким содержанием Hf, на поверхности частиц образуется преимущественно HfO_2. Поскольку энергия Гиббса образования Ta_2O_5 (ΔG = - 1972 кДж/моль) более отрицательна в сравнении с HfO_2 (ΔG = - 1088 кДж/моль), вероятнее всего, Ta_2O_5 располагается на поверхности HfO_2. Оксид гафния и оксид тантала при 1200 °C вступают в реакцию друг с другом, образуя $Hf_6Ta_2O_{17}$. В образце T25H75CN соотношение Hf:Ta составляет 3:1, поэтому, согласно фазовой диаграмме HfO_2-Ta_2O_5, в процессе окисления на его поверхности должен формироваться $6HfO_2 \cdot Ta_2O_5$ ($Hf_6Ta_2O_{17}$) и моноклинный HfO_2:

$$Ta_2O_5 + 6HfO_2 = 6HfO_2 \cdot Ta_2O_5 \quad (12)$$

В процессе окисления (Ta,Hf)CN образуются газообразные CO, CO_2, NO и NO_2, которые при прохождении сквозь оксидный слой оставляют за собой поры и трещины.

Тантал-гафниевый оксид характеризуется более низкой скоростью диффузии кислорода в сравнении с HfO_2, что объясняет более низкую скорость окисления T25H75CN ~ 0,006 мг/(см^2·с) в сравнении с другими образцами.

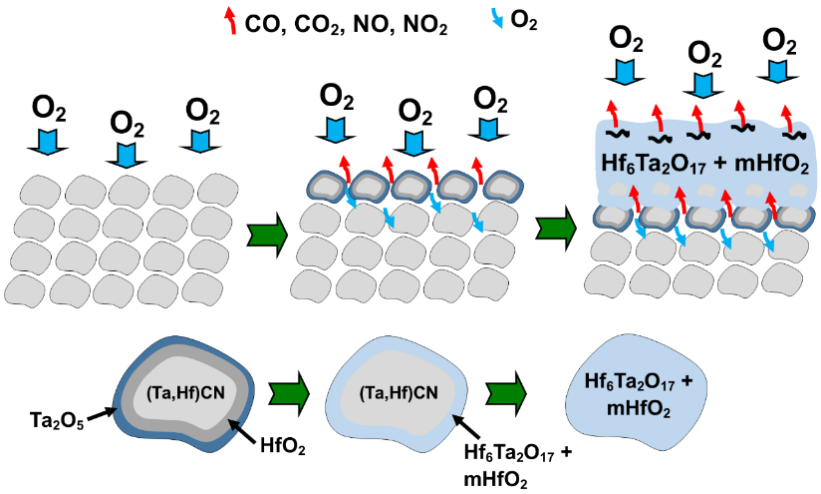
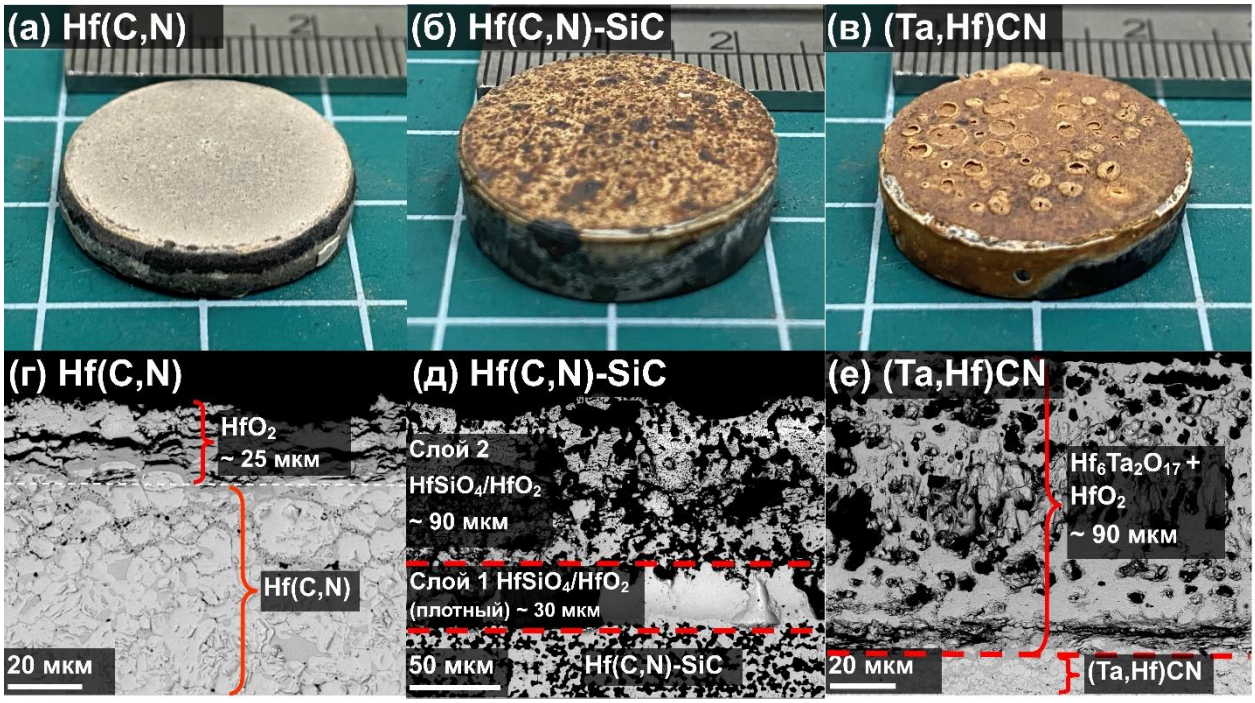


Рисунок 20 – Механизм окисления T25H75CN

В рамках данной работы было проведено исследование окислительной стойкости керамик Hf(C,N), Hf(C,N)-SiC и (Ta,Hf)CN в высокотемпературном газовом потоке мощностью 2,85 МВт/м^2 в течение 110 с. Температуры поверхностей Hf(C,N) и (Ta,Hf)CN под воздействием теплового потока достигали 2400 °C и оставались практически неизменными в интервале от 40 до 110 с, при этом температура поверхности Hf(C,N)-SiC линейно возрастала в интервале от 40 до 90 с до максимального значения 2100 °C, затем в интервале от 90 до 110 с оставалась неизменной. Менее интенсивный нагрев Hf(C,N)-SiC при аналогичной мощности потока связан с более высокой теплопроводностью образца в сравнении с Hf(C,N) и (Ta,Hf)CN. Линейное увеличение температуры может быть объяснено протеканием различных физико-химических процессов, в результате которых формируется плотный оксидный слой $HfSiO_4$.

На рисунке 21 представлены фотографии и микроструктуры образцов после испытаний. Все керамические материалы сохранили свою целостность (рисунок 21 а, б, в). Для Hf(C,N) массовая скорость окисления составила 0,6 мг/(см^2·с), линейная – 0,0045 мм/с. На поверхности карбонитрида гафния сформировался оксидный слой HfO_2 с крупными продольными трещинами (рисунок 21 г). Введение SiC способствовало снижению массовой и линейной скоростей окисления до 0,03 мг/(см^2·с) и 0,0011 мм/с соответственно за счёт образования двуслойного оксидного слоя, состоящего преимущественно из ортосиликата гафния с некоторым количеством HfO_2 и $Si_{1-x}Hf_xO_2$ (рисунок 21 д). Наименьшие скорости окисления наблюдались у образца (Ta,Hf)CN 0,01 мг/(см^2·с) и 0,0008 мм/с, что можно

объяснить образованием плотного оксидного слоя $Hf_6Ta_2O_{17}$ + m-HfO_2 (рисунок 21 е), препятствующего диффузии кислорода.



а, г – Hf(C,N); б,д – Hf(C,N)-SiC; в,е – (Ta,Hf)CN

Рисунок 21 – Фотографии и микроструктуры образцов после испытаний

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Установлено, что карбидообразование играет ведущую роль при фильтрационном горении в среде азота механоактивированной (МА) реакционной смеси Hf + 0,5C. Скорость горения не зависит от давления азота и составляет 27 см/с.

2. Исследовано влияние давления азота и состава МА реакционной смеси Hf + xC (при x = 0,5; 0,67 и 0,8) на фазовый состав продуктов синтеза. Установлено, что в процессе горения смеси Hf + xC (x = 0,5) недостаток азота в зоне реакции при давлениях от 0,05 до 0,6 МПа приводит к образованию трёхфазного продукта, состоящего из $HfC_{0,5}N_{0,2}$, HfN и $HfN_{0,4}$. В процессе фильтрационного горения МА смеси Hf + 0,5C при давлении азота 0,8 МПа формируется однофазный твердый раствор $HfC_{0,5}N_{0,35}$. При x = 0,67, 0,8 недостаток вакансий в решётках $HfC_{0,67}$ и $HfC_{0,8}$ приводит к образованию двухфазного продукта, состоящего из Hf(C,N) и $HfN_{0,4}$.

3. Экспериментально установлено, что температура плавления керамики $HfC_{0,5}N_{0,35}$ превышает 3890 °C.

4. Установлен двухстадийный механизм фазообразования в волне горения системы Hf-C-N. На 1-й стадии в зоне горения происходит формирование нестехиометрического

карбида, при недореагировании гафния, а на 2-й стадии в зоне догорания гафний плавится, азот и углерод растворяются в расплаве, параллельно с этим азотируется нестехиометрический карбид, и образуется однофазный карбонитрид $HfC_{0,5}N_{0,35}$. Схожий механизм наблюдался в волне горения системы Ta-Hf-C-N с высоким содержанием гафния.

5. Изучено влияние соотношения Ta/Hf на структурообразование (Ta,Hf)CN в процессе горения МА смесей при давлении азота 0,8 МПа. Продукт горения с высоким содержанием Hf характеризуется губчатой структурой, что объясняется плавлением основного компонента, газовыделением и быстрой кристаллизацией во фронте горения. Повышение количества Ta в реакционной смеси приводит к снижению температуры горения и формированию субмикронных зёрен.

6. Исследовано влияние параметров процесса ИПС на остаточную пористость керамических материалов на основе Hf(C,N), Hf(C,N)-SiC и (Ta,Hf)CN. Карбонитрид гафния, а также тантал-гафниевые карбонитриды, полученные при T = 2000 °C, t = 20 мин, P = 50 МПа, имеют относительную плотностью более 98 % и высокие механические свойства (H = 16,4 – 21,3 ГПа, K_{1C} ~ 5 МПа·м$^{1/2}$). Введение карбида кремния в количестве снижает температуру консолидации до 1800 °C и повышает теплопроводность Hf(C,N) до значений 80-106 Вт/м·К . При этом остаточная пористость не превышает 2 %, твердость и трещиностойкость достигаю значений от 19,7 до 21,9 ГПа и ~ 5 МПа·м$^{1/2}$, соответственно.

7. Исследованы кинетика и механизм окисления керамик Hf(C,N), Hf(C,N)-SiC и (Ta,Hf)CN при 1200 °C на воздухе. Показано, что кинетика окисления подчиняется параболическому закону. Карбонитрид $HfC_{0,5}N_{0,35}$ имеет наибольшую скорость окисления ~ 0,03 мг/(см^2·с), а введение SiC в количестве 10 и 20 вес. % снижает скорость до 0,014 и 0,011 мг/(см^2·с), соответственно, в результате образования двуслойной защитной плёнки, представляющей собой матрицу из $HfSiO_4$/HfO_2 с аморфными включениями $Si_{1-x}Hf_xO_2$. Благодаря образованию тугоплавкого оксида $Hf_6Ta_2O_{17}$ с высокой плотностью и адгезией к подложке керамика на основе карбонитрида $Ta_{0,25}Hf_{0,75}C_{0,5}N_{0,31}$ показала наименьшую скорость окисления 0,006 мг/(см^2·с).

8. Керамики на основе Hf(C,N), Hf(C,N)-SiC и (Ta,Hf)CN сохраняют свою целостность в высокотемпературном газовом потоке мощностью 2,8 МВт/м^2 при температуре до 2300 °C в течение 110 с. Наилучшую стойкость к окислению в ходе динамических испытаний продемонстрировали образцы Hf(C,N)-SiC и (Ta,Hf)CN, что обусловлено образованием на поверхности защитных слоёв $HfSiO_4$ или $Hf_6Ta_2O_{17}$. Линейная и массовая скорости окисления не превышали 0,0011 мм/с и 0,03 мг/(см^2·с), соответственно.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК и входящих в базы данных Scopus и WoS:

1. Nepapushev A.A., **Buinevich (Suvorova) V.S**, Gallington L.C., Pauls J.M., Orlova T., Miloserdova O.M., Chapysheva N.V., Rogachev A.S., Mukasyan A.S. Kinetics and mechanism of mechanochemical synthesis of hafnium nitride ceramics in a planetary ball mill // Ceramics International. – 2019. – V. 18. – C. 24818-24826. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.08.224

2. **Buinevich (Suvorova) V.S**, Nepapushev A.A., Moskovskikh D.O., Trusov G.V., Kuskov K.V., Vadchenko S.G., Rogachev A.S., Mukasyan A.S. Fabrication of ultra-high-temperature nonstoichiometric hafnium carbonitride via combustion synthesis and spark plasma sintering // Ceramics International. – 2020. – Т. 46. – №. 10. – С. 16068-16073. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.03.158

3. **Buinevich (Suvorova) V.S**, Nepapushev A.A., Moskovskikh D.O., Trusov G.V., Kuskov K.V., Mukasyan A.S. Mechanochemical synthesis and spark plasma sintering of hafnium carbonitride ceramics // Advanced Powder Technology. – 2021. – Т. 32. – №. 2. – С. 385-389. DOI: 10.1016/j.apt.2020.12.018

4. **Buinevich (Suvorova) V.S**, Nepapushev A.A., Moskovskikh D.O., Kuskov K.V., Yudin S.N., Mukasyan A.S. Ultra-high-temperature tantalum-hafnium carbonitride ceramics fabricated by combustion synthesis and spark plasma sintering // Ceramics International. – 2021. – Т. 47. – №. 21. – С. 30043-30050. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.07.18

5. **Suvorova V.S**, Nepapushev A.A., Moskovskikh D.O., Trusov G.V., Kuskov K.V., Kolesnikov E.A. Fabrication and oxidation resistance of the hafnium carbonitride – Silicon carbide composites // Ceramics International. – 2022 (in press). DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.05.055

Патент на изобретение:

Способ получения сверхвысокотемпературного керамического материала на основе карбонитрида гафния: пат. 2729277 Российская Федерация: B22F 3/23, C04B 35/56, C22C 29/02, C04B 35/645 / **Буйневич (Суворова) В.С.**, Непапушев А.А., Московских Д.О., Рогачёв А.С., Мукасьян А.С. заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС – № 2019143363; заявл. 24.12.2019; опубл. 05.08.2020, Бюл. № 22. – 8 с. (ВАК)

Публикации в материалах международных научно-технических конференций:

1. **Буйневич (Суворова) В.С.**, Непапушев А.А., Мукасьян А.С. Получение порошка карбонитрида гафния и сверхвысокотемпературной керамики на его основе /

Международная конференция «Синтез и консолидация порошковых материалов (SCPM-2018), 23-26 октября 2018 г, г. Черноголовка. DOI:10.30826/SCPM2018045

2. **Буйневич (Суворова) В.С.**, Непапушев А.А., Московских Д.О. Получение сверхвысокотемпературного керамического материала на основе карбонитрида гафния методами механохимического синтеза и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Всероссийская молодёжная научно-практическая конференция «Орбита молодёжи» и перспективны развития российской космонавтики, 24-28 сентября 2018 г, г. Красноярск. https://www.elibrary.ru/item.asp?id=36944602

3. Непапушев А.А., **Буйневич (Суворова) В.С.**, Рогачёв А.С., Мукасьян А.С. Получение сверхвысокотемпературной керамики на основе карбонитрида гафния методами механохимического синтеза и СВС / Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества, 1–5 октября 2018 г., г. Суздаль. https://www.elibrary.ru/item.asp?id=38517501

4. **Buinevich (Suvorova) V.S**, Nepapushev A.A., Trusov G.V., Moskovskikh M.O., Rogachev A.S., Mukasyan A.S. Spark plasma sintering and self-propagating high-temperature synthesis of ultra-high temperature ceramics Hf-C-N / International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 16-20 сентября 2019 г., г. Москва. DOI: 10.24411/9999-0014A-2019-10025

5. **Buinevich (Suvorova) V.S**, A.A. Nepapushev, G.V. Trusov, D.O. Moskovskikh, A.S. Rogachev, A.S. Mukasyan Self-propagating high-temperature synthesis and mechanochemical synthesis of ultra-high temperature ceramics Hf-C-N for exploitation in extreme conditions / The Thirteenth Conference for Young Scientists in Ceramics, 16-19 октября 2019 г., г. Нови-Сад, Сербия. http://cysc.mima.solutions/wp-content/uploads/2019/10/Book-of-Abstarcts-CYSC-2019.pdf