

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования «Национальный исследовательский технологический университет
«МИСИС»

На правах рукописи

Московских Дмитрий Олегович

ПОЛУЧЕНИЕ БИНАРНЫХ И МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ КАРБИДОВ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВС, ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ
ОБРАБОТКИ И ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

2.6.5 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук

Научный консультант: доктор физико-математических наук
Рогачев Александр Сергеевич

Москва – 2025

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ПОЛУЧЕНИЕ ПЕРЕДОВЫХ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ	16
1.1 Использование самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для получения порошковых материалов.....	16
1.1.1 Возможности СВС: Виды горения и получаемые продукты реакции	19
1.1.2 Управление и контроль СВС: Термодинамика и кинетика.....	24
1.1.3 Перспективные материалы нового поколения: высокоэнтروпийные материалы, 2D- структуры и наноматериалы.....	30
1.2 Высокоэнергетическая механическая обработка (ВЭМО): классификация и применение	35
1.2.1 Общее представление о процессе механической обработки порошка	35
1.2.2 Классификация и области применения	37
1.3 Выводы по литературному обзору. Постановка целей и задач исследования.....	40
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЖИМОВ ВЭМО, ИХ ВЛИЯНИЯ НА СТРУКТУРУ И РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ	42
2.1 Система Ni–Al	46
2.2 Система Ti–Si.....	48
2.3 Система Si–C	50
2.4 Выводы по Главе 2	52
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ СТРУКТУРИРОВАНИЯ И ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ Si–C.....	54
3.1 Влияние параметров механической обработки на фазовый состав и структуру реакционных частиц Si–C	56
3.2 Влияние типа исходного углеродного порошка на формирование частиц Si–C.....	62
3.3 Особенности процесса СВС порошка карбида кремния.....	71
3.4 Кинетика процесса самовоспламенения Si–C	77
3.5 Выводы по Главе 3	80
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ СТРУКТУРИРОВАНИЯ И ФАЗООБРАЗОВАНИЯ Ta–Ti–Nb–Zr–Hf И РЕАКЦИОННЫХ ГРАНУЛАХ Ta–Ti–Nb–Zr–Hf–C	83
4.1 Влияние параметров ВЭМО на фазовый состав и структуру Ta–Ti–Nb–Zr–Hf и Ta–Ti–Nb– Zr–Hf–C	83
4.1.1 Низкоэнергетическая механическая обработка.....	83
4.1.2 Высокоэнергетическая механическая обработка	88
4.2 СВС ($Ta_{0,25}Ti_{0,25}Nb_{0,25}Zr_{0,25}$)C и ($Ta_{0,2}Ti_{0,2}Nb_{0,2}Zr_{0,2}X_{0,2}$)C (X=Hf, Mo и W)	94
4.3 Кинетика процесса самовоспламенения Ta–Ti–Nb–Zr–Hf–C.....	99

4.4 Выводы по Главе 4	102
ГЛАВА 5. ИСКРОВОЕ ПЛАЗМЕННОЕ СПЕКАНИЕ: ОТ СТАНДАРТНЫХ К РЕАКЦИОННЫМ УСЛОВИЯМ	103
5.1 Особенности электроимпульсного спекания	103
5.1.1 Электроискровое плазменное спекание (ИПС)	103
5.1.2 Реакционное ИПС (РИПС)	111
5.2 Наноструктурированная SiC керамика: ИПС порошков полученных разными СВС способами	130
5.2.1 Кинетика спекания различных СВС-порошков SiC	134
5.2.2 ИПС порошков SiC	141
5.2.3 РИПС реакционных частиц Si-C	146
5.3 Исследование влияния ВЭМО на структуру и свойства РИПС керамики В4С	149
5.4 Керамические композиты SiC-Ti ₃ SiC ₂	157
5.5 Керамические композиты SiC-Si ₃ N ₄	173
5.6 Керамические композиты SiC-HfCN	180
5.7 Выводы по Главе 5	185
ГЛАВА 6. ВЫСОКОЭНТРОПИЙНАЯ КЕРАМИКА: МАТЕРИАЛЫ С УЛУЧШЕННЫМИ СВОЙСТВАМИ	188
6.1 ИПС СВС-порошков (Ta _{0,25} Ti _{0,25} Nb _{0,25} Zr _{0,25})C и (Ta _{0,2} Ti _{0,2} Nb _{0,2} Zr _{0,2} X _{0,2})C (X=Hf, Mo и W)..	189
6.2 Влияние вакуумного отжига на фазовый состав, структуру и механические свойства керамики (Ta _{0,2} Ti _{0,2} Nb _{0,2} Zr _{0,2} Hf _{0,2})C	194
6.3 Исследование высокотемпературной ползучести керамики (Ta _{0,2} Ti _{0,2} Nb _{0,2} Zr _{0,2} Hf _{0,2})C	206
6.4 Жаростойкость (Ta _{0,25} Ti _{0,25} Nb _{0,25} Zr _{0,25})C и (Ta _{0,2} Ti _{0,2} Nb _{0,2} Zr _{0,2} X _{0,2})C (X=Hf, Mo и W)	227
6.4.1 Динамическое окисление в диапазоне от 25 до 1200 °C	228
6.4.2 Изотермическое окисление на воздухе при 1200 °C	242
6.4.3 Структурные изменения керамики (Ta _{0,2} Ti _{0,2} Nb _{0,2} Zr _{0,2} Hf _{0,2})C при окислении	250
6.5 Испытания радиационной стойкости керамики (Ta _{0,2} Ti _{0,2} Nb _{0,2} Zr _{0,2} Hf _{0,2})C при облучении ионами гелия	253
6.6 Выводы по Главе 6	257
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	259
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	262
ПРИЛОЖЕНИЕ А	291
ПРИЛОЖЕНИЕ Б	292
ПРИЛОЖЕНИЕ В	295
ПРИЛОЖЕНИЕ Г	298
ПРИЛОЖЕНИЕ Д	299
ПРИЛОЖЕНИЕ Е	300

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Развитие технологий предъявляет повышенные требования к функциональным и конструкционным материалам, используемым в машиностроении, авиационно-космической отрасли, энергетике, микроэлектронике и других областях промышленности. Острая потребность в высокотемпературных и ультравысокотемпературных материалах, обладающих жаростойкостью и жаропрочностью выше 2000 °С, стимулировала интенсивные исследования во всем мире. Ведется активный поиск и синтез новых керамик на основе ультратугоплавких карбидов, карбонитридов, нитридов, в том числе многокомпонентных соединений. За последние два десятилетия наблюдалось стремительное развитие области так называемых высокоэнтропийных сплавов и соединений, включающих пять и более основных металлических компонентов, которые образуют разупорядоченные твердые растворы. Такие соединения показали ряд уникальных свойств, а в авторитетных научных изданиях появились публикации, указывающие на формирование новой парадигмы в материаловедении. В качестве наиболее перспективных рассматриваются такие материалы как (TaTiNbZr)C, (TaTiNbZrHf)C, (TiZrNbMo)N и др., которые показали повышенную стабильность, высокую твердость, жаростойкость и сопротивление к термической ползучести. Однако их синтез сопряжён с рядом трудностей, включая неравномерность распределения компонентов, фазовую сегрегацию и ограниченную термодинамическую совместимость, преодоление которых требует проведения фундаментальных исследований и технологических разработок. Ведутся работы по созданию новых материалов с повышенными свойствами на основе таких «традиционных» соединений, как карбид кремния и карбид бора, — путем тонкой настройки структуры, получения нанокристаллических, многофазных и композиционных материалов.

Проблема создания новых материалов делает актуальной разработку методов для их получения. Одним из наиболее перспективных направлений в области синтеза таких материалов является использование сочетания высокоэнергетической механической обработки (ВЭМО) и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Научные и технологические основы ВЭМО и механохимических процессов были заложены в трудах В.В. Болдырева, Н.З. Ляхова, В.И. Аввакумова, М.А. Корчагина, Е.А. Левашова, К.Н. Егорычева, В.В. Курбаткиной, А.С. Рогачева, Т.К. Талако и других российских и зарубежных ученых. Оба метода обладают рядом уникальных преимуществ: ВЭМО позволяет осуществлять предварительное измельчение, активацию и смешивание компонентов на наноуровне, а СВС обеспечивает быстрый и энергосберегающий синтез с высокой температурой и скоростью. Для эффективного совместного применения этих методов требуется понимание фундаментальных механизмов воздействия

предварительной ВЭМО на реакционную способность СВС-составов, закономерности протекания процесса СВС, структуру и свойства синтезируемых продуктов и материалов.

Не менее актуальной задачей является последующая консолидация синтезированных СВС-порошков. В этом направлении особое значение приобретают методы искрового плазменного спекания (ИПС) и реакционного искрового плазменного спекания (РИПС). Благодаря комбинации импульсного тока и давления, ИПС позволяет достичь высокой плотности материалов при существенно более низких температурах и за минимальное время по сравнению с традиционным спеканием. РИПС же объединяет процессы синтеза и уплотнения в одном технологическом цикле, что открывает возможность прямого получения керамики и композиционных материалов из реакционноспособных смесей. Эти подходы обеспечивают сохранение заданной структуры и формирование материалов с уникальными эксплуатационными характеристиками.

До настоящего времени получены отдельные экспериментальные данные для разных систем, но остается особенно актуальной задача выявления общих закономерностей воздействия ВЭМО на процессы СВС и РИПС. Особенно актуальной является проблема осуществления СВС в низкоэкзотермичных системах, таких как Si-C, B-C и др., где теплового эффекта реакции недостаточно для инициирования самоподдерживающегося процесса. В таких системах механическая активация способна не только значительно снизить температуру воспламенения, но и изменить механизм синтеза. До сих пор остается слабо исследованным вопрос микроструктурной преемственности между стадиями механообработки и горения: сохраняется ли структура агломератов, образовавшихся в процессе ВЭМО, в волне СВС, как изменяется удельная поверхность, какие механизмы доминируют при формировании целевого продукта или материала. Ответы на эти вопросы позволят перейти от эмпирических методов подбора условий к целенаправленному проектированию микроструктуры конечного материала.

Таким образом, актуальность диссертационного исследования заключается в следующем:

- Разработка и апробация новых подходов к получению керамических материалов на основе простых и комплексных соединений SiC, B₄C, SiC-Ti₃SiC₂, SiC-Si₃N₄ и SiC-HfCN, (Ta_{0,25}Ti_{0,25}Nb_{0,25}Zr_{0,25})C и (Ta_{0,2}Ti_{0,2}Nb_{0,2}Zr_{0,2}X_{0,2})C (X = Hf, Mo или W);
- Изучение влияния параметров ВЭМО на структуру и реакционную способность порошковых смесей в системах Si-C, B-C и многокомпонентных Ta-Ti-Nb-Zr-C и Ta-Ti-Nb-Zr-X-C (X = Hf, Mo или W);
- Оптимизация условий инициирования и протекания СВС в низкоэкзотермичной системе Si-C и многокомпонентных Ta-Ti-Nb-Zr-C и Ta-Ti-Nb-Zr-X-C (X = Hf, Mo или W);
- ИПС и исследование компактных керамических материалов, отвечающих актуальным потребностям современных промышленных технологий.

Учитывая вышесказанное, выбор темы диссертационного исследования представляется не только обоснованным, но и соответствующим современным вызовам в области материаловедения и порошковой технологии. Данная диссертационная работа обобщает результаты исследований по разработке и исследованию различных порошковых материалов, полученных методами СВС, ВЭМО и ИПС/РИПС, выполненные автором за период с 2011 по 2025 год.

Актуальность диссертационного исследования подтверждается выполнением ее в рамках следующих проектов:

- Проект РНФ 23-79-10217 «Получение субмикrokристаллических высокоэнтропийных карбидов с улучшенными свойствами для работы в экстремальных условиях» (2023–2026 гг.).

- Соглашение 075-15-2025-671 о предоставлении из федерального бюджета грантов в форме субсидий «Влияние структуры и стехиометрии на высокотемпературную ползучесть и механизмы повреждаемости высокоэнтропийной карбидной и карбонитридной керамики» (2025–2027 гг.).

- Проект РНФ 18-79-10215 «Высокоэнтропийная керамика и сплавы – новая платформа для создания материалов с улучшенными свойствами» (2018–2023 гг.).

- Проект РФФИ 17-33-50054 мол_нр «Разработка новой режущей наноструктурированной керамики на основе оксида алюминия с добавками карбида и нитрида кремния методом искрового плазменного спекания» (2017–2018 гг.).

- Проект РФФИ 14-03-31641 мол_а «Нанопорошок карбида кремния: синтез и исследование механизма структурообразования» (2014–2015 гг.).

- Международный грант НИТУ «МИСиС» № К2-2014-001 на государственную поддержку реализации Программы повышения конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров исследований для проведения научного исследования по направлению «Керамические конструкционные наноматериалы; Металлические катализаторы; Реакционные нанопольги Соединение тугоплавких и разнородных материалов».

- Государственный контракт № 14.А18.21.1944 от 14 ноября 2012 г. «Наноструктурные керамические материалы» в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы, проводимых коллективами под руководством приглашенных исследователей по научному направлению «Индустрия наносистем».

Цель и задачи исследований

Целью работы являлось создание керамических материалов на основе SiC , B_4C и высокотемпературных многокомпонентных карбидов $(\text{Ta}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{Nb}_{0,25}\text{Zr}_{0,25})\text{C}$ и $(\text{Ta}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{X}_{0,2})\text{C}$ ($\text{X} = \text{Hf}$, Mo или W) для работы в условиях экстремальных температур, агрессивных сред и механических нагрузок. Достижение цели предусматривает использование

комплекса методов, таких как ВЭМО, СВС и ИПС, а также фундаментальных знаний о процессах формирования структуры и свойств этих материалов.

Для достижения поставленной цели были решены следующие научные задачи:

1. Реализация комбинирования ВЭМО, СВС и ИПС для направленного синтеза карбидных соединений, включая многокомпонентные – «высокоэнтропийные» материалы.
2. Высокоскоростная видеосъёмка процессов, происходящих внутри размольных барабанов планетарной центробежной мельницы при ВЭМО модельных систем Si–C, Ni–Al, Ti–Si, с целью установления закономерностей влияния траекторий движения мелющих тел на структуру и реакционную способность смесей, разработка подходов к тонкой настройке структурообразования в условиях ВЭМО.
3. Установление влияния параметров ВЭМО на структуру и размер реакционных частиц, а также на воспроизводимость структуры СВС-порошков. Определение условий, при которых микроструктура реакционных гранул, сформированных в процессе ВЭМО, сохраняется в продуктах горения.
4. Разработка и валидация методов получения порошков среднеэнтропийных карбидов (СЭК) $(\text{Ta}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{Nb}_{0,25}\text{Zr}_{0,25})\text{C}$, высокоэнтропийных (ВЭК) $(\text{Ta}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{X}_{0,2})\text{C}$ ($\text{X} = \text{Hf}, \text{Mo}, \text{W}$), а также синтез металлических и реакционных $\text{Me}+\text{C}$ прекурсоров на основе многокомпонентных систем.
5. Получение и исследование ИПС-образцов SiC, B_4C , SiC– Ti_3SiC_2 , SiC– Si_3N_4 и SiC–HfCN, многокомпонентных карбидов $(\text{Ta}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{Nb}_{0,25}\text{Zr}_{0,25})\text{C}$ и $(\text{Ta}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{X}_{0,2})\text{C}$ ($\text{X} = \text{Hf}, \text{Mo}$ или W).
6. Исследование процессов ИПС и РИПС на примере систем Si–C и B–C, включая стадию горения и консолидации, с целью оптимизации параметров синтеза и снижения пористости конечного спеченного материала.

Научная новизна

1. Установлены закономерности траекторий движения мелющих тел в планетарной центробежной мельнице в зависимости от параметра K — соотношения частот вращения барабанов (0–1388 об/мин) и планетарного диска (694 об/мин). Экспериментально выделены три режима ВЭМО: каскадный ($K=1\text{--}1,5$), водопадный ($K=1,6\text{--}1,9$) и центробежный ($K=2,0$). Показано, что максимальная эффективность обработки достигается при $K=1,0\text{--}1,5$ за счёт преобладания процессов истирания и сдвига. На модельных бинарных системах показано формирование наноструктурированных частиц с размером ОКР 10–40 нм. Для системы Si–C установлено, что снижение температуры инициирования СВС до 1130 °C (на 400 °C ниже исходной смеси) связано с накоплением дефектов, аморфизацией углерода и образованием наномасштабных межфазных контактов, ускоряющих массоперенос.

2. Показано, что изменение продолжительности и интенсивности ВЭМО позволяют целенаправленно задавать микроструктуру СВС-порошков SiC. Теоретический анализ капиллярной инфильтрации и диффузии углерода в расплавленном кремнии показал, что характерные времена этих процессов находятся в диапазоне 10^{-8} – 10^{-7} с, что исключает развитие коалесценции реакционных частиц размером до 200 нм и обеспечивает сохранение исходной ВЭМО-структуры при переходе через жидкофазное состояние. Установленный механизм объясняет возможность получения СВС-порошка SiC при сохранении микроструктуры реакционных Si–C частиц.

3. Экспериментально установлено, что для ВЭМО-смеси Ta–Ti–Nb–Zr–C ($T_m = 1995$ °C) происходит плавление Ti и Zr, капиллярное растекание расплава и формирование зерен размером 1–5 мкм. В системе Ta–Ti–Nb–Zr–Hf–C ($T_m = 1740$ °C) горение протекает без коалесценции, благодаря чему сохраняется исходная микроструктура, а карбидные зерна имеют субмикронный размер.

4. Установлены закономерности ИПС СВС-порошков SiC, заключающиеся в том, что процесс протекает в две стадии: быстрая консолидация при предварительном нагреве и замедленное уплотнение при изотермической выдержке. Определены кинетические модели ИПС, позволяющие установить продолжительность выдержки до достижения предельной плотности SiC керамики. Оптимизация параметров ИПС (2000 °C, 90 МПа, 10 мин) позволила получить плотную керамику SiC с твердостью 24 ГПа, модулем упругости 450 ГПа и трещиностойкостью до $5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$.

5. Установлено, что при реакционном искровом плазменном спекании (РИПС) смесей Si–C и B–C экзотермическое взаимодействие компонентов (Si + C при 1150 °C, B + C при 1200 °C) обеспечивает одностадийное формирование плотной керамики SiC и B₄C. Установлено положительное влияние ВЭМО для B–C на структуру и механические свойства, заключающееся в формировании мелкозернистой (3–6 мкм) РИПС-керамики B₄C с твердостью до 36 ГПа и трещиностойкостью $4,5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, для сравнения при РИПС исходной смеси B+C формируется крупнозернистая структура (50 мкм) с твердостью 27 ГПа и трещиностойкостью $3,4 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$.

6. Исследованы кинетика окисления многокомпонентных карбидов на воздухе в изотермических условиях при 1200 °C. Для состава (Ta_{0,25}Ti_{0,25}Nb_{0,25}Zr_{0,25})C установлен переход от линейного к логарифмическому закону, для состава с Hf и Mo кинетика описывается степенным законом ($n=3$). Для состава с W выявлен переход от параболического закона к линейному, что связано с разрушением защитного барьера вследствие летучести WO₃. Установленные кинетические закономерности позволили определить связь жаростойкости ИПС-керамик с их химическим составом и подтвердили, что наивысшую стойкость к окислению демонстрирует (Ta_{0,2}Ti_{0,2}Nb_{0,2}Zr_{0,2}Hf_{0,2})C.

7. Установлен многостадийный механизм окисления $(\text{Ta}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Hf}_{0,2})\text{C}$ до $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, определяющий его высокую жаростойкость. На первой стадии процесс контролируется образованием ZrO_2 , на второй — формированием плотного барьерного слоя $\text{Ta}_2\text{Hf}_6\text{O}_{17}$, существенно повышающего жаростойкость $(\text{Ta}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Hf}_{0,2})\text{C}$, а на третьей стадии — образованием TiNb_2O_7 .

8. Установлено, что в интервале $1400\text{--}1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ при напряжениях от 150 до 300 МПа карбид $(\text{Ta}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Hf}_{0,2})\text{C}$ имеет скорость установившейся ползучести $10^{-8}\text{--}10^{-9}\text{ с}^{-1}$, которая снижена на 1–2 порядка по сравнению с бинарными карбидами тугоплавких металлов. Показано, что основным механизмом деформации является дислокационное скольжение, доля которого составляет около 90 %. Определена активная система скольжения $a/2\langle 0\bar{1}1 \rangle \{111\}$, характерная для карбидов с кристаллической структурой типа NaCl.

Практическое значение полученных результатов

1. Разработаны способы получения субмикронного порошка SiC (патент РФ № 2493937 от 27.09.13), нанокерамики SiC и B_4C методом совмещения самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и искрового плазменного спекания (патент РФ № 2614006 от 22.03.17), высокоэнтропийных карбидов на основе тугоплавких металлов Hf, Ta, Ti, Nb, Zr, Mo и W (ноу-хау зарегистрировано в депозитарии НИТУ МИСИС № 2-439-2021 ОИС от 19.04.21).

2. Разработана технологическая инструкция (ТИ 08-263801-2025) на процесс производства субмикронного СВС-порошка карбида кремния и изготовлена опытная партия керамических вставок SiC для абразивоструйных сопел, которые прошли успешные испытания на ООО «Бахметьевский завод», показав увеличение ресурса по сравнению с немодифицированными соплами на 63 %.

3. Результаты диссертационной работы прошли апробацию и внедрены в технологический процесс производства керамики SiC на НПФ «Керамика». Разработанный субмикронный СВС-порошок карбида кремния используется для получения сегментов SiC керамики размером $100\times 100\text{ мм}$, толщиной от 10 до 23 мм, обладающей комбинацией высоких свойств: твердостью 24,1 ГПа, трещиностойкостью $5\text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ и модулем упругости 450 ГПа. Эти характеристики делают материал перспективным для работы в условиях ударно-динамических нагрузок.

4. Разработанные режимы ВЭМО порошковых смесей внедрены на предприятии ООО Машиностроительный Завод «Активатор» в технологический процесс производства и проектирования планетарно центробежных мельниц типа «Активатор», предназначенных для измельчения и механической активации порошковых смесей.

5. В Национальном ядерном центре Республики Казахстан керамическая композиция $(\text{Ta}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Hf}_{0,2})\text{C}$ прошла испытания на радиационную стойкость при облучении ионами гелия с энергией 40 кэВ в диапазоне доз $(1-3) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. По сравнению с карбидом циркония облучение не привело к изменению фазового состава и смещению дифракционных линий основной фазы, что подтверждает высокую структурную устойчивость композиции к облучению.

6. По результатам испытаний высокоэнтропийная карбидная композиция $(\text{Ta}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Hf}_{0,2})\text{C}$, имеющая высокую радиационную, окислительную стойкость и устойчивость к ползучести при температурах до 1600 °С, рекомендована к использованию в АО «НИИ НПО «ЛУЧ».

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Закономерности влияния режимов ВЭМО на траектории движения мелющих тел, структуру и реакционную способность смесей Si–C, для использования в процессах СВС и РИПС.

2. Особенности протекания СВС в низкокзотермической системе Si–C, а также в многокомпонентных Ta–Ti–Nb–Zr–C и Ta–Ti–Nb–Zr–Hf–C. В системе Si–C реакция протекает без растекания жидкой фазы с сохранением микроструктуры исходной смеси с размером зерен 50–200 нм. Для системы Ta–Ti–Nb–Zr–C реализуется механизм с плавлением Ti и Zr с формированием СЭК-зёрен размером 1–5 мкм, а в системе Ta–Ti–Nb–Zr–Hf–C ($T_m = 1740 \text{ °C}$) горение протекает преимущественно в твёрдой фазе с сохранением исходной микроструктуры и формированием субмикронных ВЭК-зёрен.

3. Закономерности ИПС для системы Si–C, связанные с кинетикой спекания СВС-порошков SiC разной морфологии. Для РИПС фиксирование химического взаимодействия при температуре 1150 °С для смеси кремния с углеродом и при 1200 °С для бора с углеродом, что позволяет совмещать синтез и консолидацию в одном технологическом цикле и получать сопоставимые с ИПС керамические материалы.

4. Взаимосвязь состава и физико-механических свойств многокомпонентных карбидов, определяющая их повышенные характеристики: твёрдость 34 ГПа, трещиностойкость $5,8 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, скорость ползучести $10^{-8} - 10^{-9} \text{ с}^{-1}$ при 1400–1600 °С, жаростойкость при 1200 °С.

5. Механизмы окисления многокомпонентных карбидов, включая установление стадийности процесса и законов окисления, а также роли защитного оксида $\text{Ta}_2\text{Hf}_6\text{O}_{17}$, повышающего температурный порог окисления $(\text{Ta}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Hf}_{0,2})\text{C}$ на 110 °С и расширяющего интервал интенсивного окисления на 345 °С по сравнению $(\text{Ta}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{Nb}_{0,25}\text{Zr}_{0,25})\text{C}$.

6. Параметры ВЭМО, СВС и ИПС/РИПС для простых и комплексных керамик (SiC , B_4C , $(\text{TaTiNbZr})\text{C}$, $(\text{TaTiNbZrHf})\text{C}$, $(\text{TaTiNbZrMo})\text{C}$, $(\text{TaTiNbZrW})\text{C}$ и др.), позволяющие получать материалы с заданными структурой и свойствами.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность результатов подтверждается использованием современных аттестованных методов анализа состава, структуры и свойств материалов, воспроизводимостью полученных данных, а также согласованностью выводов работы с современными представлениями о природе исследуемых процессов. Основные результаты исследований, обобщенные в диссертационном исследовании, доложены и обсуждены более чем на 50 конференциях и симпозиумах.

Результаты работы представлены на следующих научных конференциях:

VII Международная школа-конференция «Перспективные высокоэнтروпийные материалы», г. Москва, Россия, 2025 г., V Международная школа-конференция «Перспективные высокоэнтропийные материалы», г. Санкт-Петербург, Россия, 2023 г., VI Международная конференция «Фундаментальные основы механохимических технологий» (FBMT-2022), г. Новосибирск, Россия, 2022 г., IV Международная школа-конференция «Перспективные высокоэнтропийные материалы», г. Черноголовка, Россия, 2022 г., XV International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis, г. Москва, Россия, 2019 г., CYSC 2019 - 3th Conference for Young Scientists in Ceramics, г. Нови-Сад, Сербия, 2019 г., The 2nd International Conference on High-Entropy Materials (ICHEM 2018), г. Чеджу, Южная Корея, 2018 г., VII Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», г. Суздаль, Россия, 2018 г., The 15th Conference & Exhibition of the European Ceramic Society (ECerS2017), г. Будапешт, Венгрия, 2017 г., XIV International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis, г. Тбилиси, Грузия, 2017 г., XIII International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis, г. Анталия, Турция, 2015 г., 23rd International Conference on Materials and Technology, г. Бернардин, Словения, 2015 г., Современные Металлические Материалы и Технологии (СММТ'15), г. Санкт-Петербург, Россия, 2015 г., 14 Conference of the European Ceramic Society, г. Толедо, Испания, 2015 г., 4th International Conference of Young Scientists - Chemistry Today, г. Ереван, Армения, 2014 г., XII international conference on Nanostructured Materials, г. Москва, Россия, 2014 г., Нанотехнологии функциональных материалов, г. Санкт-Петербург, Россия, 2014 г., CIMTEC 2014 - 13th International Conference on Modern Materials and Technologies, Montecatini Terme, Italy, 2014 г., Перспективные технологии консолидации материалов с применением электромагнитных полей, г. Москва, Россия, 2014 г., XI Всероссийская с международным участием школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых, г. Черноголовка, Россия, 2013 г., XII International Symposium on Self-Propagating High Temperature Synthesis, США, 2023 г., IV

Международная конференция «Фундаментальные основы механохимических технологий» (FBMT-2013), г. Новосибирск, Россия, 2013 г., X Всероссийская с международным участием школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых, Черноголовка, Россия, 2012 г., Italian-Russian Workshop, г. Кальяри, Италия, 2012 г.

Личный вклад автора

Диссертационная работа обобщает результаты исследований, выполненных автором самостоятельно и в сотрудничестве с коллегами в период 2011–2025 гг. Личный вклад автора состоит в разработке концептуальных идей, формулировании целей и постановке задач исследования, выборе объектов и методов их изучения. Автор осуществил планирование и проведение экспериментов, обработку и интерпретацию полученных данных, установление закономерностей фазо- и структурообразования, формулирование выводов. Существенный вклад автора связан с подготовкой научных публикаций, технической документации и материалов по защите результатов интеллектуальной деятельности. Работа Московских Д.О. по теме: «Новые многокомпонентные тугоплавкие керамики: от синтеза к высокотемпературному применению» в 2022 году была удостоена Премии Правительства города Москвы для молодых ученых в номинации «Технические и инженерные науки», за решение фундаментальной проблемы создания новых тугоплавких многокомпонентных керамических материалов, способов их получения, а также установления взаимосвязи между составом материалов и свойствами.

Публикации

По результатам диссертационной работы опубликовано 26 статей в рецензируемых журналах, в т.ч. 26 научных публикаций, входящих в перечень ВАК и Scopus. Получено 2 патента Российской Федерации и зарегистрировано 1 ноу-хау.

Основные результаты диссертационной работы представлены в следующих публикациях:

1. **Moskovskikh D.O.** Overview of Planetary Ball Milling Strategies for Tailoring Composite Powder Morphology and Reactivity // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2025. – Vol. 34. – No. 4. – P. 331–342.
2. **Moskovskikh D.O.**, Paramonov K.A., Nepapushev A.A., Shkodich N.F., Mukasyan A.S. Bulk boron carbide nanostructured ceramics by reactive spark plasma sintering // Ceramics International. – 2017. – Vol. 43. – No. 11. – P. 8190–8194.
3. **Moskovskikh D.O.**, Song Y., Rouvimov S., Rogachev A.S., Mukasyan A.S. Silicon carbide ceramics: Mechanical activation, combustion and spark plasma sintering // Ceramics International. – 2016. – Vol. 42. – No. 11. – P. 12686–12693.
4. **Moskovskikh D.O.**, Vorotilo S., Sedegov A.S., Kuskov K.V., Bardasova K.V., Kiryukhantsev-Korneev P.V., Zhukovskiy M., Mukasyan A.S. High-entropy (HfTaTiNbZr)C and

(HfTaTiNbMo)C carbides fabricated through reactive high-energy ball milling and spark plasma sintering // *Ceramics International*. – 2020. – Vol. 46. – No. 11. – P. 19008–19014.

5. **Moskovskikh D.O.**, Lin Ya-Ch., Rogachev A.S., McGinn P.J., Mukasyan A.S. Spark plasma sintering of SiC powders produced by different combustion synthesis routes // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2015. – Vol. 35. – P. 477–486.

6. **Moskovskikh D.O.**, Mukasyan A.S., Rogachev A.S. Self-propagating high-temperature synthesis of silicon carbide nanopowders // *Doklady Physical Chemistry*. – 2013. – Vol. 449. – No. 1. – P. 41–43.

7. Mukasyan A.S., Shuck C.E., Pauls J.M., Manukyan K.V., **Moskovskikh D.O.**, Rogachev A.S. The Solid Flame Phenomenon: A Novel Perspective // *Advanced Engineering Materials*. – 2018. – Vol. 20. – #. 1701065.

8. Rogachev A.S., **Moskovskikh D.O.**, Nepapushev A.A., Sviridova T.A., Vadchenko S.G., Rogachev S.A., Mukasyan A.S. Experimental investigation of milling regimes in planetary ball mill and their influence on structure and reactivity of gasless powder exothermic mixtures // *Powder Technology*. – 2015. – Vol. 274. – P. 44–52.

9. Yudin S., Sedegov A., **Moskovskikh D.**, Volodko S., Kuskov K., Suvorova V., Danilova-Tretiak S., Vorotilo S., Nepapushev A., Khort F. Mechanism and kinetics of high-temperature oxidation of medium- and high-entropy carbides in air // *Materials & Design*. – 2023. – Vol. 231. – #. 112048.

10. Guo H., Zou W., **Moskovskikh D.**, Yudin S., Cheng Z., Volodko S., Zhang C. High creep resistance of (Hf_{0,2}Ta_{0,2}Ti_{0,2}Nb_{0,2}Zr_{0,2})C high entropy ceramics prepared by spark plasma sintering of the self-propagating high temperature synthesized powders // *Ceramics International*. – 2025. – Vol. 51. – No. 4. – P. 5148–5158.

11. Guo H., **Moskovskikh D.**, Yudin S., Cheng Z., Zou W., Volodko S., Zhang C. Annealing of a (Hf_{0,2}Ta_{0,2}Ti_{0,2}Nb_{0,2}Zr_{0,2})C high-entropy ceramic up to 2100°C: In-situ removal of oxide impurities and microstructural modification // *Ceramics International*. – 2023. – Vol. 49. – No. 23. – P. 37872–37880.

12. Podbolotov K., **Moskovskikh D.**, Abedi M., Suvorova V., Nepapushev A., Ostrikov K., Khort A. Low-temperature reactive spark plasma sintering of dense SiC-Ti₃SiC₂ ceramics // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2023. – Vol. 43. – No. 4. – P. 1343–1351.

13. Mukasyan A.S., **Moskovskikh D.O.**, Nepapushev A.A., Pauls J.M., Roslyakov S.I. Ceramics from self-sustained reactions: Recent advances // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2020. – Vol. 40. – No. 7. – P. 2512–2526.

14. Savvatimskiy A.I., Onufriev S.V., Sedegov A.S., Yudin S.N., **Moskovskikh D.O.** Thermophysical Properties of High-entropy Carbide (HfTaTiNbZr)C at Temperatures of 2500–5500 K // *High Temperature*. – 2022. – Vol. 60. – No. 5. – P. 612–615.

15. 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. – Vol. 48. – No. 16. – P. 23870–23877.

16. Mukasyan A.S., Rogachev A.S., **Moskovskikh D.O.**, Yermekova Zh.S. Reactive spark plasma sintering of exothermic systems: A critical review // *Ceramics International*. – 2021. – Vol. 48. – No. 3. – P. 2988–2998.
17. Mukasyan A.S., Lin Ya-Ch., Rogachev A.S., **Moskovskikh D.O.** Direct combustion synthesis of silicon carbide nanopowder from the elements // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2013. – Vol. 96. – No. 1. – P. 111–117.
18. Sidnov K., **Moskovskikh D.**, Volodko S., Yudin S., Zhang C., Vorotilo S. High-throughput assessment of stability and mechanical properties of medium- and high-entropy carbides: Bridging empirical criteria and ab-initio calculations // *Computational Materials Science*. – 2024. – Vol. 244. – P. 113158.
19. Abedi M., Asadi A., Sovizi S., **Moskovskikh D.**, Vorotilo S., Mukasyan A. Influence of pulsed direct current on the growth rate of intermetallic phases in the Ni–Al system during reactive spark plasma sintering // *Scripta Materialia*. – 2022. – Vol. 216. – P. 114759.
20. **Moskovskikh D.**, Vorotilo S., Buinevich V., Sedegov A., Kuskov K., Khort A., Shuck C., Zhukovskyi M., Mukasyan A. Extremely hard and tough high entropy nitride ceramics // *Scientific Reports*. – 2020. – Vol. 10. – No. 1. – P. 19874.
21. Vorotilo S., Sidnov K., Sedegov A.S., Abedi M., Vorotilo K., **Moskovskikh D.O.** Phase stability and mechanical properties of carbide solid solutions with 2–5 principal metals // *Computational Materials Science*. – 2022. – Vol. 201. – #. 110869.
22. Shkodich N., Sedegov A., Kuskov K., Busurin S., Scheck Y., Vadchenko S., **Moskovskikh D.** Refractory high-entropy HfTaTiNbZr-based alloys by combined use of ball milling and spark plasma sintering: Effect of milling intensity // *Metals*. – 2020. – Vol. 10. – No. 9. – #. 1268.
23. Sedegov A.S., Tsybulin V.S., Kuskov K.V., Shkodich N.F., **Moskovskikh D.O.** Structural Features of High-Entropy HfTaTiNbZr Alloy Fabricated by High-Energy Ball Milling // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. – 2020. – Vol. 61. – No. 4. – P. 421–428.
24. Shkodich N.F., Kuskov K.V., Sedegov A.S., Kovalev I.D., Panteleeva A.V., Vergunova Y.S., Scheck Y.B., Panina E., Stepanov N., Serhiienko I., **Moskovskikh D.** Refractory TaTiNb, TaTiNbZr, and TaTiNbZrX (X = Mo, W) high entropy alloys by combined use of high energy ball milling and spark plasma sintering: Structural characterization, mechanical properties, electrical resistivity, and thermal conductivity // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2022. – Vol. 893. – #. 162030.
25. Savvatimskiy A.I., Onufriev S.V., Valyano G.V., Nepapushev A.A., **Moskovskikh D.O.** Thermophysical properties of tantalum carbide (TaC) within 2000–5500 K temperature range // *Ceramics International*. – 2022. – Vol. 48. – No. 3. – P. 19655–19661.
26. Nepapushev A.A., Kirakosyan K., **Moskovskikh D.O.**, Kharatyan S.L., Rogachev A.S., Mukasyan A.S. Influence of high-energy ball mill on kinetics of heterogeneous reaction in Ni–Al system: Electrothermography Study // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. – 2015. – Vol. 24. – No. 1. – P. 21–28.

- Объекты интеллектуальной собственности

1. Патент 2493937 Российская Федерация, МПК В22F 9/16. Способ получения нанопорошка карбида кремния / Мукасьян А.С., Рогачев А.С., **Московских Д.О.**; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Национальный исследовательский технологический университет "МИСИС". –№ 2012130892; заявл. 20.07.12 ; опубл. 27.09.13, Бюл. № 27.

2. Патент 2614006 Российская Федерация, МПК С04В 35/573. Способ получения нанокерамики методом совмещения самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и искрового плазменного спекания / **Московских Д.О.**, Рогачев А.С., Мукасьян А.С.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Национальный исследовательский технологический университет "МИСИС". –№ 2015153459; заявл. 14.12.15; опубл. 22.03.17, Бюл. № 9.

3. **Московских Д.О.**, Седегов А.С., Кусков К.В., Шкодич Н.Ф., Способ получения высокоэнтропийных карбидов на основе тугоплавких металлов. Свидетельство о регистрации секрета производства (ноу-хау) в Депозитарии ноу-хау НИТУ МИСИС № 2-439-2021 ОИС от «19» апреля 2021 года.

Структура и объём работы

Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения и списка используемых источников из 446 наименований, изложена на 300 страницах, включая 160 рисунков, 48 таблиц и 6 приложений.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность своим учителям, д.ф.-м.н., проф. Мукасьяну А.С. и д.ф.-м.н., проф. Рогачеву А.С., которые стали для него настоящими научными наставниками. Их многолетняя поддержка, умение задавать верное направление исследования и совместное обсуждение результатов сыграли ключевую роль в становлении автора как ученого. Благодаря их наставничеству автор не только приобрёл профессиональные знания и опыт, но и получил пример научной школы, академической честности и преданности науке. Особую благодарность д.т.н., проф., член-корреспонденту РАН Левашову Е.А., д.ф.-м.н., проф. Штанскому Д.В., к.т.н., доценту Курбаткиной В.В. за помощь в решении организационных и научных вопросов; Вадченко С.Г. за помощь в проведении экспериментов по горению. Соавторам публикаций и совместных работ (персонально Непалушеву А.А., Суворовой В.С., Володько С.С., Юдину С.Н., Чернышовой Е.В., Седегову А.С., Кускову К.В., Воротыло С., Хорту А.А., Шкодич Н.Ф., Трусову Г.В.), сотрудникам НИЦ «Конструкционные керамические наноматериалы», НУЦ СВС МИСИС-ИСМАН, НИЦ «Неорганические наноматериалы», НОЦ Энергоэффективности, кафедрам ПМиФП и ФНСиВТМ.

ГЛАВА 1. ПОЛУЧЕНИЕ ПЕРЕДОВЫХ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Процесс производства передовых порошковых материалов — одна из ключевых технологий в создании новых высокоэффективных материалов, используемых в промышленности и науке. Порошковые материалы получают путём измельчения или синтеза вещества в виде частиц с определёнными свойствами. Существует несколько методов их получения, каждый из которых обладает уникальными преимуществами и применяется для различных целей. В данной главе подробно рассмотрены методы получения порошковых материалов с помощью высокоэнергетической механической обработки и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

1.1 Использование самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для получения порошковых материалов

Разработка эффективных и энергосберегающих технологий имеет сегодня огромное значение. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) — энергоэффективный и технологически простой метод получения керамических изделий, композитов и интерметаллических соединений [1–3]. Температура горения в СВС может достигать 3000–4000 К, а скорость распространения волны варьируется в широком диапазоне в зависимости от природы реагентов и способа инициирования. Для тугоплавких карбидных и боридных систем она обычно составляет от единиц до десятков сантиметров в секунду (например, до 25 см/с для систем Me–C), тогда как в нанофольгах скорость фронта может достигать несколько метров в секунду, например 10 м/с для системы Ni–Al и до ~90 м/с для Pt–Al [4]. Благодаря столь высокой скорости синтез при горении протекает исключительно быстро — за считанные секунды, что позволяет контролировать фазовый состав и стехиометрию конечных продуктов [5].

Процесс СВС был впервые описан и запатентован в 1967 году группой советских учёных — И. П. Боровинской, В. М. Шкиро и А. Г. Мержановым [6], хотя схожие процессы были известны и ранее. В частности, задолго до открытия СВС активно исследовались металлотермические реакции, термитные смеси и процессы горения твёрдых ракетных топлив, демонстрировавшие аналогичные принципы — экзотермичность и самораспространяющийся фронт реакции. В 1987 году для систематизации и дальнейшего развития исследований в области СВС, был создан Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения (ИСМАН), где изучались механизмы этого процесса и разрабатывались технологии синтеза широкого спектра неорганических соединений. Полученные результаты способствовали расширению

научных и прикладных исследований, а также внедрению СВС в различные отрасли промышленности.

СВС включает в себя два основных режима горения (Рисунок 1): послойное и объемное горение. В обоих режимах реагенты могут быть в виде сыпучих порошков или прессованных таблеток. Инициирование реакции может происходить за счет локального нагрева от внешнего источника, например, вольфрамовой спиралью, лазером, или за счет равномерного нагрева, который запускает объемную экзотермическую реакцию [7,8].

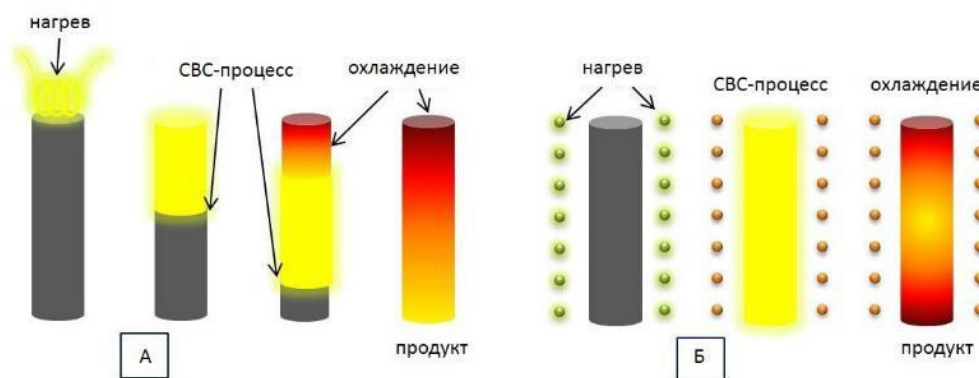


Рисунок 1 – Послойное (а) и объемное (б) горение

При объемном горении весь объем компакта нагревается до температуры воспламенения, при которой все реагирующие компоненты самопроизвольно вступают в реакцию с конечным продуктом. При послойном горении СВС инициируется точечным нагревом небольшой части (обычно верхней) образца. После запуска волна экзотермической реакции (волна горения) проходит через оставшийся материал, поскольку выделяющегося тепла в одной секции достаточно для поддержания реакции в соседней секции прессовки. Температура волнового фронта, как правило, имеет довольно высокое значение (от 2000 до 4000 К). Если физико-химические параметры среды и кинетика в рассматриваемой системе известны, то можно вычислить скорость горения и скорость реакции по всей смеси. Таким образом, режим послойного горения представляет собой стабильную экзотермическую химическую реакцию, распространяющуюся в гетерогенной среде и приводящую к синтезу целевых материалов. В процессе прохождения волны горения через образец может происходить его очистка за счёт термического разрушения примесей, испарения летучих соединений, а также высокотемпературного взаимодействия с газовой средой, что способствует удалению нежелательных включений.

Следует отметить преимущества технологии СВС [9,10] по сравнению с традиционными методами порошковой металлургии:

1. Более низкое энергопотребление

Процессы СВС являются целенаправленными, при этом тепло используется только там, где это необходимо. Это снижает общее энергопотребление по сравнению с традиционной порошковой металлургией, которая является более энергоемкой.

2. Упрощенное оборудование и процессы

Для СВС требуется более простое технологическое оборудование, которое отличается высокой производительностью и экологичностью. Это также требует меньшего количества технологических этапов по сравнению с традиционной порошковой металлургией.

3. Адаптируемые производственные линии

Производственные линии СВС могут быть легко адаптированы для производства различных материалов и изделий. Они также в большей степени поддаются автоматизации и механизации.

4. Снижение производственных затрат

Упрощенное оборудование, меньшее количество этапов обработки и возможность замены сырья более дешевыми альтернативами в СВС позволяют значительно снизить производственные затраты по сравнению с традиционной порошковой металлургией.

5. Более высокие технико-экономические показатели

Технология СВС позволяет производить широкий спектр ценных материалов и изделий для современных инженерных применений, таких как жаростойкие, твердые, износостойкие порошки и композиты с улучшенными свойствами.

6. Сокращение производственного цикла и повышение производительности

По сравнению с традиционной порошковой металлургией, технология СВС имеет более короткий производственный цикл и более высокую производительность, что позволяет значительно снизить затраты на подготовку материалов, оборудования и производственного процесса. Это включает в себя такие этапы, как предварительная обработка сырья, настройка оборудования и организацию технологического процесса. Технология СВС за счет упрощения этих этапов позволяет значительно снизить время и ресурсы, необходимые для подготовки производства, что в свою очередь способствует повышению производительности и снижению общих затрат.

Как видно, технология СВС обладает рядом преимуществ перед традиционной порошковой металлургией, включая снижение энергопотребления, упрощение оборудования и процессов, снижение производственных затрат и повышение производительности. Это делает её привлекательной для широкого спектра инженерных применений. Перспективы внедрения СВС включают расширение производства высококачественных материалов с улучшенными

свойствами, адаптируемых под различные нужды, что открывает новые возможности для различных отраслей, таких как авиация, автомобилестроение и энергетика.

1.1.1 Возможности СВС: Виды горения и получаемые продукты реакции

СВС нашел широкое применение в промышленности благодаря своей энергоэффективности и возможности получать тугоплавкие материалы с уникальными физико-химическими свойствами. Ниже приведены конкретные примеры применения метода СВС и описание различных типов материалов, которые были получены с его помощью. СВС применяется в производстве различных высокотемпературных соединений, которые находят применение в самых разных отраслях: металлургии, авиакосмической промышленности, машиностроении, электронике, медицинских материалах и др. СВС может быть классифицирован по различным признакам и один из основных подходов к классификации — это разделение в зависимости от физической природы исходных реагентов [1]. В зависимости от агрегатного состояния реагентов и их взаимодействия, для СВС можно предложить несколько вариантов реакций, включая их одновременные протекания, гибридные реакции и т.д.

Протекание безгазовой реакции

Этот вид СВС является наиболее распространённым и базируется на экзотермических реакциях между твердыми компонентами, которые не требуют присутствия жидкой или газообразной фазы для осуществления реакции. Несмотря на то, что такая реакция является идеализированным процессом, газовые примеси всё же могут присутствовать, но они не играют решающей роли в реакции.

Основные характеристики:

- Исходные вещества находятся в твердой фазе (например, порошки металлов, неметаллов или оксидов).
- Реакция инициируется локальным нагревом, после чего она распространяется в виде тепловой волны по всему объему образца.
- В ходе реакции происходит образование твердого продукта (например, карбиды, нитриды, оксиды или бориды).

Примеры реакций:

- Синтез карбидов (например, $Ta + C \rightarrow TaC$);
- Синтез боридов;
- Синтез силицидов.

Твердофазный СВС применяется для получения тугоплавких материалов, таких как карбиды [11–13], бориды [14–16], нитриды [17,18] и интерметаллиды [19–21], которые широко

используются в промышленности для создания инструментов, покрытий и огнеупорных материалов. Также важно понимать, что при протекании реакции состояние компонентов может перейти от твердое-твердое к твердое-жидкое.

Реакции в жидкой фазе

Процесс, при котором взаимодействие происходит в жидкой фазе (например, расплавленные металлы), и выделяется достаточно тепла для поддержания реакции без внешнего источника энергии.

Основные характеристики:

- Один из компонентов переходит в жидкую фазу
- В ходе реакции происходит образование твердых продуктов или фазовых соединений, таких как интерметаллиды, карбиды или нитриды.
- Процесс позволяет точно контролировать фазовый состав и структуру продуктов благодаря регулируемой температуре плавления и взаимодействию в расплаве.

Примеры реакций:

- Синтез интерметаллидов (например, $\text{Ni} + \text{Al} \rightarrow \text{NiAl}$);
- Синтез карбидов (например, $\text{Ti} + \text{C} \rightarrow \text{TiC}$).

Важно отметить, что размер частиц исходных веществ оказывает существенное влияние на параметры горения и может определять характер протекания реакции — от безгазового/твердофазного горения до режима с участием жидкой фазы. Уменьшение размера частиц приводит к росту площади поверхности, что облегчает инициирование реакции и практически всегда снижает температуру воспламенения (T_{ig}). При этом максимальная температура горения (T_{m}) изменяется менее однозначно: с одной стороны, более высокая скорость взаимодействия и полнота реакции могут приводить к её увеличению, с другой — при чрезмерном измельчении усиливаются теплотери и T_{m} может несколько снижаться [22].

Фильтрационное горение, реакция с участием газа

В этом случае реакция протекает между твердым веществом и газообразным реагентом. В этом случае СВС активно используется для создания нитридов и оксидов, где газообразные компоненты, такие как азот или кислород, взаимодействуют с твердыми материалами.

Основные характеристики:

- Один из исходных компонентов находится в газовой фазе (например, азот, кислород, хлор).
- Твердый компонент вступает в реакцию с газом, что приводит к образованию продукта, обычно в виде твердого соединения.
- Реакции могут протекать в контролируемой газовой среде, что позволяет регулировать свойства конечного продукта.

Примеры реакций:

- Синтез нитридов (например, $\text{Ti} + \text{N}_2 \rightarrow \text{TiN}$ из твёрдого титана и газообразного азота).
- Образование оксидов ($\text{Al} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$) в газовой среде.
- Получение карбонитридов.

Газофазный СВС находит применение в производстве керамических материалов и защитных покрытий, где требуется высокая чистота и специфическая структура материала.

Реакции обменного типа, замещения

Реакция, где атомы элементов, участвующих в реакции, обмениваются местами.

- Синтез диборида титана и нитрида бора (например, $3\text{B} + \text{TiN} \rightarrow \text{TiB}_2 + \text{BN}$)

Реакция обменного типа в данном примере представляет собой сложный механизм с несколькими этапами, включающими диффузию, дегазацию (образование газообразного азота) и образование новых соединений [23]. Такую реакцию также можно назвать гибридной. Важной особенностью является то, что эта реакция может быть инициирована как СВС, так и с помощью механического воздействия в планетарной центробежной мельнице, что расширяет возможности использования механохимических методов для синтеза новых материалов.

Металлотермические реакции

Металлотермические реакции являются одним из типов СВС, в которых экзотермическая реакция происходит между металлами или их оксидами, приводя к образованию новых соединений или фаз, таких как интерметаллиды, карбиды или оксиды. Эти реакции часто используются в процессе синтеза различных материалов с уникальными физическими и химическими свойствами.

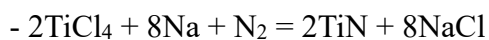
Основные характеристики:

- Один из компонентов — это металл или его оксид, а другая — более реакционноспособный металл или неметалл (например, углерод).
- Металлотермические реакции инициируются экзотермическими процессами, при которых выделяется достаточное количество тепла для поддержания реакции без внешнего источника энергии.
- В результате металлотермических реакций часто образуются интерметаллиды, карбиды, нитриды или другие тугоплавкие соединения с улучшенными механическими и термическими свойствами.
- Используются в металлургии для синтеза материалов благодаря своей экономической эффективности, поскольку оксиды обычно значительно дешевле самих металлов.

Примеры реакций:

- $\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{Mg} + \text{N}_2 = 2\text{BN} + 3\text{MgO}$
- $\text{TiO}_2 + 3\text{C} + \text{Mg} \rightarrow \text{TiC} + 2\text{CO} + \text{MgO}$

В этом случае магний восстанавливает оксид титана, а углерод реагирует с кислородом, образуя угарный газ (CO) и карбид титана (TiC). В результате реакция протекает более экзотермично, так как взаимодействие магния с кислородом сопровождается значительным тепловыделением, что способствует ускорению реакции.



Использование магния в металлургических реакциях значительно повышает экзотермичность процессов и ускоряет их протекание, что делает такие методы более эффективными с точки зрения энергии. Однако, побочные оксиды магния (MgO) являются серьезной проблемой для чистоты конечных продуктов. Для их успешного удаления необходимо применять дополнительные методы отмывки, что требует дополнительных затрат на переработку побочных отходов. В перспективе развитие новых методов отделения и очистки будет способствовать дальнейшему совершенствованию металлургических процессов, использующих магний в качестве восстановителя.

Синтез горением растворов

Это метод, основан на экзотермической химической реакции между прекурсорами, находящимися в растворе, что приводит к быстрому синтезу твердых материалов при относительно низких температурах. В ходе реакции происходит самоподдерживающееся горение раствора, генерирующее тепло для синтеза оксидов, металлов и сплавов, карбидов, нитридов и других соединений [24].

Основные характеристики:

- Реакция происходит в растворе, где используются окислители и восстановители.
- Кратковременные высокие температуры приводят к быстрому образованию материалов.
- Экзотермическая природа реакции исключает потребность в дополнительном нагреве раствора или геля.

Примеры реакций:

- Синтез оксида алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{CH}_4\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$.
- Синтез оксидов редкоземельных элементов (например, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 + \text{CH}_4\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{CeO}_2$).
- Получение металлических сплавов
- Синтез нитридов и карбидов

Горение растворов применяется для получения различных функциональных нанопорошков, для применения в качестве катализаторов, высокопористой керамики для топливных элементов и сенсоров, магнитных и термоэлектрических материалов и т.д.

С использованием вышеуказанных видов реакций СВС разработан широкий спектр эффективных технологий, позволяющих получать тысячи различных соединений. Исследователи и инженеры из разных стран внесли значительный вклад в развитие данного

направления. Интерес к области СВС продолжает стремительно расти, что подтверждается публикационной динамикой, посвящённых СВС, охваченных базой данных Scopus за период 2004–2024 годов (Рисунок 2). Поисковый запрос, включающий ключевые слова «SHS», «combustion synthesis» или «self-propagating high-temperature synthesis», позволил выявить значительное ежегодное увеличение числа статей, что подтверждает перспективность технологии.

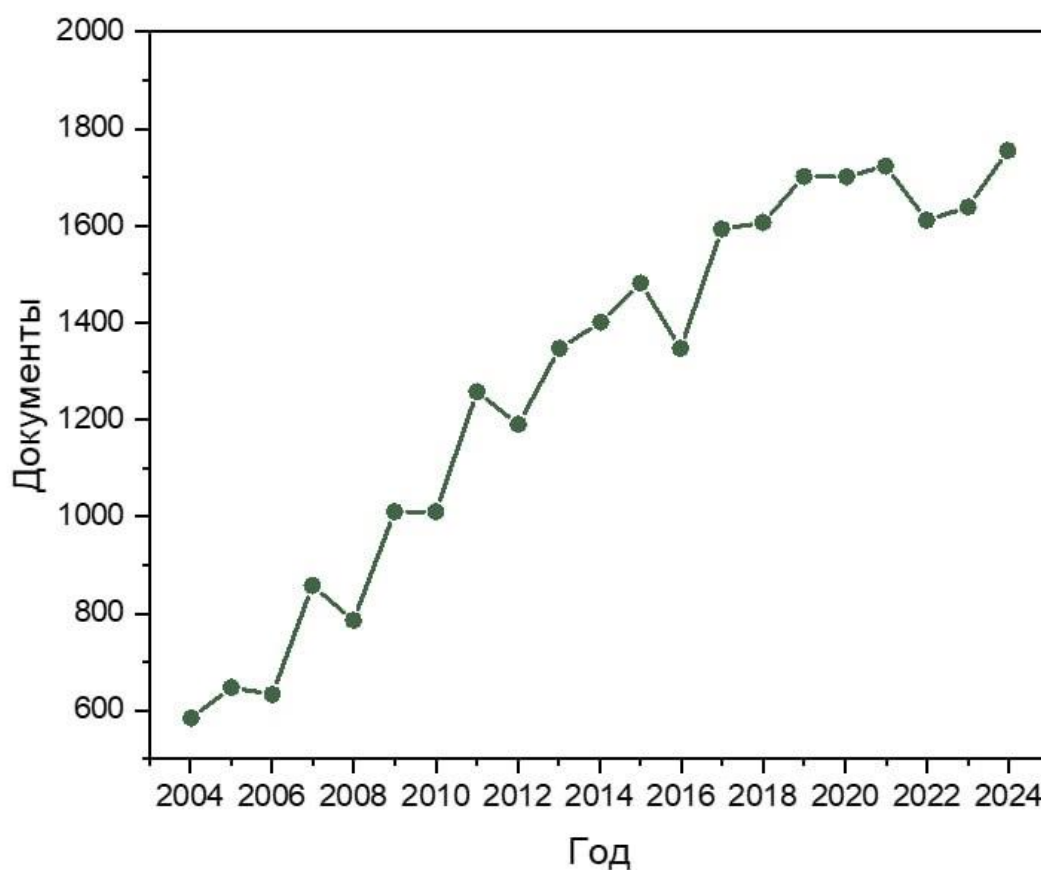


Рисунок 2 – Динамика публикационной активности по тематике СВС по данным базы Scopus за период 2004–2024 гг

1.1.2 Управление и контроль СВС: Термодинамика и кинетика

Важными аспектами процесса СВС являются кинетика и термодинамика, знание кинетических параметров (скорость реакции, температура горения) позволяет лучше контролировать и управлять синтезом, добиваясь получения материалов с нужными свойствами.

В свою очередь термодинамический анализ помогает предсказать состав конечного продукта, оценить в целом возможен ли синтез, необходимо ли использовать методы повышения экзотермичности реакции. Оптимизации этих параметров позволяет повышать экономическую эффективность и улучшать качество материалов, за счет сокращения дефектов и повышения чистоты материала.

Для термодинамики важным параметром является адиабатическая температура (T_{ad}), которая является максимальной температурой, которую может достичь система в ходе реакции, если предположить, что все выделенное тепло остается внутри системы и не теряется в окружающую среду. Она определяется исходной энтальпией реакции и теплоемкостью продуктов, детальное описание расчета приведено в работе [24]. Адиабатическая температура — важный параметр, поскольку она отражает потенциал реакции для самоподдержания. Если температура превышает определенный порог (примерно 1800–2000 °C), процесс может продолжаться без внешнего нагрева.

Примером процесса СВС является образование карбида титана [25], при котором адиабатическая температура достигает температуры плавления TiC. Теоретически, в таких условиях продукт состоит из 33 % расплавленного материала. Снижение адиабатической температуры T_{ad} возможно за счет добавления конечного продукта в качестве разбавителя к исходной смеси реагентов. В случае TiC влияние разбавления на T_{ad} и долю расплавленного продукта V представлено на рисунке 3 [25].

Кроме того, адиабатическую температуру можно увеличить путем предварительного нагрева образца до определенной температуры. Однако на практике температура фронта горения зачастую оказывается ниже расчетного значения T_{ad} , что обусловлено потерями тепла. Тем не менее, расчет адиабатической температуры позволяет получить полезную оценку температуры реакции и оценить возможность осуществления процесса синтеза в режиме СВС.

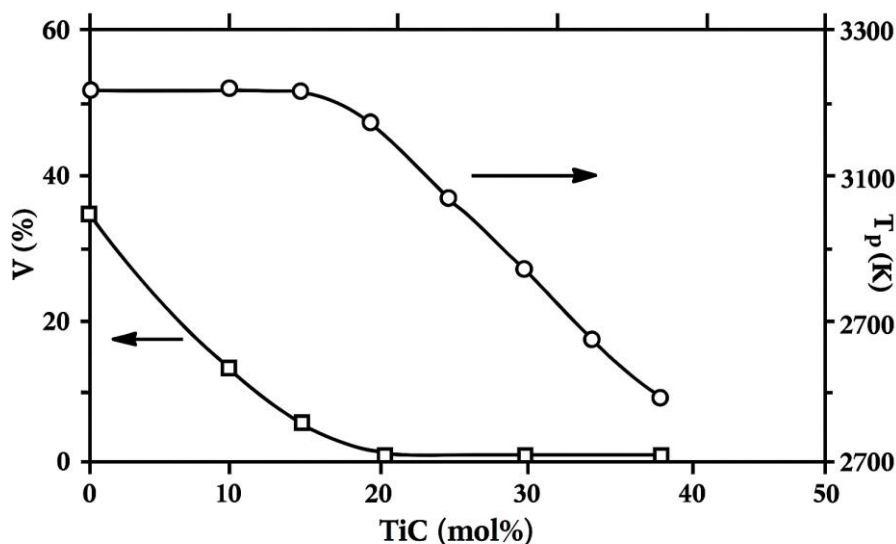


Рисунок 3 – Влияние добавления TiC в качестве разбавителя на адиабатическую температуру реакции Ti+C и объемную долю расплавленного продукта [25]

Рассмотрим термодинамику в СВС на примере реакции получения карбида кремния. С точки зрения химической природы такая реакция безгазового горения элементарных порошков в системе Si–C характеризуется следующим уравнением:



Видно, что реакция имеет умеренную энтальпию образования продукта 73 кДж/моль, и также относительно низкую адиабатическую температуру горения $T_{ad} = 1873 \text{ К}$. Например, для сравнения система Ti–C имеет энтальпию образования 230 кДж/моль и адиабатической температурой горения около $T_{ad} = 3290 \text{ К}$. Эта особенность означает, что в данной системе нелегко обеспечить самоподдерживающийся процесс при горении. Поэтому для повышения реакционной способности низкоэкзотермичных систем для реализации СВС разработано несколько подходов, которые можно разделить на несколько методов [13,26,27]:

- Использование внешних электрических или магнитных полей для улучшения кинетики реакции, что позволяет улучшить воспламенение и распространение волны горения.

- Изменение морфологии и размера реакционных частиц, применение различных устройств измельчения, например таких как высокоэнергетическая механическая обработка. Измельчение создает нанораспределение реагентов, что приводит к повышению реакционной способности за счет уменьшения размеров кристаллитов и увеличения плотности дефектов в реакционных порошках.

- Введение газообразных реагентов (например азота), которые могут облегчить процесс горения, повышая общую реакционную способность используемых твердых реагентов.
- Использование химических добавок, например политетрафторэтилена (PTFE) можно применять для реализации СВС смеси Si + C.
- Оптимизация параметров СВС, таких как размер частиц, стехиометрия реагентов, плотность прессования и давление газа, могут существенно влиять на реакционную способность низкоэкзотермических систем. Например, более мелкие частицы, как правило, имеют большую площадь поверхности, что приводит к повышению реакционной способности.
- Использование различных методов воспламенения, таких как локальный или общий нагрев (предварительный подогрев смеси – изменение начальной температуры горения) или использование дополнительных высокоэкзотермических смесей.

Все эти методы в совокупности направлены на снижение барьеров активации процесса синтеза и повышение эффективности СВС, что делает пригодным данную технологию для более широкого спектра материалов и применений.

Кинетика СВС в свою очередь определяется как внутренней скоростью химической реакции, так и массопереносом (например, диффузией), который необходим для восполнения реагентов, потребленных в зоне реакции. Задача усложняется, когда температура реакционной среды меняется со временем. В этом случае, наряду с процессами массопереноса и химическими реакциями, необходимо учитывать специфику механизмов теплопередачи. Обычно параметры энергии активации получают из набора кинетических экспериментов на основе таких зависимостей, как "время – температура" (для изотермических измерений), "температура – скорость нагрева" или "скорость реакции – температура". В указанных условиях можно говорить только о так называемой эффективной или кажущейся энергии активации, которая включает как внутреннюю кинетику, так и процессы теплопередачи и массопереноса [28]. Задача точного определения кинетики становится еще сложнее, когда учитываются экстремально высокие температуры (>1800 K) и высокие скорости нагрева (10^3 – 10^5 K/c) процессов СВС. Такие параметры практически невозможно достичь с использованием стандартных подходов для измерения кинетических параметров. Хотя стандартные методы, основанные на неизотермическом термогравиметрическом анализе (ТГА/ТГ) и дифференциальном термическом анализе (ДТА/ДСК), всё ещё применяются для оценки кинетики СВС-реакций, были разработаны уникальные методы, такие как электротепловой взрыв [29] и электротермография [30].

Как известно, кинетика СВС зависит от температуры реакции, размера реакционных частиц и диффузии между ними, чем больше удельная поверхность и чем лучше перемешаны частицы, тем быстрее протекает реакция. Относительно простым способом менять кинетику СВС

является изменение размера и морфологии исходных реакционных компонентов, для таких целей подходит интенсивное механическое измельчение, такое как механическая активация или ВЭМО. Научно-технологические основы ВЭМО и механохимических процессов [22,31–36] были заложены в трудах В.В. Болдырева, Н.З. Ляхова, В.И. Аввакумова, М.А. Корчагина, Е.А. Левашова, К.Н. Егорычева, В.В. Курбаткиной, А.С. Рогачева, Т.К. Талако и других российских и зарубежных ученых. Именно эти исследования заложили научные основы для комплексного подхода, объединяющего ВЭМО и СВС, обеспечивающего направленный синтез структурированных керамических и металлических материалов. Механическая обработка частиц обычно приводит к снижению температуры самовоспламенения в реакционной смеси или к увеличению скорости распространения фронта реакции [37], а также обеспечивает режим самораспространения для композиций, которые не горят без механической обработки, например, такие системы, как Si+C [26].

В системе Ti-Si метод ВЭМО позволяет существенно снизить энергию активации и температуру самовоспламенения [21,38], что делает его перспективным для синтеза интерметаллидов, таких как Ti_5Si_3 , с улучшенными свойствами. Исследования показали, что кратковременное измельчение (1–3 минуты) приводит к значительным изменениям в кинетике реакции. Согласно результатам работы, энергия активации (E_a) реакции снижается с 339 ± 63 кДж/моль (необработанная смесь) до 148 ± 12 кДж/моль после 3 минут ВЭМО. Температура самовоспламенения (T_{ig}) уменьшается с 1467 ± 62 К до 1110 ± 42 К. Изменения фазового состава при увеличении времени измельчения проиллюстрированы на рентгенограммах. Основными факторами, способствующими снижению энергии активации, являются уменьшение размера кристаллитов, что увеличивает площадь контакта реагентов, рост концентрации дефектов кристаллической решетки, что улучшает диффузионные процессы, и формирование наноразмерных реакционно-способных областей, которые ускоряют фазообразование. По данным рентгенофазного анализа (Рисунок 4), существенные фазовые изменения наблюдаются уже после 3 минут обработки, когда в смеси появляются первые признаки образования Ti_5Si_3 .

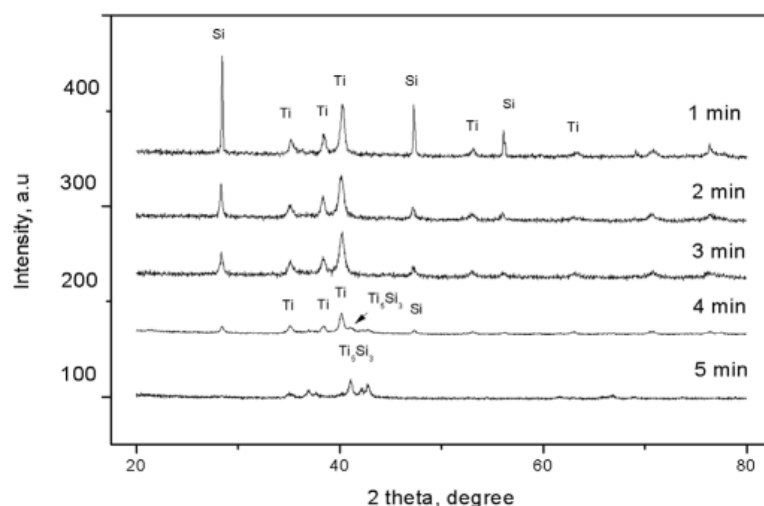


Рисунок 4 – Рентгенограммы для смесей Ti+0,6Si, после 1–5 минут ВЭМО [21]

Сканирующая электронная микроскопия показала, что частицы Ti и Si начинают активно взаимодействовать, происходит образование высокодисперсных частиц и увеличение неоднородности структуры (Рисунок 5).

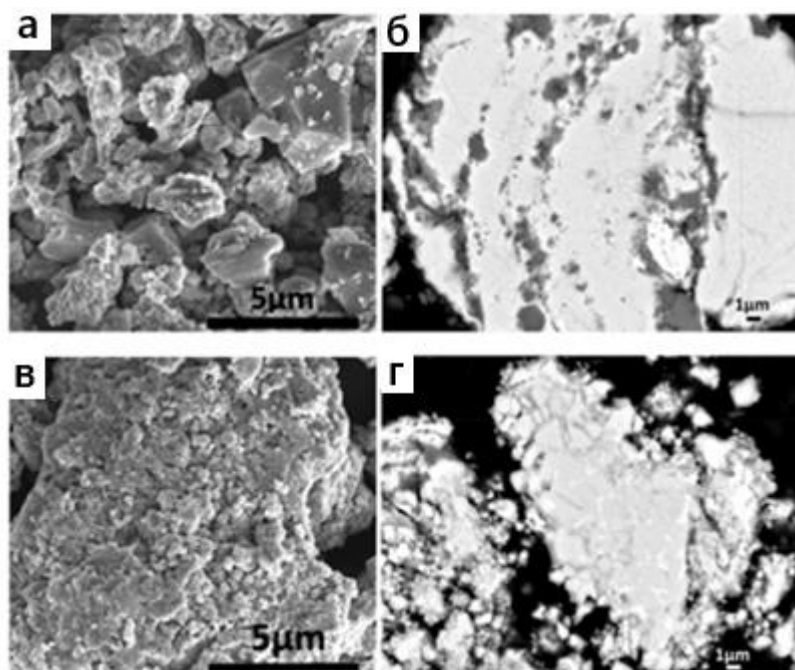


Рисунок 5 – Микроструктура частиц Ti–Si после ВЭМО: а,б) 1 мин; в, г) 3 мин (кремний – темная фаза; титана – светлая) [21]

Электротермический анализ показал, что реакция Ti+0,6Si протекает в твердой фазе при температурах ниже температуры плавления титана и кремния. Графики зависимости температуры от времени свидетельствуют о резком повышении температуры после инициирования реакции. Зависимость температуры самовоспламенения от энергии активации

имеет линейный характер, что свидетельствует о прямой зависимости между структурными изменениями и реакционной способностью системы.

Реакция между никелем и алюминием (Ni-Al) также является классическим примером СВС, приводящего к образованию интерметаллидных соединений, таких как NiAl и Ni₃Al. Эти соединения обладают высокой прочностью, жаростойкостью и коррозионной стойкостью, что делает их перспективными для использования в авиакосмической и энергетической отраслях [39]. Процесс характеризуется высокой экзотермичностью, что обеспечивает эффективное распространение волны горения без необходимости внешнего подогрева. Однако Ni-Al системы имеют низкую температуру горения по сравнению с некоторыми другими реакциями СВС, такими как Ti-Si, что может ограничивать скорость реакции и плотность получаемого материала.

В системе Ti-Si реакции протекают с более высокой температурой горения [21] и образуют тугоплавкие силициды титана (Ti₅Si₃, TiSi₂), которые обладают исключительной жаростойкостью и устойчивостью к окислению, что делает их пригодными для работы в экстремальных условиях, таких как компоненты газотурбинных двигателей [40]. В отличие от Ni-Al, реакции в системе Ti-Si требуют более высоких температур для инициирования, что усложняет технологический процесс, но приводит к более термостабильным конечным продуктам.

В системе Ni-Al также наблюдается значительное влияние ВЭМО на снижение энергии активации и температуру самовоспламенения. Согласно проведенным исследованиям, энергия активации реакции снижается с 352 ± 8 кДж/моль для исходных частиц до 117 ± 4 кДж/моль после обработки [41]. Это связано с увеличением площади контакта между частицами никеля и алюминия, а также с образованием наноразмерных фаз, которые облегчают диффузию и взаимодействие компонентов. В ходе исследований было показано, что реакция в системе Ni-Al протекает в несколько стадий, включая образование промежуточных фаз NiAl₃ и Ni₂Al₃, которые затем переходят в финальную фазу NiAl.

После механической активации наблюдается формирование наноразмерных фаз и увеличение площади контакта между частицами никеля и алюминия, что приводит к повышенной реакционной способности. В отличие от Ti-Si, система Ni-Al демонстрирует более сложный механизм реакции, включающий образование промежуточных фаз, таких как NiAl₃ и Ni₂Al₃, что влияет на общую кинетику процесса. Снижение энергии активации в системе Ni-Al не столь значительное, как в Ti-Si, однако механическая активация позволяет добиться более равномерного распределения компонентов и уменьшения размера частиц, что улучшает характеристики конечного продукта. Таким образом, несмотря на общие тенденции снижения энергии активации и температуры самовоспламенения в обеих системах, Ti-Si более

чувствительна к механической активации, тогда как в Ni-Al ключевую роль играют фазовые превращения и формирование стабильных интерметаллидов.

1.1.3 Перспективные материалы нового поколения: высокоэнтروпийные материалы, 2D-структуры и наноматериалы

Метод СВС представляет собой эффективный подход к созданию современных функциональных материалов, включая нанопорошки, высокоэнтропийные сплавы, двумерные материалы и вещества с улучшенными или сверхвысокими свойствами. Эта технология предоставляет возможность синтеза сложных структур с уникальными характеристиками, что открывает широкие перспективы их применения в науке и промышленности.

Применение метода горения растворов позволило получить никелевые катализаторы на носителе SiO₂, характеризующиеся частицами активной фазы размером около 5 нм [42]. Эти катализаторы продемонстрировали значительное превосходство над аналогами в реакции разложения этанола: производительность увеличилась в 1,5–3 раза, а срок эксплуатации вырос на 67 %. Губчатые катализаторы на основе CoNi [43], благодаря синергетическому взаимодействию кобальта и никеля в одной фазе, превзошли активность объемных никелевых катализаторов в реакции прямого гидрирования CO₂ в 2–3 раза. Эти материалы проявили также более высокую стабильность, чем ранее известные системы.

Метод СВС позволяет получать метастабильные соединения с применением такого подхода как горение растворов [24], такие как ϵ -Fe₃N и антиперовскитный нитрид (Co_{0,33}Cu_{0,33}Ni_{0,33})₄N [44]. Например, ϵ -Fe₃N обладает температурой Кюри ~522 К, что близко к показателям объемного материала (~575 К). Антиперовскитная структура (Co_{0,33}Cu_{0,33}Ni_{0,33})₄N продемонстрировала эффективность в реакции гидрирования, обеспечив выход NH₃ около 96 %. СВС также применяется для синтеза многокомпонентных сплавов, таких как CoCu, CoNi, CoFe, FeNi и высокоэнтропийных материалов [43,45,46], включая CoCuFeNi, которые обладают однородным распределением элементов и уникальными свойствами. Например, сплав CoCuFeNi оказался эффективным стимулятором роста растений и инактиватором микроорганизмов [47], что делает его перспективным для применения в агротехнологиях и биомедицине. На рисунке 6 представлена рентгенограмма синтезированных наночастиц высокоэнтропийного сплава CoCuFeNi, демонстрирующая образование однофазной структуры с гранецентрированной кубической решёткой (пространственная группа Fm-3m). ПЭМ-изображения (Рисунок 6) подтверждают наноразмерность частиц (средний размер ~5 нм). Результаты демонстрируют возможность СВС-синтеза для получения высококачественных многокомпонентных наночастиц в виде порошков и стабильных суспензий.

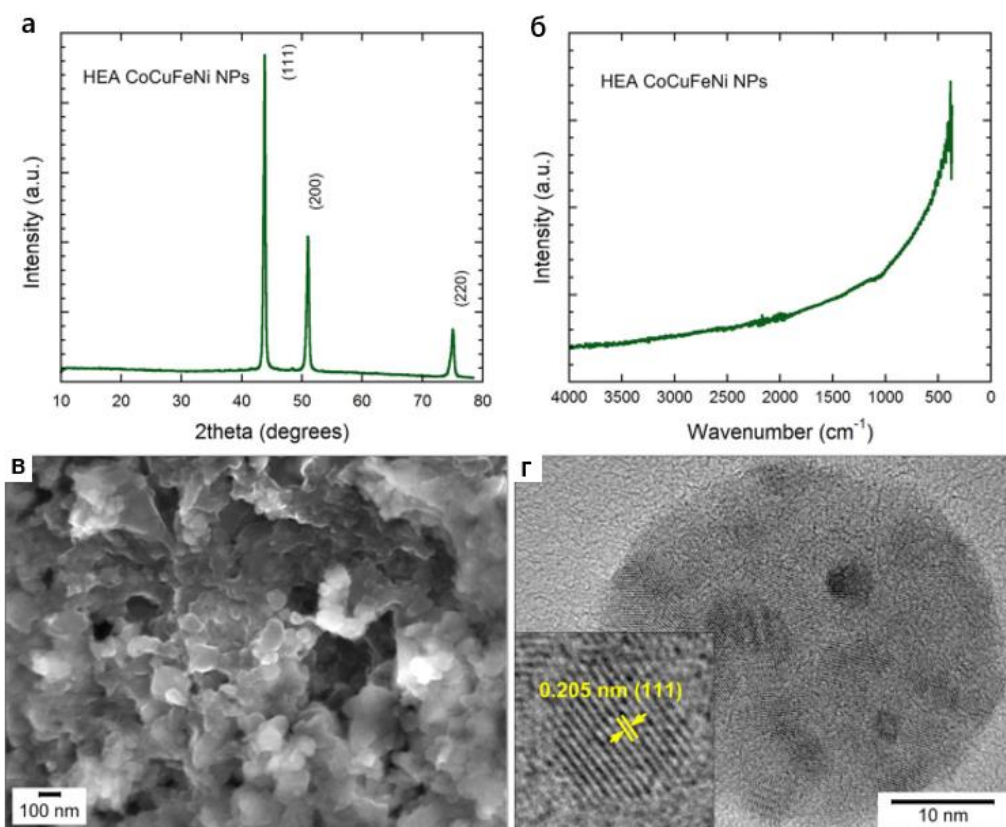


Рисунок 6 – Рентгенограмма (а), спектры ИК-Фурье (б), СЭМ-изображение (в) синтезированных наночастиц CoCuFeNi и ПЭМ-изображение (г) наночастиц CoCuFeNi, собранных из их водных суспензий [47]

СВС для получения сверхпроводящего материала MgB_2 . MgB_2 привлекает внимание благодаря своей относительно высокой критической температуре сверхпроводимости (около 39 К), что делает его перспективным для применения в различных технологиях, включая магниты и энергетические системы [48]. Метод СВС позволяет эффективно синтезировать MgB_2 с высокой чистотой и контролируемой микроструктурой, что важно для оптимизации его сверхпроводящих свойств. В статье подчеркивается, что СВС является энергоэффективным и быстрым методом, который может быть использован для масштабируемого производства MgB_2 , а также для создания композитов на его основе с улучшенными характеристиками.

СВС также успешно используется для получения двумерных материалов. Например, с помощью этой технологии были синтезированы слоистые структуры на основе дихалькогенидов переходных металлов, таких как MoS_2 и WS_2 [49]. Эти материалы проявляют отличные электронные и фотокаталитические свойства, делая их перспективными для применения в устройствах хранения энергии, сенсорах и фотокатализе. Другим примером являются материалы, наноллисты нитрида бора (BN), которые привлекают внимание благодаря своей высокой теплопроводности и механической прочности, что делает их перспективными для использования

в композитах и электронике. Метод СВС позволяет эффективно получать BN-нанолисты из смеси B_2O_3 , Mg и NH_4Cl [50]. С увеличением концентрации NH_4Cl температура синтеза снижается, что способствует образованию тонких нанолистов толщиной менее 100 нм (Рисунок 7). Расплавленный $MgCl_2$, образующийся в процессе, играет ключевую роль, предотвращая слипание слоев BN и обеспечивая их стабильность. Этот подход делает СВС удобным методом для масштабируемого синтеза высококачественных BN-нанолистов.

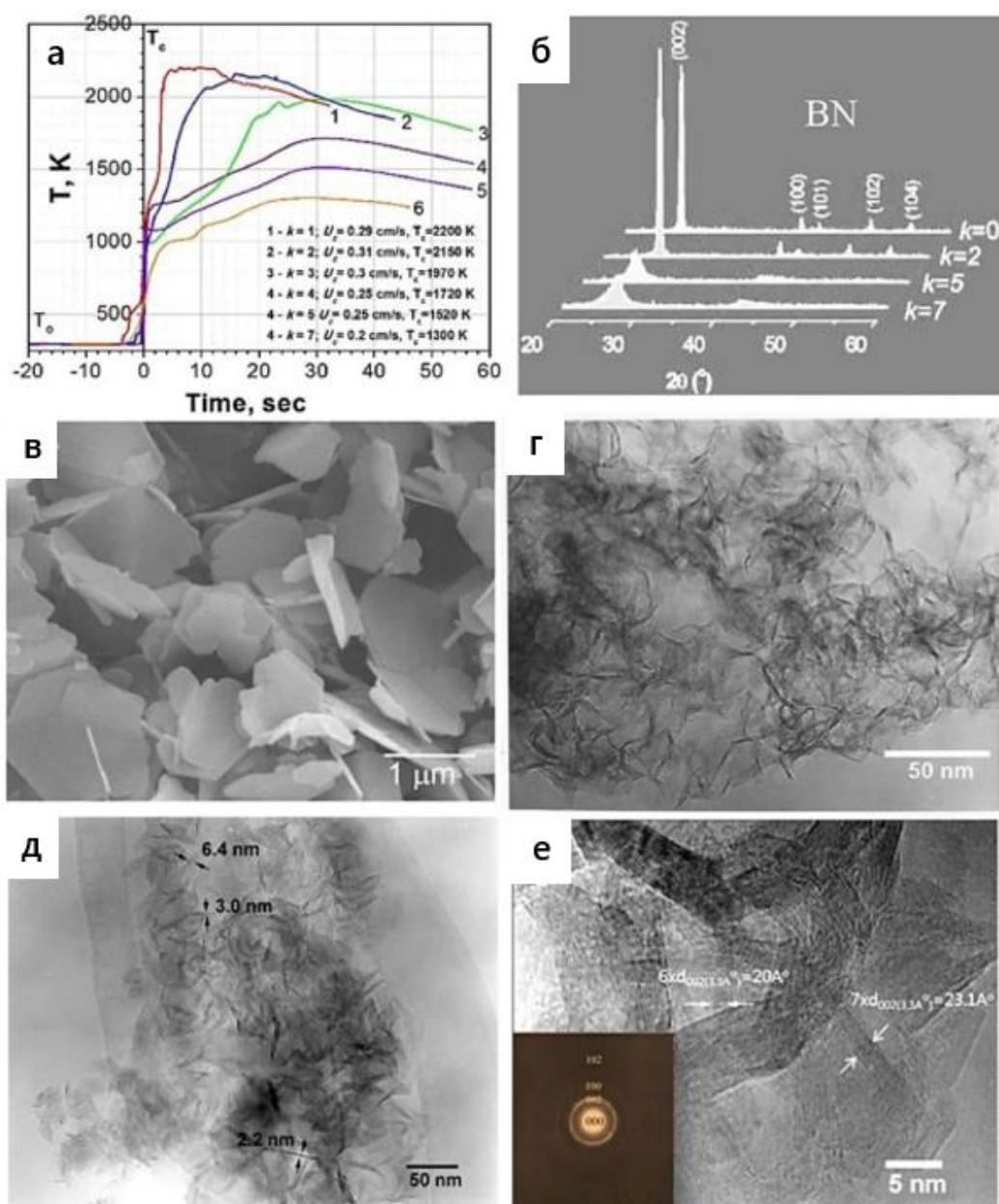


Рисунок 7 – (а) Температурно-временные профили в волне горения для системы $B_2O_3 + (3 + 0,5k)Mg + kNH_4Cl$; (б) Рентгенограммы образцов BN после кислотной обработки в зависимости от k ; (в-е) Морфология образцов BN: (в) $k=2$; (д) $k=5$; (е) $k=7$; (ф) $k=7$ [50]

Двумерные наноллисты карбида бора (B_4C) также могут быть синтезированы с использованием СВС. В этом процессе смесь B_2O_3 , Mg и поливинилхлорида $(C_2H_3Cl)_n$ нагревается до высоких температур, что приводит к образованию наноллистов с толщиной от 10 до 40 нм [50]. Жидкая фаза B_2O_3 , образующаяся в ходе реакции, служит средой для роста наноллистов через механизм растворения–осаждения, предотвращая их агрегацию. СВС позволяет контролировать морфологию наноллистов, получая материалы с уникальными свойствами для применения в композитах, защитных покрытиях и энергетике.

Максен Ti_2C был получен путем травления СВС-порошка МАХ-фазы Ti_2AlC [51]. Возможность контроля СВС-реакции позволила минимизировать примеси TiC , которые крайне нежелательны для получения Максен фазы требуемого качества. Такие материалы обладают уникальными свойствами, включая высокую электропроводность, гидрофильность, ионную проницаемость и способность к многофункциональному модифицированию поверхности [52]. Продукты горения представляли собой порошки Ti_2AlC со слоистой макроструктурой независимо от давления и наличия добавки РТФЕ (Рисунок 8).

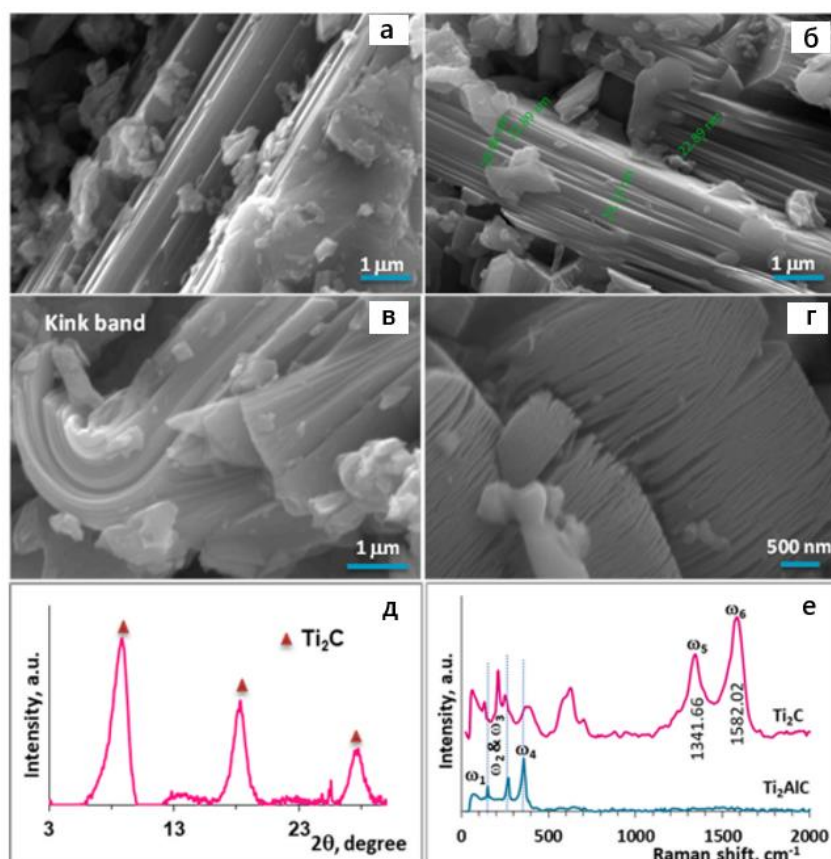


Рисунок 8 – СЭМ-изображения продуктов горения, полученных из смесей $2Ti+1,4Al+0,9C$ при $P_{Ar} = 1$ МПа (а), $2Ti+1,4Al+0,9C$ при $P_{Ar} = 3$ МПа (б) и $2Ti+1,4Al+0,9C+2$ мас.% РТФЕ при $P_{Ar} = 1$ МПа (в); СЭМ-изображение (г), дифрактограмма (д) и спектры комбинационного рассеяния (е) для Ti_2C MXene и Ti_2AlC МАХ-фазы [51]

Перспективные термоэлектрические материалы, такие как полые наноструктурированные $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ [53] и CaMnO_3 [54], также были синтезированы методом СВС с применением подходы распыления раствора через трубчатую печь. Такие порошки обычно получается в форме полых сфер (Рисунок 9). Порошки, полученные горением, демонстрируют высокую эффективность преобразования тепловой энергии в электрическую $zT = 0,13$, превосходя показатели материалов полученных другими методами, для которых обычные значения zT составляют от 0,02 до 0,08 [55,56].

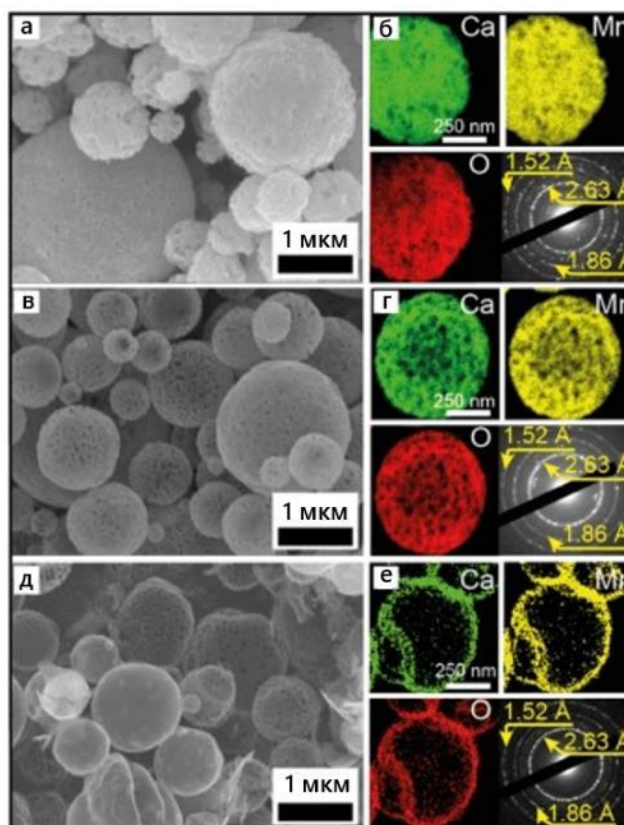


Рисунок 9 – Морфология (а, в, д), и ЭДС картирование (б, г, е) порошков $\text{CaMnO}_{3-\delta}$, синтезированных пиролизом ф0 (а, б) и горением растворов распылением с разным количеством топлива ф1 (в, г) и ф3 (д, е) [54]

Кроме того, СВС используется для производства фосфоров, применяемых в светодиодах (LED) и дисплеях. Фосфоры, получаемые методом СВС, представляют собой люминофоры на основе редкоземельных элементов, таких как иттрий (Y), европий (Eu), тербий (Tb) и другие. Эти материалы используются для преобразования света в LED и дисплеях, обеспечивая широкий спектр цветов и высокую яркость. Например, синтез люминофоров на основе $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (иттрий-европий) или $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ (иттрий-алюминиевый гранат, легированный церием) может быть осуществлен путем реакции между оксидами металлов и восстановителями (например, магнием

или алюминием) в условиях СВС [57]. Процесс сопровождается выделением большого количества тепла, что способствует образованию высококристаллических материалов с заданными оптическими свойствами.

Таким образом, Метод СВС представляет собой мощный и универсальный инструмент для создания современных функциональных материалов с уникальными свойствами. Благодаря своей энергоэффективности, высокой скорости синтеза и возможности точного контроля состава и структуры получаемых продуктов, СВС находит применение в самых различных областях науки и техники. Этот метод позволяет синтезировать широкий спектр материалов, включая нанопорошки, высокоэнтропийные сплавы, двумерные структуры, сверхпроводники, термоэлектрики, катализаторы и люминофоры, что делает его незаменимым для решения задач в энергетике, электронике, катализе, биомедицине и других сферах. Одним из ключевых преимуществ СВС является его способность создавать сложные и многокомпонентные материалы, такие как высокоэнтропийные сплавы, которые демонстрируют однородное распределение элементов и уникальные функциональные свойства.

СВС открывает широкие перспективы для создания инновационных материалов с уникальными свойствами. Его универсальность, энергоэффективность и возможность масштабируемого производства делают его ключевым инструментом в современных научных исследованиях и промышленных технологиях. Благодаря своей способности синтезировать материалы с заданными характеристиками, СВС продолжает оставаться на переднем крае материаловедения, способствуя развитию новых технологий и решению актуальных задач в различных областях науки и техники.

1.2 Высокоэнергетическая механическая обработка (ВЭМО): классификация и применение

1.2.1 Общее представление о процессе механической обработки порошка

Современные методы получения неорганических материалов требуют эффективных подходов к подготовке порошковых смесей, включая равномерно перемешанные порошковые смеси для спекания или получения порошков требуемого состава, реакционных смесей для СВС. Одним из перспективных методов является предварительное механоактивирование (МА) порошковых систем перед проведением самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Данный метод позволяет значительно изменить кинетику реакции, снизить пороговую температуру инициирования и улучшить однородность конечного продукта. Важным инструментом для механической активации является планетарная центробежная мельница,

обеспечивающая интенсивное измельчение и активацию частиц за счет высокоэнергетических соударений или трения. Общая схема планетарной центробежной мельницы представлена на рисунке 10. Ключевыми параметрами механической обработки являются геометрия мельницы, скорости и направления вращения планетарного диска (водила) и барабанов, ускорение мелющих тел, материал и размеры шаров, объем и материал барабана, коэффициент заполнения, отношение массы порошка к массе шаров, среда обработки и наличие поверхностно-активных добавок.

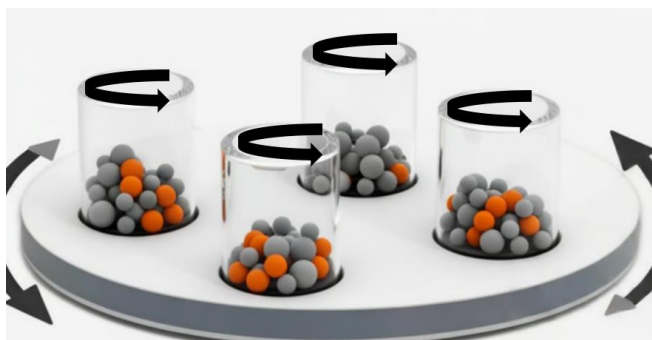


Рисунок 10 – Общая схема планетарной центробежной мельницы

Мельницы разных производителей имеют отличный друг от друга геометрический конструктив, например соотношения радиусов водила (планетарного диска на котором расположены барабаны) и барабана, позволяет варьировать движение шаров. Материал мелющих тел определяет их массу и энергию соударения. Например, плотность карбида вольфрама вдвое выше, чем у стали, что удваивает массу шара при одинаковом размере. Однако материал влияет и на загрязнение порошка, что требует учета его износостойкости и химической инертности. Аналогично, материал барабана, его защитной футеровки, также играет роль в чистоте конечного продукта.

Коэффициент заполнения барабана оказывает существенное влияние на температуру и кинетику процесса. Уменьшение соотношения порошка к шарам ускоряет измельчение, однако одновременно повышает риск загрязнения и может приводить к нежелательным эффектам, таким как локальный перегрев и рост температуры внутри размольного барабана. [58]. Оптимальное значение коэффициента заполнения варьируется в зависимости от типа мельницы и задачи, требуется просто получить порошковую смесь с равномерным распределением разных частиц или например, провести процесс механолегирования.

Атмосфера в барабане может служить как для защиты от химических реакций, так и для управления теплоотводом. Используются инертные газы (аргон, гелий), а при специальных задачах – реакционноспособные среды, например, аммиак для получения нитридов [59] или

водород для синтеза гидридов. В работе [60] сообщили, что при измельчении порошков Fe-Cr-Mn в различных атмосферах продукты состояли из разных фаз. Когда измельчение проводилось в атмосфере азота, в частицах наблюдались феррит, аустенит и множество аморфных фаз. Однако доминирующее превращение кристаллических фаз происходило в образцах, обработанных в атмосфере аргона, что сопровождалось увеличением количества и стабильности аморфной фазы. Аналогично также сообщалось, что кинетика аморфизации в системе Ni-Nb может быть улучшена при измельчении в присутствии кислорода [61].

Добавки поверхностно-активных веществ (стеариновая кислота, спирты, бензин) снижают холодную сварку, замедляя агломерацию порошка [62]. Их количество варьируется (1–10% от массы порошка) и подбирается экспериментально. Например, добавление стеариновой кислоты уменьшает размер частиц алюминия с 500 до 10 мкм. Однако избыток добавок может привести к увеличению загрязнения материала.

Точные оценки всех параметров механической обработки затруднены, поэтому они определяются экспериментально, аналитически или через компьютерное моделирование. Тем не менее, несмотря на упрощения, такие исследования позволяют сравнивать различные мельницы и оптимизировать процессы механической активации.

1.2.2 Классификация и области применения

Процесс высокоэнергетической механической обработки (ВЭМО или High-Energy Ball Milling - НЕВМ) играет ключевую роль в формировании реакционных смесей, повышая их химическую активность за счет механохимических эффектов. В ходе обработки в планетарных мельницах частицы порошка подвергаются множественным деформациям, что приводит к накоплению дефектов кристаллической решетки, увеличению удельной поверхности и даже образованию аморфных фаз [22]. Эти изменения способствуют более эффективному взаимодействию компонентов в процессе горения, что в свою очередь влияет на структуру и свойства получаемых материалов.

Использование механической обработки в комбинации с СВС позволяет управлять параметрами синтеза, расширять границы применимости метода и получать материалы с заданными характеристиками. Особенно перспективным является применение ВЭМО для приготовления реакционных смесей с целью получения карбидов, боридов и интерметаллидов, широко используемых в различных отраслях промышленности. Несмотря на значительный прогресс в данной области, остаются нерешенные вопросы, касающиеся оптимизации условий механической обработки, механизмов структурных изменений в процессе обработки, а также влияния различных режимов помола на характеристики конечного продукта.

Данный раздел диссертации посвящен анализу существующих исследований в области применения МА / ВЭМО для подготовки реакционных смесей, используемых в процессах СВС. Рассмотрены основные аспекты такой обработки, влияние параметров мельницы на свойства порошковых систем, их реакционную способность и образование продуктов реакции непосредственно в барабанах мельницы. Особое внимание уделено экспериментальным данным и практическому применению данной технологии для получения перспективных материалов.

Прежде чем перейти к рассмотрению деталей, важно уточнить терминологию и различия между основными процессами механической обработки порошковых материалов. В частности, следует разграничить такие понятия, как механолегирование и механосинтез, механоактивация и высокоэнергетическая механическая обработка (ВЭМО). Несмотря на то, что все эти методы основаны на использовании механической энергии для изменения структуры и свойств материалов, цели их применения, характер протекающих процессов и механизмы воздействия могут существенно различаться.

Механическое активирование или механоактивация (МА) [22,63] обычно направлены на повышение реакционной способности порошков за счет накопления дефектов, увеличения удельной поверхности, поверхностной энергии [64] и образования аморфных фаз, при проведении таких процессов нет цели менять фазовый состав.

В отличие от МА, механолегирование (МЛ) представляет собой более длительный процесс, при котором происходит интенсивное перемешивание и деформация частиц порошков, что приводит к их взаимному проникновению на атомарном уровне [62]. Это достигается за счет многократных соударений и пластической деформации частиц. Результатом является образование гомогенного сплава или композита, даже если исходные компоненты не смешиваются в обычных условиях (например, из-за различий в плотности или температуре плавления). Примером может служить получение материалов на основе алюминия [65,66] и меди [67], псевдосплавов [68], интерметаллидов [69] и т.д.

В свою очередь, при проведении процесса механосинтеза (МС) происходит не только перемешивание и деформация частиц, но и химические реакции между компонентами. Это может быть связано с образованием новых химических связей, фазовых превращений или наноструктурированных материалов. Результатом является получение новых соединений, которые невозможно синтезировать традиционными методами (например, из-за высоких температур или давления). Хорошим примером, является синтез карбидов, нитридов или интерметаллидов.

Сравним понятия механохимический синтез [31–33] и механосинтез. Несмотря на их близость и частое использование как синонимов, между ними существуют важные нюансы, зависящие от контекста и области применения. При механохимическом синтезе механическая

энергия (например, ударные воздействия, трение, деформация) инициирует химические реакции между веществами [70,71]. В результате образуются новые химические соединения или фазы. Механосинтез также включает синтез новых материалов (фаз, соединений), но исключительно за счет механической обработки, в теории без использования высоких температур или давления, такой процесс можно отнести к МЛ [62,72]. В этом случае, ключевую роль играют механические воздействия, но акцент делается на образовании новых фаз или структур без изменения химического состава, т.е. получение нанокристаллических материалов [68], аморфных сплавов [73,74], формирование композиционных структур [22,75].

ВЭМО представляет собой наиболее общее наименование процессов, происходящих в планетарных или вибрационных мельницах, где достигаются очень высокие скорости соударения частиц, что приводит к экстремальным деформациям, локальному нагреву и фазовым превращениям. При ВЭМО можно реализовать механоактивацию, механолегирование, механосинтез и т.д. Также можно использовать такое наименование как низкоэнергетическое шаровое измельчение (НЭМО), которое используется для более щадящего измельчения, когда необходимо уменьшить размер частиц, создать композит или модифицировать поверхность, без механохимических эффектов.

Кроме того, существует ряд вспомогательных механических процессов, таких как модификация поверхности порошков (Surface modification process), когда механическое воздействие используется для изменения структуры или химического состава поверхности частиц, улучшения их диспергируемости или смачиваемости, в работе [76] такой процесс называется surface modification and reinforcement transplantation (SMART). Также стоит отметить понятие механически индуцированных процессов (Mechanically induced), объединяющее любые изменения, происходящие под действием механической энергии, будь то измельчение, активирование или механосинтез.

Как показано на рисунке 11, после 10 минут обработки методом SMART на поверхности основного порошка Inconel 625 сформировался непрерывный композиционный слой. Полученный композиционный порошок имел сферическую форму и не содержал сателлитных частиц. Для формирования модифицированного слоя использовали порошки TiC и Inconel 625, которые внедрялись в поверхность сферических частиц Inconel 625, образуя оболочку состава Inconel 625/TiCr. Сформированный композитный слой был равномерным, непрерывным и имел толщину около 2,5 мкм. (Рисунок 11).

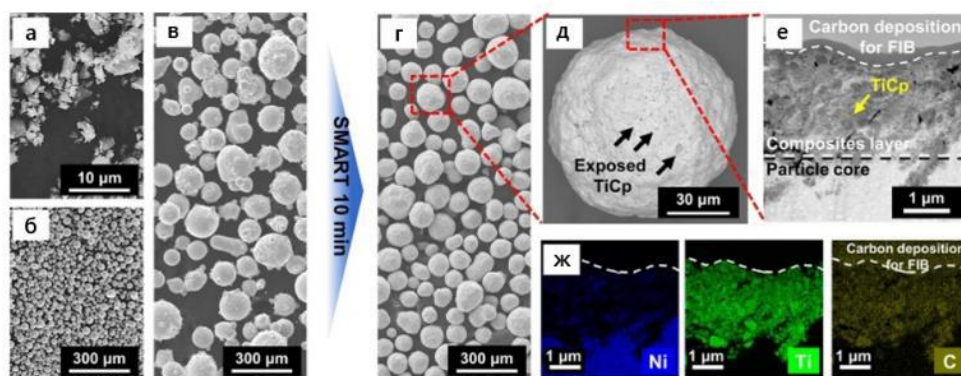


Рисунок 11 – Микроскопия до и после процесса модифицирования поверхности порошков: СЭМ-изображения поверхности: (а) частицы TiCp, (б) мелкий порошок Inconel 625, (в) сферический порошок Inconel 625, (г) композитные порошки Inconel 625/TiCp и (д) композитная частица Inconel 625/TiCp; (е) ПЭМ и (ж) результаты ЭДС картирования поверхности шлифа частицы Inconel 625/TiCp [76]

Таким образом, несмотря на общую природу этих методов, ключевые различия между ними заключаются в конечной цели и степени воздействия на материал. Если механоактивация направлена на подготовку реакционноспособных смесей, то механолегирование и механохимический синтез предполагают более глубокие изменения вплоть до формирования новых фаз. Высокоэнергетическая механическая обработка выступает в качестве универсального инструмента, применимого как для активации, так и для синтеза, в то время как низкоэнергетическое измельчение ограничивается более мягкими механическими воздействиями. Выбор конкретного метода зависит от желаемых свойств конечного материала и условий его получения.

1.3 Выводы по литературному обзору. Постановка целей и задач исследования

Анализ современных подходов к синтезу порошковых материалов свидетельствует о высокой перспективности таких методов, как самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) и высокоэнергетическая механическая обработка (ВЭМО). Эти методы позволяют получать широкий спектр тугоплавких соединений, интерметаллидов и композиционных материалов с заданными фазовыми и структурными характеристиками. СВС характеризуется высокой скоростью фронта и экстремальными температурами горения, что обеспечивает не только энергоэффективность, но и масштабируемость процессов синтеза. Разнообразие реализуемых реакционных режимов — твердофазное, фильтрационное, металлотермическое и

др. — расширяет область применимости технологии в контексте материаловедения и инженерных решений.

Одним из ключевых направлений интенсификации СВС является предварительная механическая активация (режимы НЭМО / ВЭМО), способная существенно снижать температуру самовоспламенения и энергию активации, в том числе в низкоэкзотермичных системах.

Тем не менее, остаются нерешёнными вопросы, связанные с фундаментальными аспектами формирования реакционноспособных смесей при предварительной механообработке, а также влиянием параметров ВЭМО на структуру и морфологию получаемых частиц. Эти аспекты особенно критичны для последующего использования таких смесей в СВС и реакционном искровом плазменном спекании (РИПС), включая получение новых многокомпонентных соединений и сплавов. В частности, актуальными задачами являются разработка реакционных гранул для синтеза многокомпонентных карбидов $(\text{TaTiNbZr})\text{C}$ и $(\text{TaTiNbZrX})\text{C}$ ($\text{X} = \text{Hf}, \text{Mo}, \text{W}$).

В работе обобщены результаты автора в направлении получения порошковых материалов методами ВЭМО, СВС и ИПС/РИПС. Целью исследования является развитие научных основ управления микроструктурой частиц, а также реакционной способностью порошковых смесей в условиях ВЭМО и последующего СВС-процесса. Таким образом, диссертационная работа представляет собой комплексное исследование, направленное на расширение научных представлений о механизмах структурно-фазовых превращений при механообработке, СВС и ИПС, а также на развитие подходов к синтезу конструкционных материалов с контролируемой микроструктурой.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЖИМОВ ВЭМО, ИХ ВЛИЯНИЯ НА СТРУКТУРУ И РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ

В рамках проведённых экспериментов проверялись положения теоретических моделей, описывающих три основных типа движения мелющих тел в планетарных мельницах: перекачивание вдоль стенки барабана (каскадный режим), падение с отрывом от стенки (водопадный режим) и совместное вращение со стенкой (центробежный режим). Для этого варьировали только параметр K (соотношение скоростей вращения планетарного диска и барабанов), тогда как остальные характеристики процесса оставались неизменными (Таблица 1). На рисунке 12 приведена схема установки барабанов, а на рисунке 13 показаны кадры, полученные при помощи скоростной видеосъёмки при разных значениях K .

Таблица 1 – Параметры планетарной центробежной мельницы

Параметр	Значение
Геометрические параметры	
Радиус барабана, r	0,040 м
Радиус водила, R	0,104 м
Расстояние между центральной осью планетарного диска и центральной осью барабана, $R - r$	0,064 м
Радиус мелющего тела (шара)	0,003 м
Масса мелющего тела (шара)	0,8 г
Объём барабана	250 мл
Кинематические параметры	
Скорость вращения планетарного диска, W	0–900 об/мин
Скорость вращения барабана, w	0–1800 об/мин
Коэффициент M ($M = R/r$)	1,6
Коэффициент K ($K = w/W$)	0–2,0
Условия процесса	
Коэффициент заполнения барабана	0,35
Рабочая атмосфера	Аргон (99,987 %)

Анализ изображений позволил выделить два состояния шаров: подвижные, активно перемещающиеся в барабане, и застойные, сохраняющие фиксированное положение и совершающие лишь незначительные колебания. При этом переход одного и того же шара из подвижного состояния в застойное и обратно возможен. На рисунке 14 представлены примеры траекторий движущихся тел, тогда как зоны, занятые застойными шарами, обозначены светло-серыми силуэтами.

В ходе анализа траекторий (Рисунок 14) выделено три характерных режима:

- при $K \leq 1,5$ реализуется каскадное движение. Шары перекачиваются в верхнем слое, постепенно поднимаются, а затем скатываются параллельными каскадами вниз. При этом доминируют процессы истирания и раздавливания, что способствует измельчению материала.

- в диапазоне K от 1,6 до 1,9 преобладает свободное падение: шары под действием центробежных сил поднимаются на значительную высоту и затем падают по траекториям, близким к прямым линиям. Данный режим сопровождается интенсивным ударным воздействием и способствует более грубому измельчению.

- при $K \geq 2,0$ движение тел становится центробежным: большинство шаров прижимается к стенке барабана, формируя равномерный слой, перемещающийся совместно со стенкой барабана.

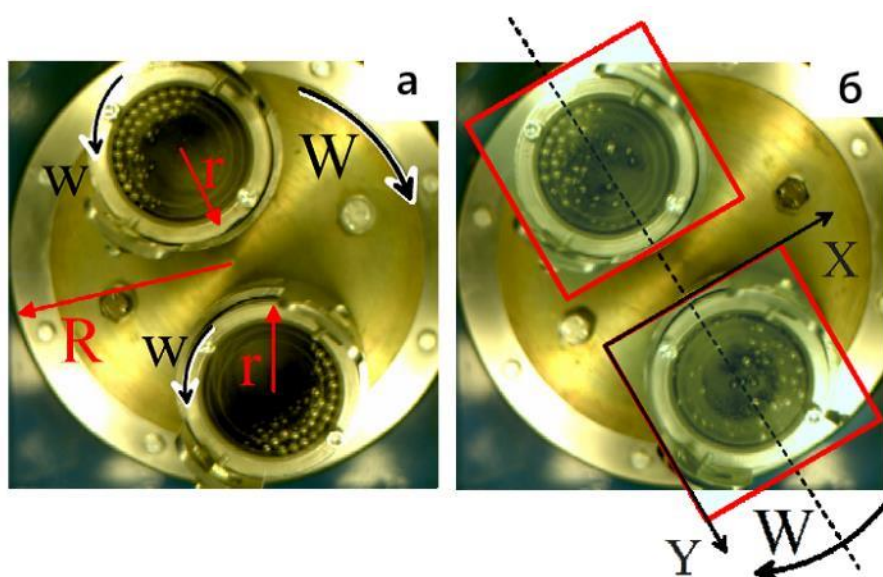


Рисунок 12 – Схема размещения барабанов на планетарном диске [77]

Несмотря на то что всегда присутствует комбинация нескольких режимов, один из них оказывается доминирующим. При малых значениях K основным является каскадный режим с наличием застойной группы; при промежуточных — свободный полёт; при больших K — круговое вращение.

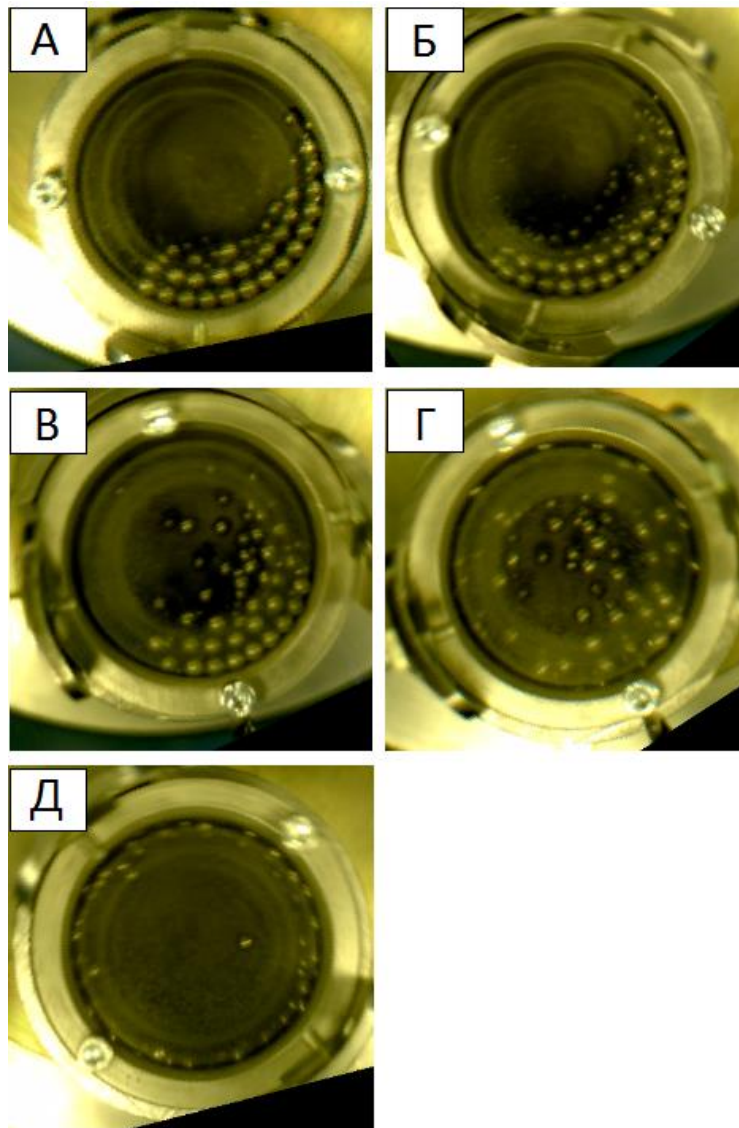


Рисунок 13 – Видеокадры движения шаров для различных K :
 $K = 1.0$ (а); 1.5 (б); 1.8 (в); 1.9 (г); 2.0 (д)

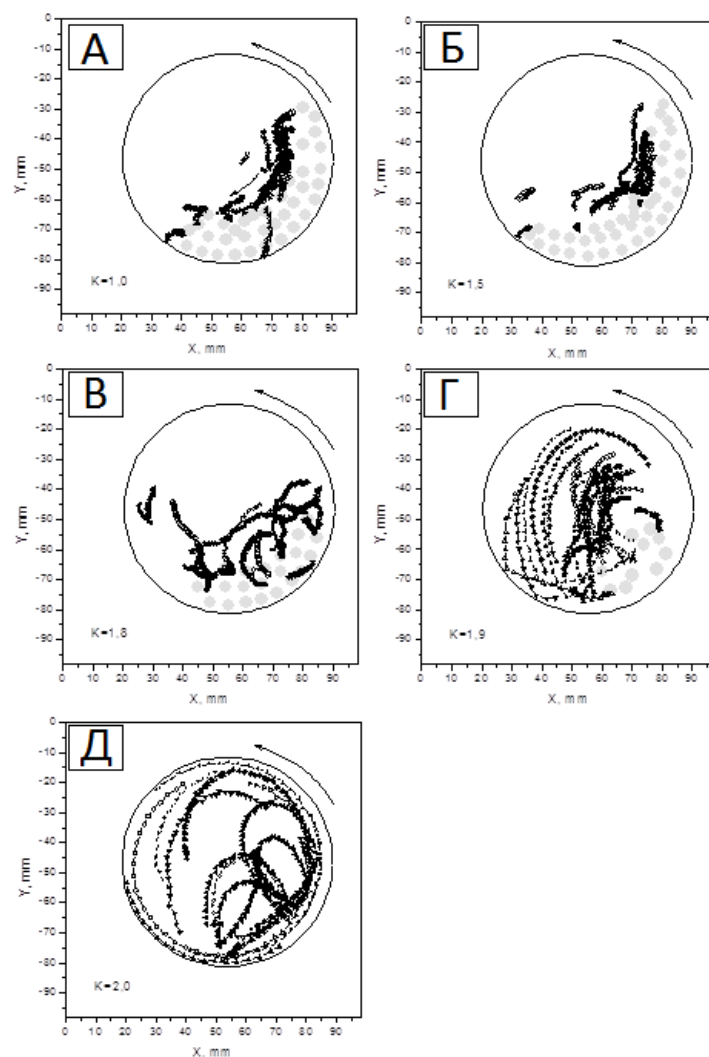


Рисунок 14 – Траектории движения шаров для различных K :

$K = 1.0$ (а); 1.5 (б); 1.8 (в); 1.9 (г); 2.0 (д)

Особую роль играют застойные шары, наблюдаемые как в каскадном ($K \leq 1,5$), так и в водопадном режимах ($1,6-1,9$). Эти шары образуют плотную зону контактов, где возникает интенсивное трение между мелющими телами и внутренней поверхностью барабана. В этой области реализуется основной механизм механохимического воздействия. Пластичные металлы (Al, Ni, Ti) в таких условиях размазываются по поверхности шаров и стенки барабана, подвергаясь сильной пластической деформации сдвига. Хрупкие компоненты (Si, C) испытывают интенсивное истирание, так как застойные шары практически сохраняют свои позиции и обеспечивают постоянное контактное трение.

Таким образом, можно заключить, что именно застойная группа шаров играет ключевую роль в активации порошковых смесей в условиях ВЭМО. Наибольшая эффективность достигается в каскадном режиме ($K \leq 1,5$), когда число таких шаров максимально и преобладает

механизм истирания. Водопадный режим (1,8–1,9) вносит основной вклад в изменение размеров модифицированных частиц за счёт ударов, препятствующих утолщению композитных слоёв на поверхности шаров и стенок барабана. Центробежный режим ($K \geq 2,0$) оказывает минимальное воздействие, так как в нём отсутствуют как сильное трение, так и выраженные ударные взаимодействия.

2.1 Система Ni–Al

Выбор системы Ni–Al обусловлен уникальным сочетанием функциональных и эксплуатационных характеристик алюминидов никеля, что делает их перспективными для применения в экстремальных условиях [39,78]. Среди различных интерметаллических соединений, обнаруженных на фазовой диаграмме Ni–Al, такие соединения как NiAl и Ni₃Al наиболее часто используются в промышленности [79]. Обе фазы имеют высокую температуру плавления, относительно низкую плотность, высокую стойкость к окислению и высокую теплопроводность [80]. Таким образом, в последние десятилетия они были предметом обширных исследований для различных высокотемпературных применений [81,82]. Несмотря на свои выдающиеся физические и химические характеристики, эти материалы обладают ограниченной пластичностью и ударной вязкостью при комнатной температуре, что затрудняет их изготовление с использованием традиционных порошковых методов получения.

Литье металлов является одним из методов изготовления NiAl, однако данный метод сопряжен с высокими производственными затратами из-за высокой температуры плавления NiAl, а также высокими требованиями к вакууму [83]. В качестве альтернативы для получения алюминидов никеля можно использовать методы порошковой металлургии. Среди этих методов СВС [84–86] является эффективным энергосберегающим подходом для получения интерметаллических соединений.

На рисунке 15 показана морфология исходных и измельченных частиц в системе Ni–Al. Видно, что исходная смесь Ni+Al состоит из округлых частиц алюминия и агломератов мелких частиц никеля неправильной формы. Время ВЭМО для всех экспериментов с этой системой составляло всего 3 мин. После измельчения были сформированы реакционные частицы Ni/Al ($K = 1,0$), далее при увеличении K до 1,8 размер таких частиц, сваренных холодной сваркой, значительно уменьшается. Внутренняя структура частиц Ni/Al была описана в работе [87], где было показано, что они состоят из субмикронных слоев как металлического никеля, так и алюминия. При $K = 2,0$ слоистые частицы исчезают, и морфология смеси становится аналогичной исходной.

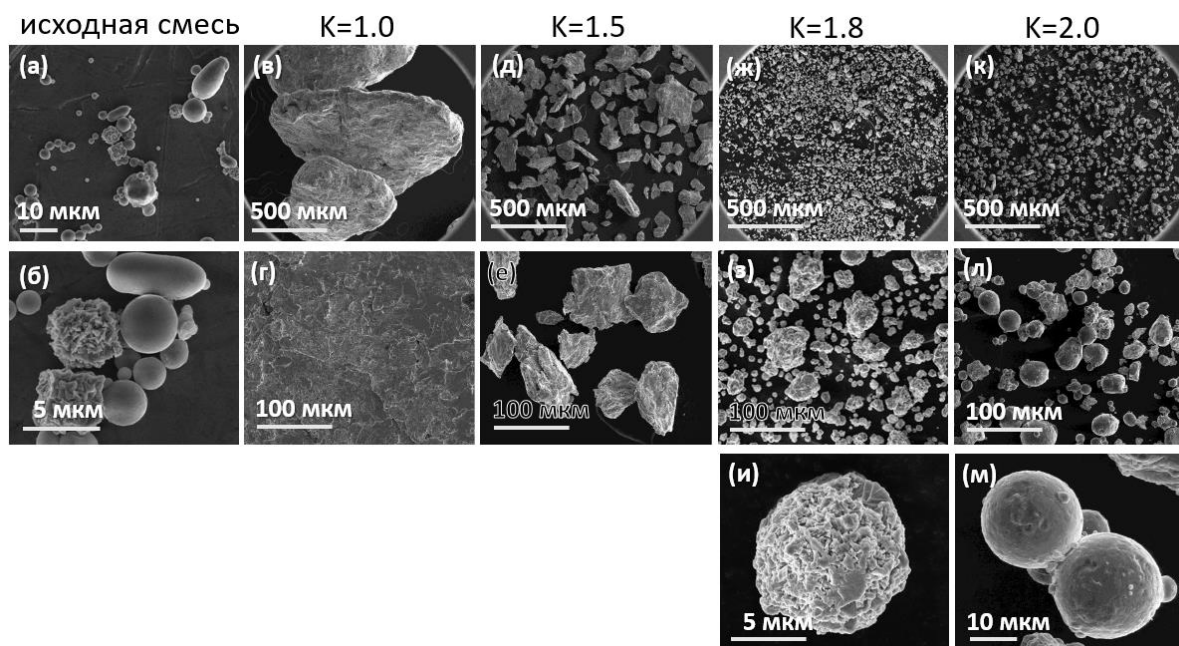


Рисунок 15 – Исходная микроструктура смеси Ni+Al и Ni/Al после 15 мин ВЭМО при различных коэффициентах К: исходная смесь (а,б); 1.0 (в,г); 1.5 (д,е); 1.8 (ж,з,и) 2.0 (к,л,м)

Рентгеноструктурный анализ выявил значительное уширение пиков Ni–Al, полученных при К от 0 до 1,5, в то время как дальнейшее увеличение К приводит к постепенному возвращению этих параметров к исходным значениям (рисунок 16 и таблица 2). Размер кристаллитов уменьшается в 10 раз для порошков, измельченных при К = 1,5, по сравнению с исходной смесью Ni+Al. Однако для измельченного порошка при К = 2,0 эти параметры совпадают с исходными значениями (таблица 2). Ни в одной из смесей Ni–Al полученных при разных К при ВЭМО в течение 3 минут, следов каких-либо продуктов реакции не обнаружено.

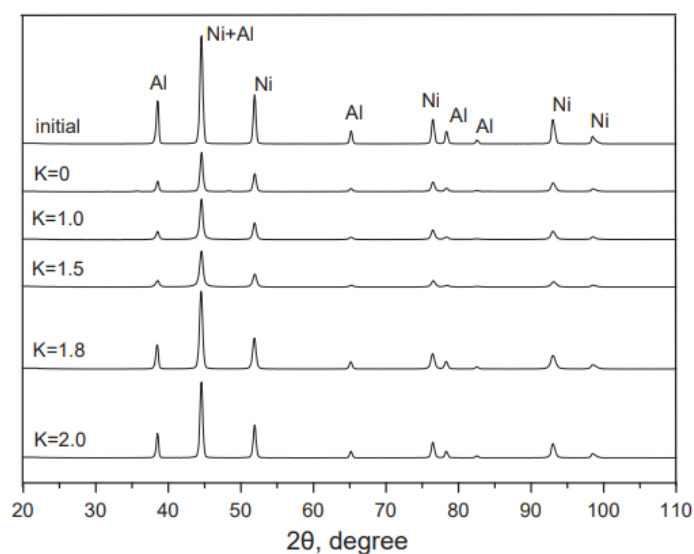


Рисунок 16 – Рентгенограммы исходной смеси Ni+Al и Ni/Al после 3 мин ВЭМО при разных К

Еще одним параметром оценки эффективности ВЭМО была выбрана температура самовоспламенения (T_{ig}) при осуществлении СВС. Экспериментально полученные значения T_{ig} приведены в таблице 2. Видно, что исходная смесь имеет T_{ig} около эвтектики в системе Ni–Al ($T_{пл} = 639\text{ }^{\circ}\text{C}$). ВЭМО при K от 0 до 1,5 приводит к постепенному снижению температуры самовоспламенения, в то время как T_{ig} начинает повышаться при дальнейшем увеличении значения K . При $K = 2,0$ значения T_{ig} соответствует исходной смеси.

Таблица 2 – Влияние режимов ВЭМО на размер ОКР, количество продукта и температуру инициирования исходной и механически обработанных смесей Ni–Al при разных K

Режим МА	ОКР, нм		Содержание продукта, %	Температура инициирования, $^{\circ}\text{C}$
	Ni	Al		
Исходная смесь	190	300	0	640
$K = 0$	75	75	0	490
$K = 1,0$	40	40	0	360
$K = 1,5$	30	30	0	350
$K = 1,8$	90	140	0	550
$K = 2,0$	150	300	0	600

2.2 Система Ti–Si

Типовые микроструктуры смесей Ti+Si и Ti/Si показаны на рисунке 17. Видно, что исходная смесь содержит округлые частицы титана и пластинчатые фрагменты частиц кремния. При K от 0 до 1,9 хрупкие частицы кремния измельчаются на более мелкие фрагменты и подвергаются холодной сварке с пластичным титаном с образованием реакционных гранул Ti/Si. После измельчения при $K = 2,0$ микроструктура измельченной смеси близка к исходной, как и для Ni–Al.

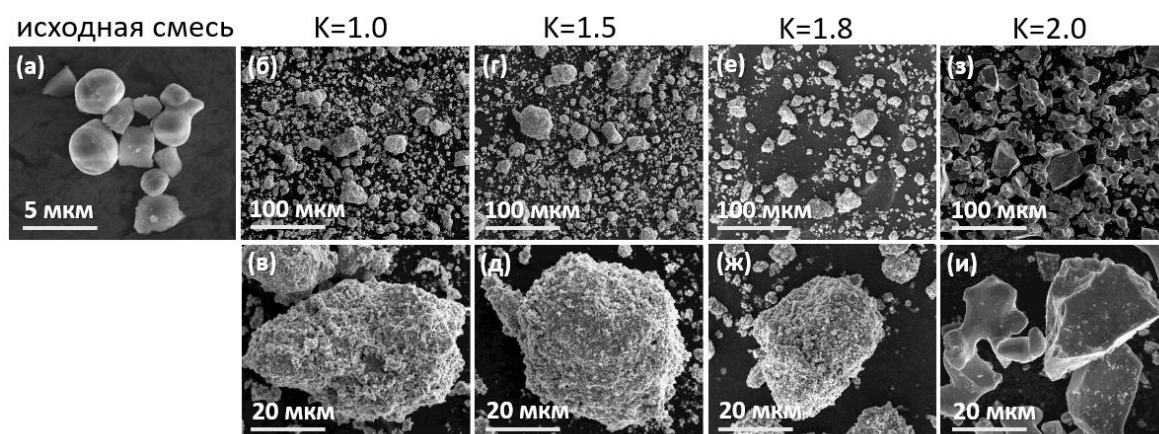


Рисунок 17 – Исходная микроструктура смеси Ti+Si и Ti/Si после 3 мин ВЭМО при различных коэффициентах К: исходная смесь (а); 1.0 (б,в); 1.5 (г,д); 1.8 (е,ж) 2.0 (з,и)

Рентгеновские исследования показали (Рисунок 18 и Таблица 3), что подобно системе Ni–Al, размер кристаллитов обоих предшественников постепенно уменьшается с увеличением значения К от 0 до 1,5, а затем увеличивается, но все еще остается намного меньше, чем для исходной смеси для порошков, измельченных при К = 1,9. Практически без изменений в размер областей когерентного рассеяния может быть обнаружен для измельченного порошка при К = 2,0. Однако также наблюдаются некоторые различия по сравнению с системой Ni-Al. ВЭМО при К = 1,5 приводит к образованию около 80 массовых долей фазы продукта Ti_5Si_3 .

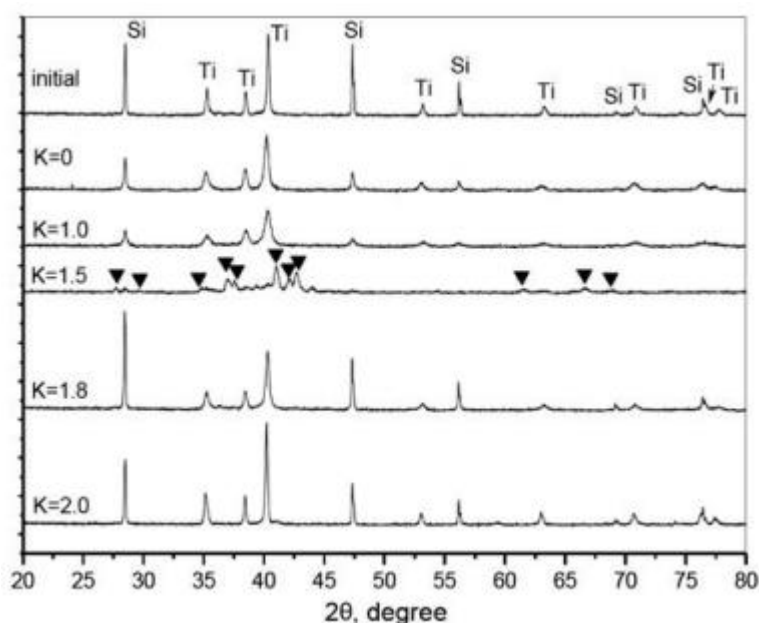


Рисунок 18 – Рентгенограммы исходной смеси Ti+Si и Ti/Si после 3 мин ВЭМО при разных К

Экспериментальные значения T_{ig} для Ti-Si приведены в таблице 3. При $K = 1,0$ температура инициирования реакции для обработанных смесей снижается до 680 °С, что почти в два раза меньше, чем у исходной смеси (1320°С). Как упоминалось выше, после измельчения при $K = 1,5$ в порошке было обнаружено большое количество продукта Ti_5Si_3 , такое количество не реакционного порошка не позволило инициировать СВС реакцию. Дальнейшее увеличение K приводит к относительно высоким значениям T_{ig} ($> 1000^{\circ}C$). При $K = 2,0$ структура и свойства измельченной смеси близки к исходным.

Таблица 3 – Влияние режимов ВЭМО на размер ОКР, количество продукта и температуру инициирования исходной и механически обработанных смесей Ti-Si при разных K

Режим МА	ОКР, нм		Содержание продукта, %	Температура инициирования, °С
	Ti	Si		
Исходная смесь	130	>500	0	1230
$K = 0$	40	40	0	760
$K = 1,0$	20	25	0	680
$K = 1,5$	15	20	80	не горит
$K = 1,8$	40	80	0	1050
$K = 2,0$	220	>500	0	1070

2.3 Система Si-C

На рисунке 19 представлена исходная микроструктура смеси Si-C и её эволюция после 15 минут ВЭМО при различных значениях коэффициента K . В исходном состоянии смесь состоит из крупных оскользящих частиц кремния и пластинчатых частиц графита. После механической обработки формируются более мелкие гранулы Si/C, при этом слоистые агломераты не образуются. Это связано с хрупкой природой компонентов: такие частицы не способны выдерживать значительную остаточную деформацию и не склонны к крупномасштабному агломерированию, характерному для пластичных материалов.

Степень структурирования частиц зависит от режима ВЭМО. Так, при $K = 2,0$ структурированные частицы исчезают, и морфология смеси становится близкой к исходной — аналогично ранее показанному для систем Ni-Al и Ti-Si.

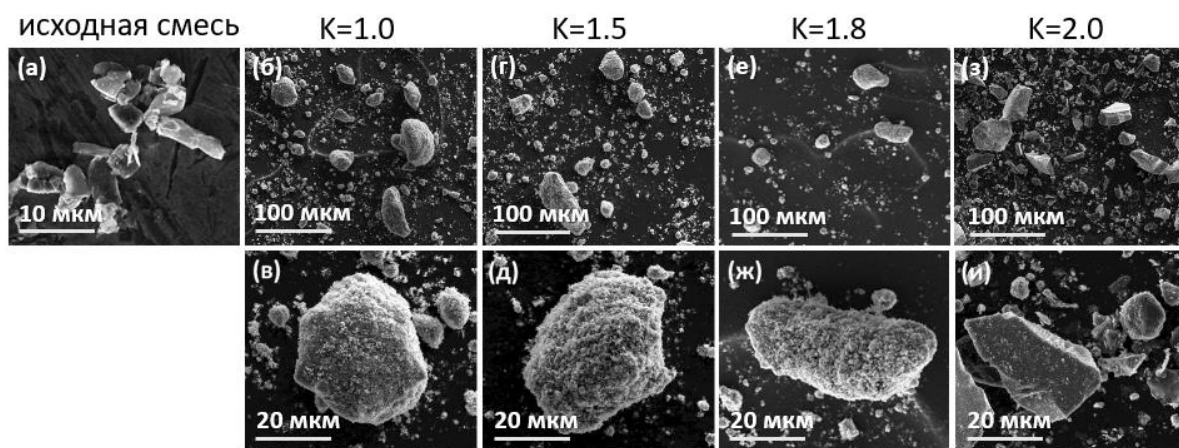


Рисунок 19 – Исходная микроструктура смеси Si+C и Si/C после 15 мин ВЭМО при различных коэффициентах К: исходная смесь (а); 1.0 (б,в); 1.5 (г,д); 1.8 (е,ж) 2.0 (з,и)

Результаты рентгеноструктурного анализа (таблица 4, рисунок 20) подтверждают эти наблюдения. Уже после 15 минут обработки при $K = 0-1,8$ графит полностью аморфизуется, а размер кристаллитов кремния уменьшается примерно в десять раз. В центробежном режиме ($K = 2,0$) структура и морфология остаются почти неизменными по сравнению с исходной смесью.

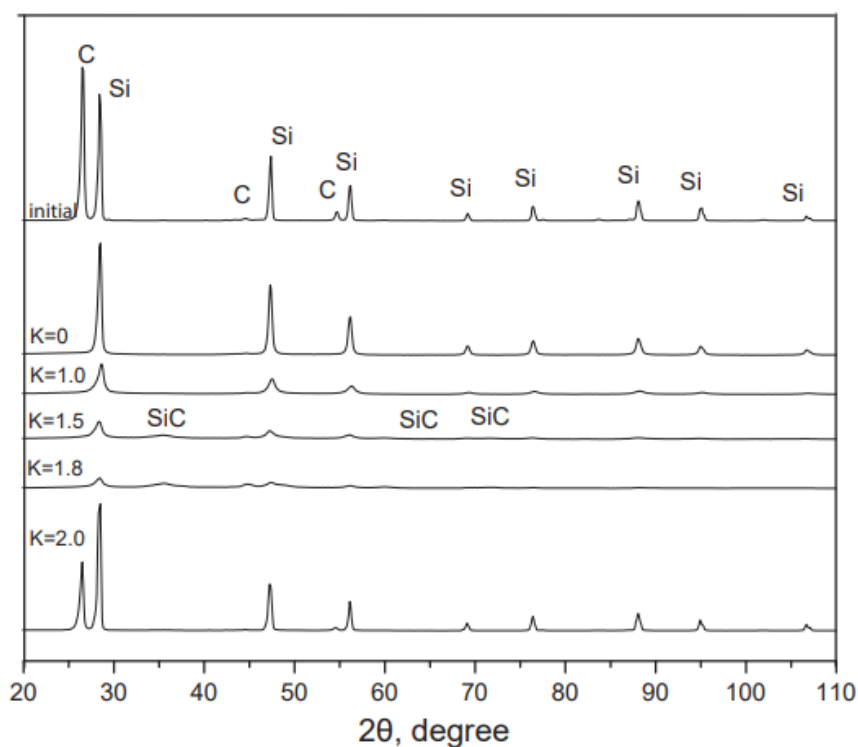


Рисунок 20 – Рентгенограммы исходной смеси Si+C и Si/C после 15 мин ВЭМО при разных К

Экспериментально показано, что при оптимизационном критерии в виде температуры инициирования СВС наиболее эффективным оказывается каскадный режим ($K = 1,5$),

реализуемый при доминировании механизма истирания. В этом случае реакция инициируется уже при ~ 1100 °С, то есть значительно ниже температуры плавления кремния (1410 °С). Более того, показано существование минимальной пороговой длительности ВЭМО ($t_{\text{порог}} \sim 15$ мин при $K = 1,5$), необходимой для придания смеси реакционной способности. Повышение мощности обработки (за счёт роста скорости шаров) позволяет дополнительно сократить этот порог.

Таблица 4 – Влияние режимов ВЭМО на размер ОКР, количество продукта и температуру инициирования исходной и механически обработанных смесей Si-C при разных K

Режим МА	ОКР, нм		Содержание продукта, %	Температура инициирования, °С
	Si	C		
Исходная смесь	690	100	0	1560
$K = 0$	50	-	0	1450
$K = 1,0$	15	-	7	1380
$K = 1,5$	10	-	30	1130
$K = 1,8$	15	-	40	1360
$K = 2,0$	250	40	0	1490

Однако чрезмерная длительность ВЭМО (30–40 минут) приводит к снижению реакционной способности смеси. Это связано с тем, что в размольном барабане начинает осуществляться постепенный синтез SiC, протекающий не в режиме теплового взрыва, как в системе Ni–Al.

Таким образом, проведённые исследования демонстрируют, что оптимальным является каскадный режим, при котором обеспечивается наилучшее сочетание структурных превращений и реакционной способности. Установленные корреляции между параметром K , типами движения шаров, изменениями микроструктуры и инициированием СВС позволяют глубже понять механизмы влияния ВЭМО на реакционное поведение порошковых смесей.

2.4 Выводы по Главе 2

1. В результате комплексного исследования траекторий движения мелющих тел в планетарной центробежной мельнице экспериментально подтверждено существование трех характерных режимов обработки: каскадного ($K = 0–1,5$), водопадного ($K = 1,6–1,9$) и центробежного ($K \geq 2,0$). Установлено, что наибольшая эффективность механической обработки достигается в каскадном режиме за счет преобладания интенсивного истирания и наибольшего

числа застойных шаров, создающих сильное сдвиговое воздействие на обрабатываемый порошок.

2. Показано, что при ВЭМО модельных смесей (Ni–Al, Ti–Si, Si–C) формируются реакционные гранулы, имеющие размер ОКР 10–40 нм. Наибольшее изменение структуры наблюдается при K от 1,0 до 1,5, тогда как при $K \geq 2,0$ морфология порошков соответствует исходной, что свидетельствует об отсутствии воздействия при центробежном режиме.

3. Установлено, что параметр K оказывает существенное влияние на реакционную способность полученных смесей. Для всех исследуемых систем наблюдается минимум температуры самовоспламенения при $K = 1,5$. В случае Ti–Si установлено, что при $K = 1,5$ происходит механохимический синтез Ti_5Si_3 в количестве до 80 мас.%, что препятствует инициированию СВС-реакции. Для системы Si–C каскадный режим позволяет снизить температуру инициирования самоподдерживающейся реакции до 1130 °С, что на 200–400 °С ниже, чем при использовании других режимов ВЭМО.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ СТРУКТУРИРОВАНИЯ И ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ Si-C

Карбид кремния (SiC) представляет собой один из наиболее перспективных керамических материалов, нашедших широкое применение в различных отраслях техники и промышленности благодаря уникальному сочетанию физико-химических и механических свойств. Он обладает низкой плотностью ($\sim 3,2 \text{ г/см}^3$), высокой твёрдостью (до 28–30 ГПа), высокой прочностью при температурах до 1600 °С, отличной теплопроводностью ($\sim 120\text{--}270 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$), высокой стойкостью к термическому удару, превосходной химической инертностью, а также высокой коррозионной и износостойкостью в агрессивных средах [88]. Эти свойства делают SiC ключевым материалом для таких применений, как:

- керамика [89] предназначенная для работы в условиях ударно-динамических нагрузок;
- теплообменники и элементы футеровки в энергетике и химической промышленности [90];
- газовые и жидкостные фильтры [91], особенно в агрессивных средах и при высоких температурах;
- полупроводниковая техника, включая силовую электронику, радиочастотные устройства и светодиоды, особенно на базе монокристаллического SiC (6H-SiC, 4H-SiC); В силовой электронике [92] SiC-устройства, особенно MOSFET, постепенно вытесняют кремниевые аналоги благодаря их высокой рабочей температуре, напряжению пробоя, частоте переключения и теплопроводности. Они находят применение в электромобилях, преобразователях энергии, источниках питания и системах HVDC. Современные производственные процессы позволяют достичь высокой надёжности SiC-компонентов, несмотря на сохраняющиеся технологические вызовы в области дефектности и термостабильности контактов;
- элементы для работы в ядерной энергетике — например, в качестве оболочек для ТВЭЛОВ, благодаря большому сечению поглощения нейтронов и радиационной стойкости [93];
- детекторы [94] из SiC обладают превосходными возможностями обнаружения излучения различных частиц, включая высокое энергетическое разрешение, быстрое время отклика и хорошую радиационную стойкость;
- подложки для эпитаксиального роста GaN и других соединений в микроэлектронике [95];
- износостойкие компоненты в автомобилестроении и машиностроении (например, уплотнения, втулки, насосные детали и подшипники) [88];
- в области интегрированной фотоники [96] SiC активно исследуется как основа для создания высокочастотных резонаторов и фотонных кристаллов на подложке "SiC-on-insulator". Он обладает низкими оптическими потерями и совместим с цветоцентрами, что открывает

перспективы для реализации квантовых фотонных интегральных схем. Одной из задач остаётся обеспечение CMOS-совместимости и снижение оптических потерь, что постепенно решается за счёт совершенствования методов выращивания различных полиморфов SiC;

- в биомедицине [97] SiC демонстрирует отличную биосовместимость и устойчивость в биологических средах, что делает его перспективным материалом для долговременных имплантируемых устройств: нейроимплантов, сенсоров, кардиостимуляторов и покрытий для медицинских протезов. В отличие от кремния, требующего герметизации, SiC стабилен *in vivo* и не вызывает воспалительной реакции. Это открывает путь к созданию "умных" биосовместимых электронных систем с продолжительным сроком службы.

Однако получение полностью плотных заготовок SiC с помощью традиционного спекания представляет собой сложную задачу, так как требует высоких температур (>2000 K) и длительного времени консолидации. Для преодоления этих ограничений исследователи сообщили, что с использованием добавок для спекания (например, бора и углерода) [98] можно снизить температуру спекания SiC и при этом достичь более высокой плотности. Другим перспективным подходом к получению плотной керамики SiC является использование нанопорошков. Считается, что применение субмикронных или нанопорошков SiC позволяет значительно снизить температуру и продолжительность спекания, необходимую для получения беспористой керамики, одновременно улучшая её механические свойства [99]. В настоящей работе для получения порошков карбида кремния (SiC) был реализован комбинированный подход, сочетающий механическую обработку в планетарной центробежной мельнице с последующим СВС. В рамках механической обработки применялись различные режимы: НЭМО, ВЭМО, а также МХС. Целью данной стратегии является целенаправленное формирование реакционных частиц Si–C с заданной микроструктурой и размером, играющих ключевую роль в механизме превращений, протекающих в волне горения во время СВС. Как показано в разделе 1.1 данной диссертации, структура и распределение компонентов в механически обработанной смеси напрямую влияют на кинетику и локальные параметры горения, определяя, в конечном счёте, микроструктуру и фазовый состав продуктов реакции.

Таким образом, использование подходов МА/НЭМО/ВЭМО в совокупности с СВС открывает новые возможности для контролируемого синтеза материалов с управляемыми свойствами. В рамках данной работы выполнено комплексное исследование влияния режимов механической обработки на структуру частиц, фазовый состав и СВС характеристики реакционных частиц Si–C, а также проанализированы полученные структуры СВС-продуктов.

3.1 Влияние параметров механической обработки на фазовый состав и структуру реакционных частиц Si–C

На рисунке 21 представлены рентгенограммы исходной смеси Si+C и продуктов механической обработки (10, 15, 30, 60, 90 и 180 минут). Обработка проводилась в планетарной центробежной мельнице Retsch PM100 (расчётное ускорение $\sim 17G$), что соответствует условно низкоэнергетическому режиму (НЭМО). Исходная смесь содержит пики кристаллического графита и кремния. При увеличении времени обработки графит постепенно переходит в аморфное состояние, пики кремния уширяются и снижают интенсивность. После 60 минут кремниевая фаза почти полностью аморфизуется, а после 180 минут признаки образования SiC отсутствуют. Размер областей когерентного рассеяния кремния снижается с 687,2 нм (исходная смесь) до 25,4 нм (60 мин).

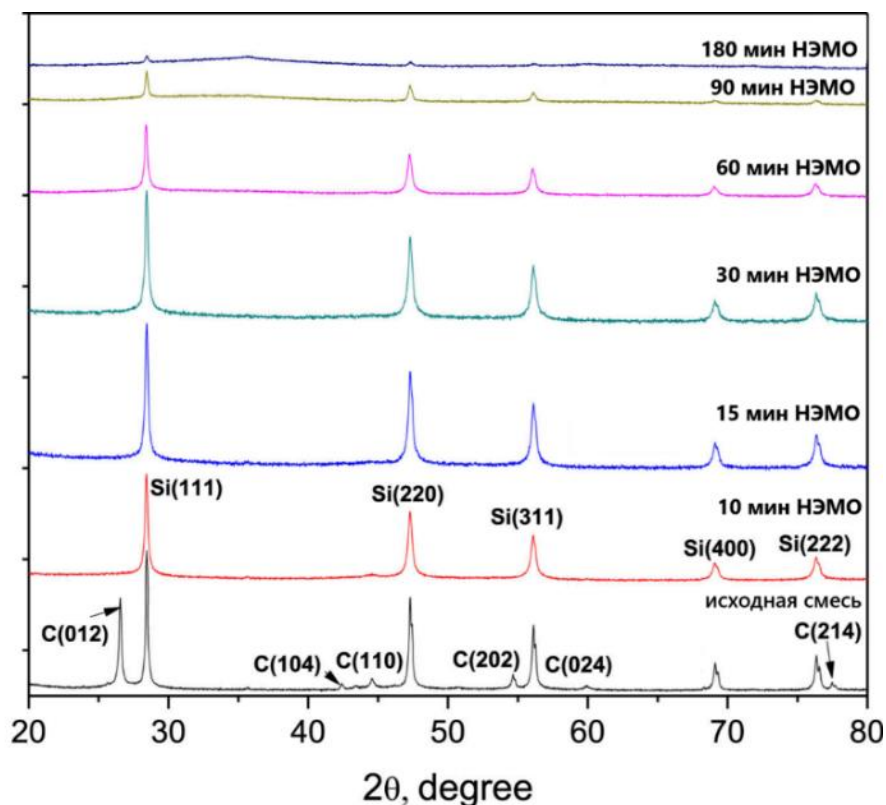


Рисунок 21 – Рентгенограммы исходной смеси Si+C и после НЭМО

Данные рамановской спектроскопии (Рисунок 22, Таблица 5) позволяют детальнее отследить изменения фазового состава. Три характерных пика Si–Si (290 , 503 и 924 см^{-1}) [100] и два пика C–C (1343 и 1573 см^{-1}) [101] фиксируются для исходной смеси. После НЭМО уменьшается интенсивность сигналов и наблюдается смещение основного пика кремния ($503,2 \rightarrow 494,7\text{ см}^{-1}$), что связано с уменьшением размеров зерен перед аморфизацией [102]. Полная

аморфизация углерода происходит уже через 30 минут (Рисунок 22а), тогда как кремний становится аморфным к 90-й минуте (Рисунок 22б). В спектрах отсутствуют полосы, соответствующие SiO_2 ($1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$), что подтверждает отсутствие оксидных фаз. Химический анализ методом атомно-эмиссионной спектроскопии показал низкое содержание кислорода ($0,85\text{--}1,0\text{ масс.}\%$), существенно меньшее по сравнению с коммерческими порошками SiC с удельной поверхностью $\geq 10\text{ м}^2/\text{г}$.

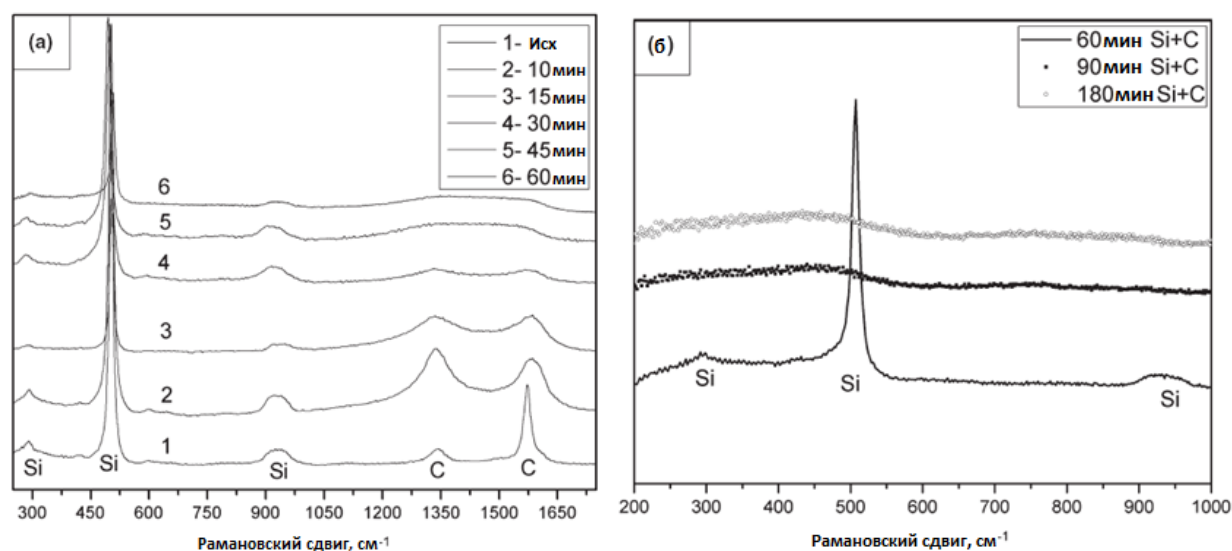


Рисунок 22 – Спектры комбинационного рассеяния различных смесей Si–C, полученных с помощью НЭМО: (а) продолжительность < 60 мин и (б) продолжительность 60 - 180 мин

Таблица 5 – Значения пиков элементов, определенных методом спектроскопии комбинационного рассеяния, см⁻¹

Продолжительность НЭМО, мин	Si-Si	Si-Si	Si-Si	C-C	C-C
0 (исходная смесь)	290,1	503,2	924,7	1343,8	1573,1
10	291,5	503,2	920,3	1333,6	1585,8
15	285	503,6	916,8	1335,4	1585,8
30	281,9	498,4	914,9	1332,1	1575,5
45	286,4	494,7	903,1		

Таким образом, НЭМО в системе Si–C обеспечивает аморфизацию исходной смеси без инициирования механохимического синтеза SiC в барабане. Это резко отличается от Ni–Al [103] и Ti–C [104], где при аналогичных условиях самопроизвольная реакция запускается уже через 10–20 минут. Данное отличие связано с особенностями фазовой диаграммы Si–C,

характеризующейся единственной стабильной фазой SiC и отсутствием твёрдых растворов, а также низкой экзотермичностью реакции.

Высокоэнергетическая механическая обработка (ВЭМО, $\sim 90\text{G}$, $K = 1,0$; рисунки 23 и 24) демонстрирует похожие тенденции, но с гораздо большей скоростью. Углерод аморфизуется уже через 2 минуты, при этом удельная поверхность смеси достигает $160\text{ м}^2/\text{г}$. Начиная с 20 минут, появляются пики SiC, а к 40-й минуте его содержание достигает 70–80 масс.%. В отличие от Ni–Al и Ti–C, где реакция протекает лавинообразно после критического времени [104,105], образование SiC в системе Si–C происходит постепенно.

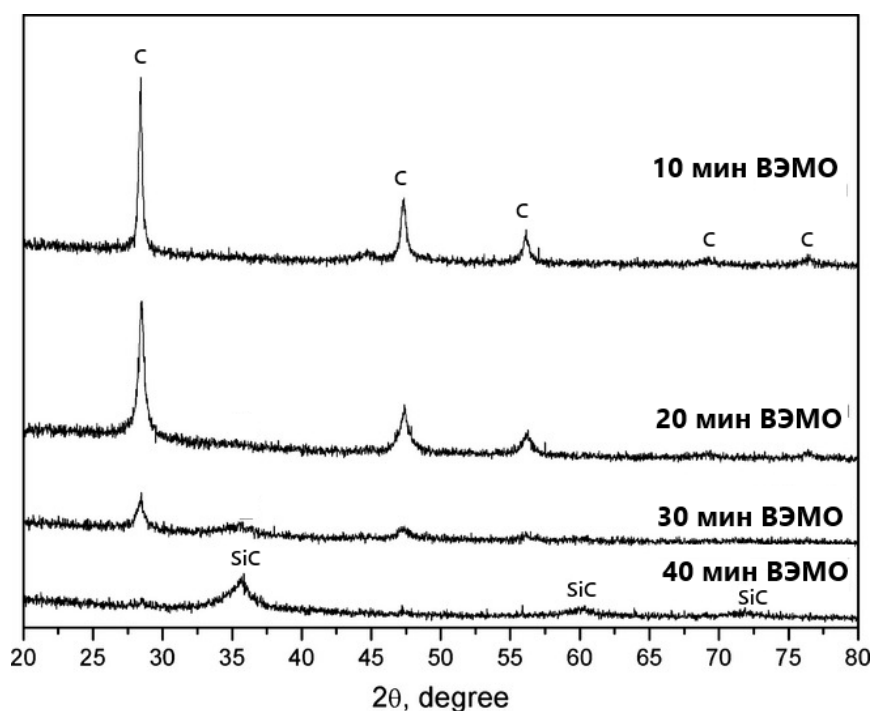


Рисунок 23 – Рентгенограммы смесей после ВЭМО
(10 мин, 20 мин, 30 мин, 40 мин)

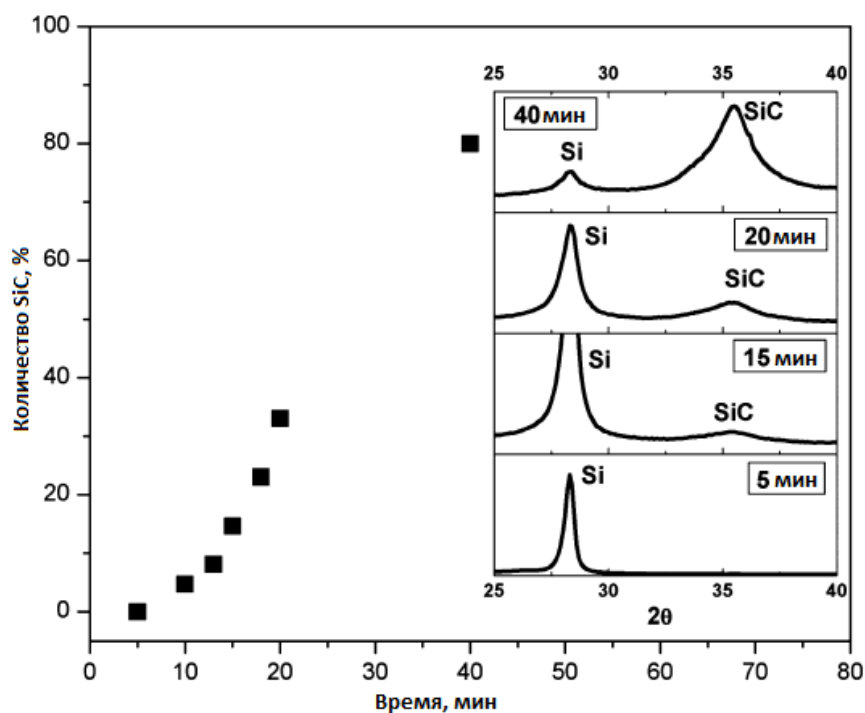


Рисунок 24 – Относительное количество SiC фазы в зависимости от продолжительности ВЭМО

Зависимость удельной поверхности от времени НЭМО представлена на рисунке 25. Исходная смесь Si+C имеет поверхность около 7 м²/г (графитовые пластинки ~30 м²/г, оскольный кремний ~5 м²/г). Максимальное значение (~155 м²/г) достигается после 10 минут обработки благодаря интенсивной аморфизации углерода (Рисунки 21 и 22). В дальнейшем (10–90 мин) площадь поверхности снижается до ~20 м²/г и стабилизируется, что связано с полной аморфизацией кремния (Рисунок 22б) и формированием агломератов реакционных частиц Si/C. Этот процесс связан с тем, что частицы C за счёт трения прилипают к частицам Si, усиливая контакт и вызывая укрупнение частиц, что приводит к уменьшению удельной поверхности.

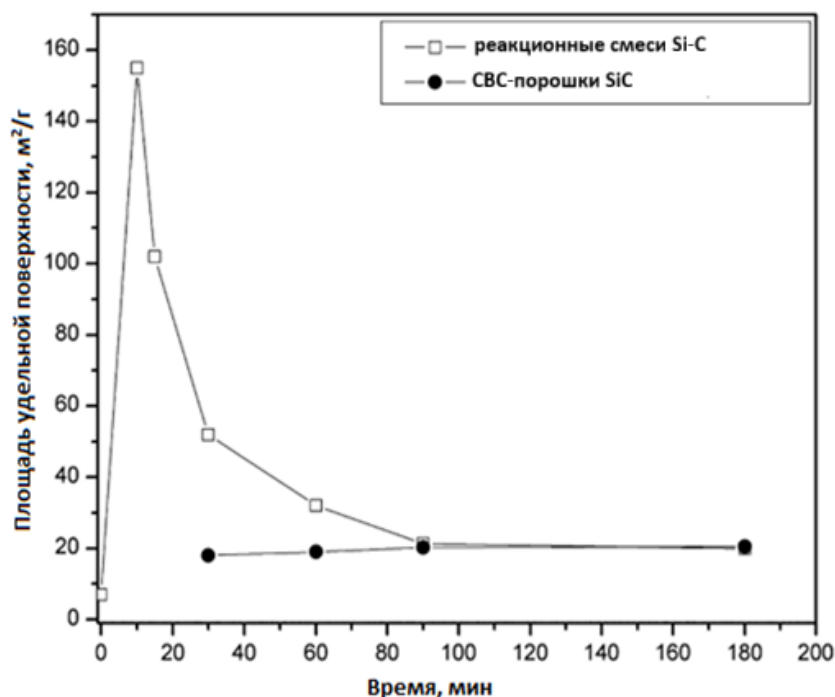


Рисунок 25 – Удельная поверхности (БЭТ) исходной смеси Si+C, после НЭМО (10, 15, 30, 60, 90 и 180 минут) и продуктов СВС реакции

Схожая тенденция наблюдается при ВЭМО. Уже через 2 минуты поверхность достигает $160 \text{ м}^2/\text{г}$ вследствие быстрой аморфизации углерода, но затем снижается: (10 мин) $\sim 25 \text{ м}^2/\text{г}$, (40–90 мин) $\sim 19\text{--}20 \text{ м}^2/\text{г}$. Аналогичные значения фиксируются и для СВС-продуктов ($20\text{--}24 \text{ м}^2/\text{г}$). Эти результаты подтверждают схожесть процессов происходящих при НЭМО и ВЭМО: начальный рост удельной поверхности за счёт разрушения и аморфизации фаз сменяется её снижением вследствие агломерации.

На рисунке 26а представлена микроструктура исходной смеси Si–C: частицы кремния (фаза 1) имеют размеры $5\text{--}15 \text{ мкм}$, а графитовые пластинки (фаза 2) – $1\text{--}5 \text{ мкм}$. После 90 минут НЭМО (Рисунок 26б) смесь превращается в агломераты однородных сферических композитных частиц размером $50\text{--}200 \text{ нм}$. Существенно, что именно такая микроструктура сохраняется и в СВС-продукте SiC (Рисунок 26в), то есть микроструктура порошка, сформированная в процессе НЭМО, полностью наследуется при горении.

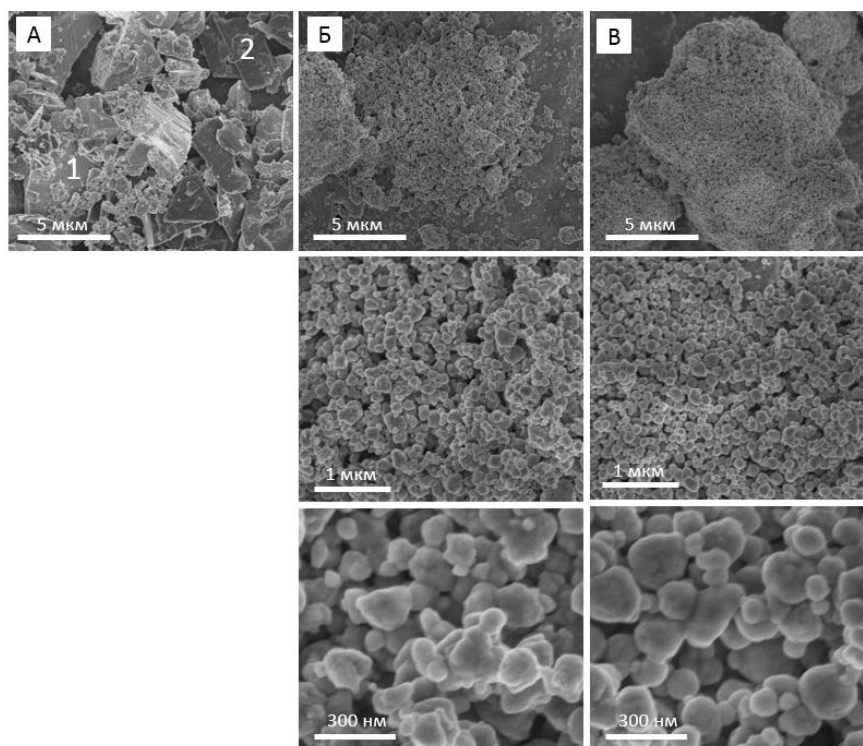


Рисунок 26 – Микроструктура: (а) исходной Si+C смеси; (б) после 90 минут НЭМО (17G) и СВС-продукт (в)

На рисунке 27 представлены микроструктуры частиц после НЭМО, полученные методом ПЭМ. Средний размер частиц составляет менее 200 нм, статистический анализ ЭДС по множеству таких частиц подтверждает их близкое к стехиометрическому соотношение кремния и углерода.

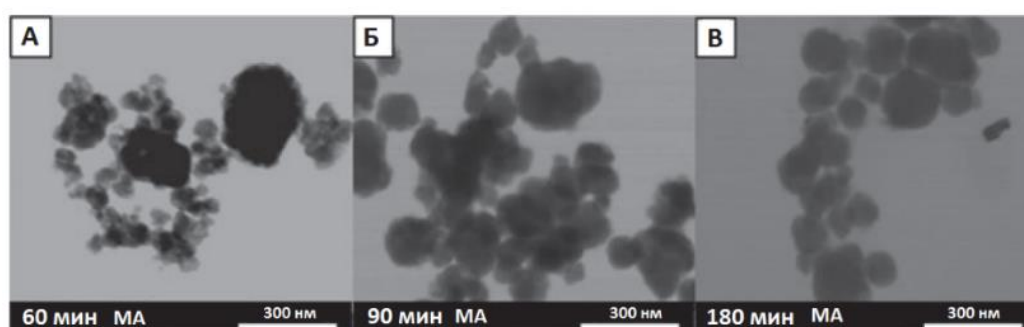


Рисунок 27 – Микроструктура Si/C частиц, полученных с помощью НЭМО: (а) 60 мин; (б) 90 мин; (в) 180 мин

На рисунке 28 показаны характерные изображения, иллюстрирующие микроструктурные изменения в процессе ВЭМО. При механической обработке формируются реакционные частицы, при этом их общий размер остаётся практически неизменным, а трансформации затрагивают

преимущественно отдельные частицы кремния и углерода внутри композитов. Уже после 40 минут ВЭМО доля фазы карбида кремния достигает 70–80 масс.%, тогда как оставшаяся часть представлена аморфными нанокompозитами Si/C.

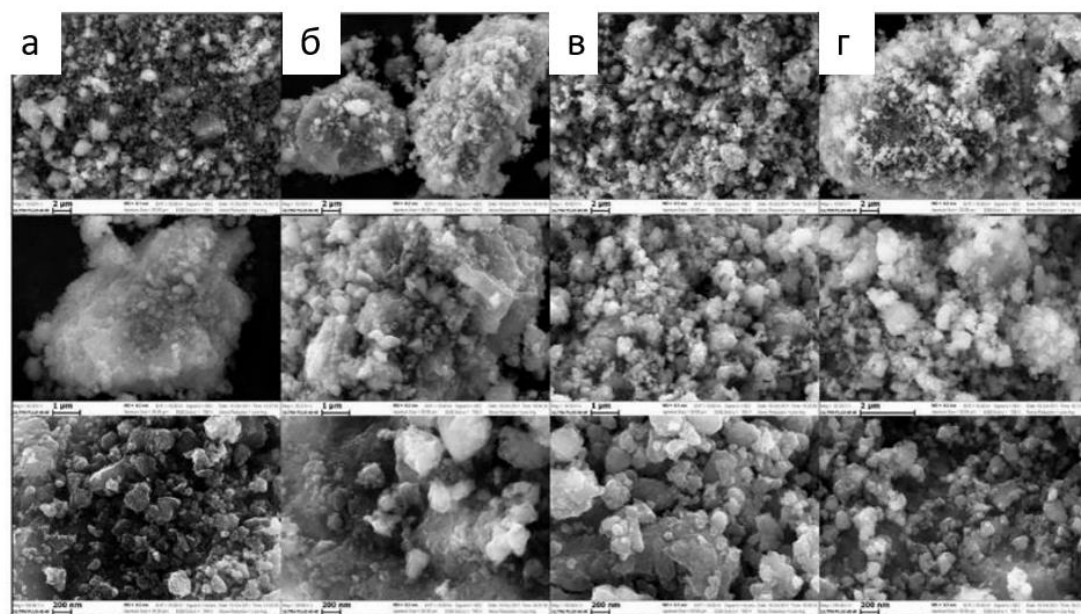


Рисунок 28 – Микроструктура Si/C частиц, полученных с помощью ВЭМО: (а) 10 мин; (б) 15 мин; (в) 20 мин; (г) 40 мин

Таким образом, изменяя условия механической обработки, можно управлять стадийностью формирования фаз: при НЭМО формируются аморфные и реакционноспособные гранулы Si/C, тогда как при ВЭМО возможно непосредственное получение SiC в барабане мельницы с постепенным изменением соотношения (Si/C):SiC. Однако ключевая задача работы заключалась не в длительном синтезе SiC в ходе ВЭМО, а в оптимизации кратковременной механообработки (несколько минут) для получения реакционных порошков, пригодных для последующего СВС.

3.2 Влияние типа исходного углеродного порошка на формирование частиц Si–C

Для детального изучения процессов формирования реакционных гранул использовали режим НЭМО с относительно низкой энергонагруженностью (~17G), при котором синтез SiC в барабане мельницы не происходит. Для контроля влияния исходных компонентов дополнительно проведены сравнительные исследования с использованием различных источников углерода — сажи и графита.

На рисунке 29 представлены рентгенограммы реакционных смесей Si–C (сажа) после различной длительности НЭМО. Во всех случаях фиксируется только одна кристаллическая фаза — кремний, поскольку углерод в аморфном состоянии не обнаруживается методом рентгеновской дифракции. С увеличением продолжительности обработки до 90 минут наблюдается уширение дифракционных пиков кремния и снижение их интенсивности. При дальнейшем увеличении времени механообработки (до 180 минут) Si претерпевает практически полную аморфизацию.

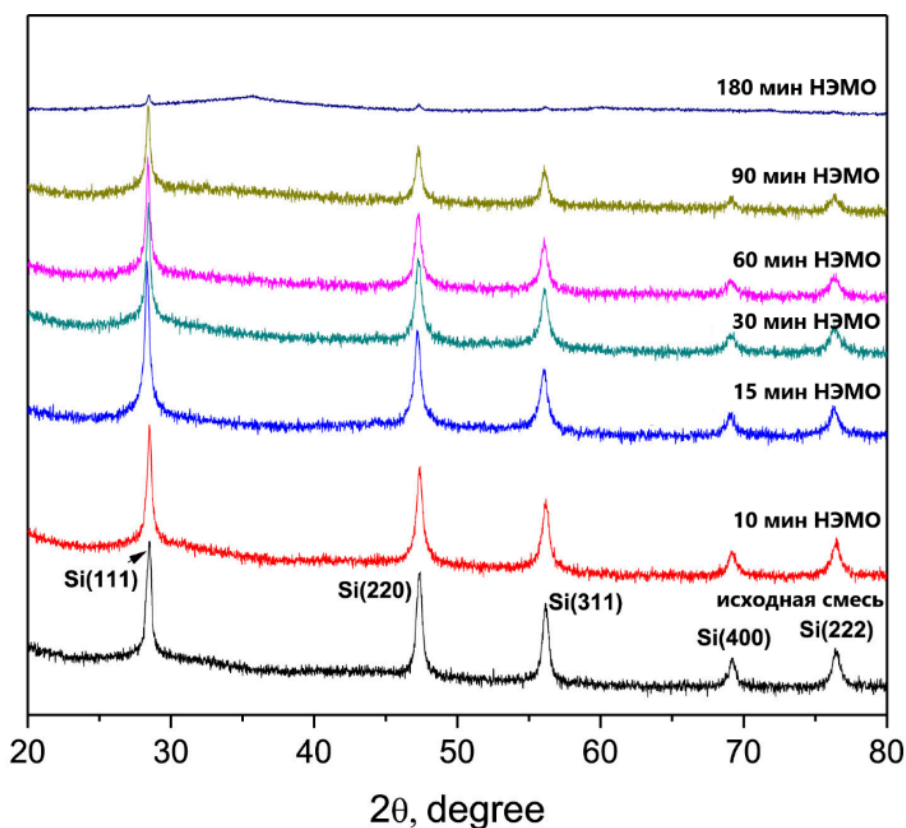


Рисунок 29 – Рентгенограммы реакционной смеси Si+C(сажа) после НЭМО

На рисунке 30 представлены результаты рентгенофазового анализа продуктов горения реакционных смесей после различной длительности НЭМО. При времени обработки до 60 минут фиксируются остаточные пики кремния, что указывает на его неполное взаимодействие с углеродом. Дальнейшее увеличение длительности обработки способствует протеканию полной реакции, что выражается в снижении интенсивности этих пиков.

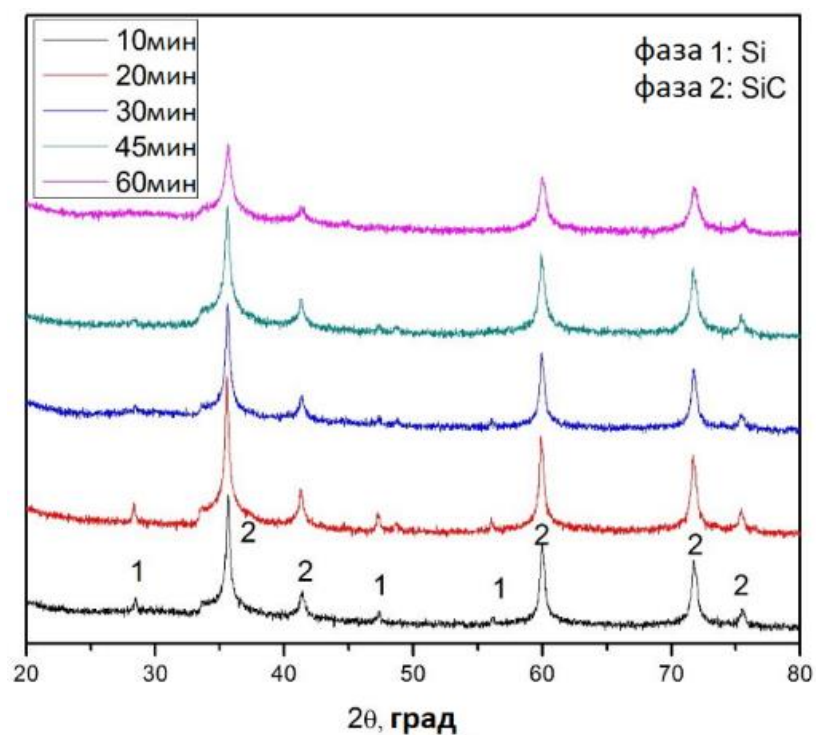


Рисунок 30 – РФА продукта горения реакционной смеси Si–C(сажа) полученной после различной длительности НЭМО

На рисунке 31 приведены сравнительные рентгенограммы смесей, полученных с использованием различных источников углерода — сажи и графита. Для исходной смеси Si+C (сажа) наблюдается только фаза кремния, поскольку сажа изначально аморфна и не детектируется методом рентгеновской дифракции. После НЭМО рентгенограммы обеих систем приобретают схожий вид: пики кремния уширяются и уменьшаются по интенсивности, тогда как пики углерода полностью отсутствуют.

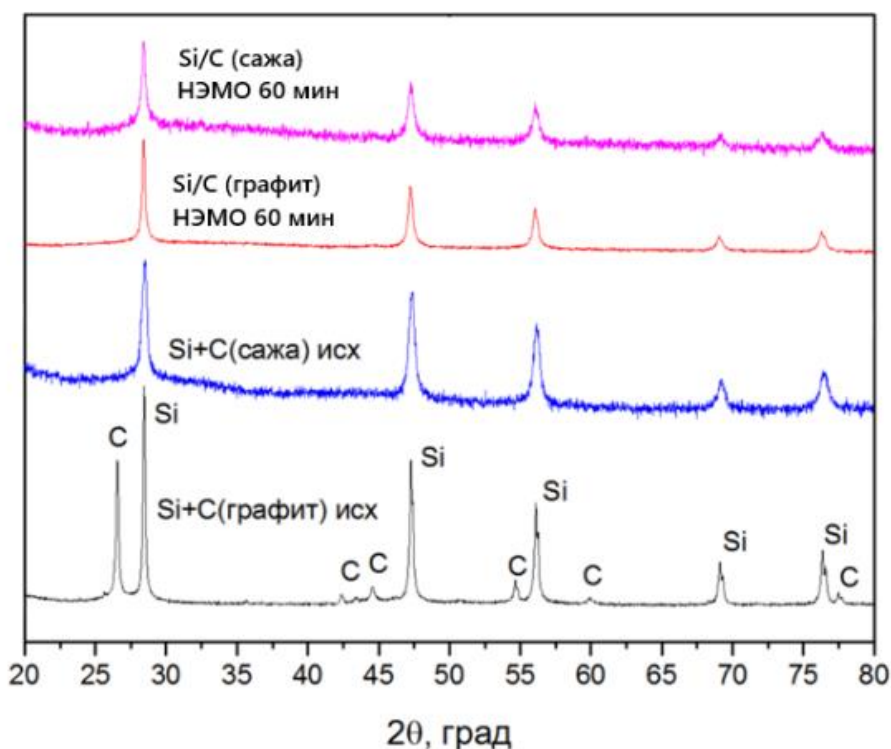


Рисунок 31 – Рентгенограммы исходных Si+C и структурированных Si/C после 60 мин НЭМО, полученные с использованием сажи и графита

Значения удельной поверхности (БЭТ) порошков представлены на рисунке 32. Исходные смеси Si + C имеют близкие показатели: $\sim 7 \text{ м}^2/\text{г}$ для системы с графитом и $\sim 10 \text{ м}^2/\text{г}$ для системы с сажей, что связано с сопоставимыми удельными поверхностями исходных порошков (30 и $35 \text{ м}^2/\text{г}$ соответственно).

Для Si/C (графит) максимальная поверхность ($\sim 155 \text{ м}^2/\text{г}$) достигается через 10 минут обработки вследствие интенсивной аморфизации графита. Затем показатель постепенно снижается и после 90 минут стабилизируется на уровне $\sim 20 \text{ м}^2/\text{г}$, что соответствует полной аморфизации кремния.

Для Si/C (сажа) максимум ($\sim 70 \text{ м}^2/\text{г}$) наблюдается уже через 5 минут, когда преобладает измельчение исходных компонентов. Дополнительные эксперименты показали, что на этом этапе поверхность кремния возрастает с 5 до $20 \text{ м}^2/\text{г}$, а сажи — с 35 до $200 \text{ м}^2/\text{г}$. Дальнейшая обработка приводит к агломерации и формированию композитных частиц, что сопровождается снижением удельной поверхности.

Принципиально важно, что удельная поверхность конечных порошков SiC после СВС при различной длительности НЭМО (10–60 минут) и независимо от источника углерода составляет $19 \pm 3 \text{ м}^2/\text{г}$. Это указывает на установление динамического равновесия между процессами дробления и агломерации, стабилизирующее размер частиц и их удельную поверхность.

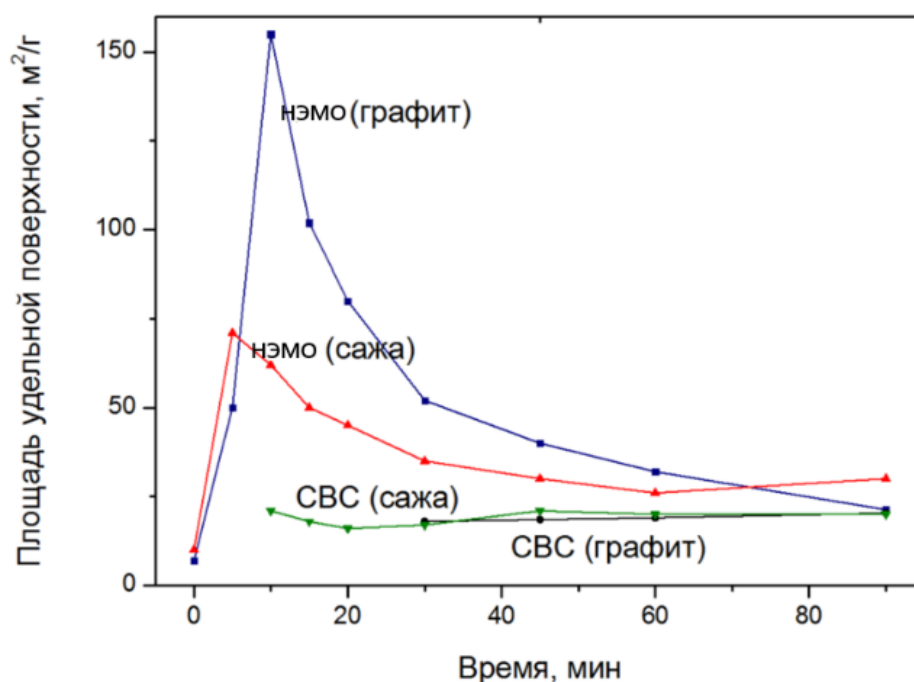


Рисунок 32 – Удельная поверхность Si–C(графит) и Si–C(сажа) после различной продолжительности НЭМО и после СВС

Микроструктура исходной смеси Si+C (сажа), реакционных смесей после НЭМО различной длительности (5, 10 и 60 минут), а также продуктов синтеза представлена на рисунке 33. Согласно рисунку 33а, исходная смесь состоит из крупных кремниевых частиц размером до 20 мкм, вокруг которых распределены мелкие частицы углерода. При большем увеличении (рисунок 33б) показана морфология сажи с характерным размером < 200 нм.

Механическая обработка (рисунки 33в–е) приводит к измельчению кремния и формированию реакционных частиц Si/C размером 20–300 нм. После 60 минут НЭМО (рисунки 33з,и) смесь полностью состоит из реакционных гранул состоящих из Si и C, при этом отдельные элементы Si и C уже не различимы.

Важно отметить, что микроструктура частиц после НЭМО (рисунки 33е,и) практически идентична микроструктуре продуктов горения (рисунки 33ж,к), что указывает на структурную преемственность и объясняет особенности структурообразования при СВС.

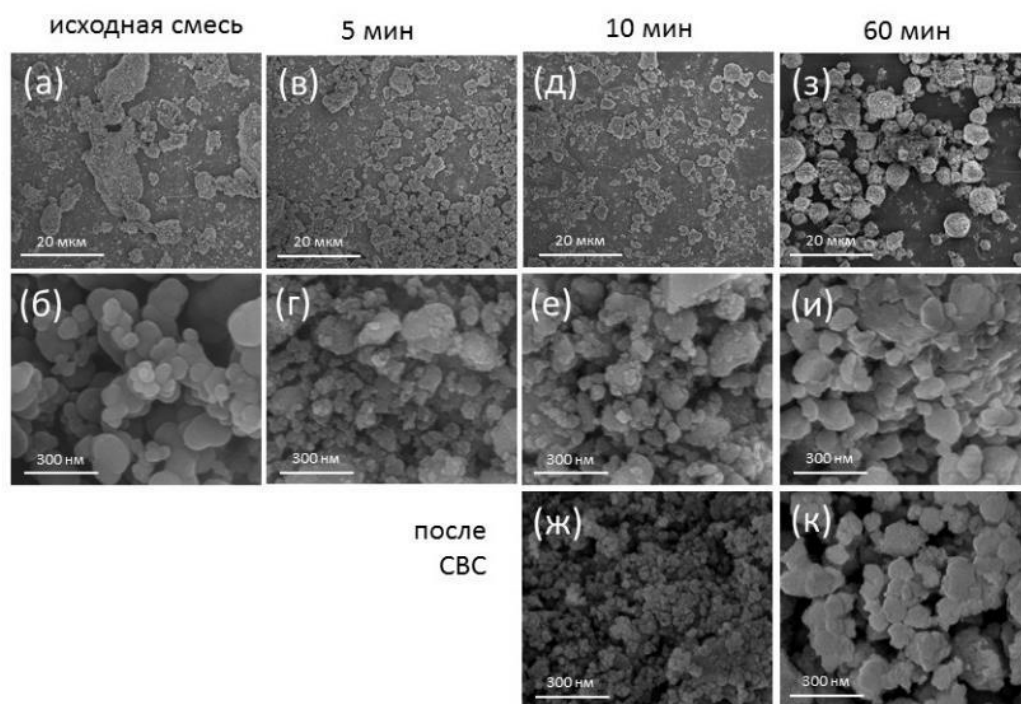


Рисунок 33 – Микроструктура исходной смеси Si+C(сажа), реакционных смесей различной длительности НЭМО (а-е,з,и) и СВС-продуктов (ж,к): (а,б) исходная смесь; (в,г) 5 мин; (д,е,ж) 10 мин; (з,и,к) 60 мин

Сравнение микроструктур исходных смесей Si+C (сажа), Si+C (графит) и соответствующих композитов после НЭМО показано на рисунке 34. В случае графита (Рисунки 34а,в) гранулы формируются за счёт одновременного разрушения и измельчения обоих компонентов. Для смесей с сажей наблюдается иной механизм: из-за её исходной дисперсности (<200 нм) сажа обволакивает кремний в процессе его измельчения (Рисунки 34б,г). Однако при увеличении времени НЭМО различия между системами сглаживаются, что подтверждается результатами РФА и анализа удельной поверхности. Продукты СВС для обеих систем также имеют сопоставимую микроструктуру (Рисунки 34д, е).

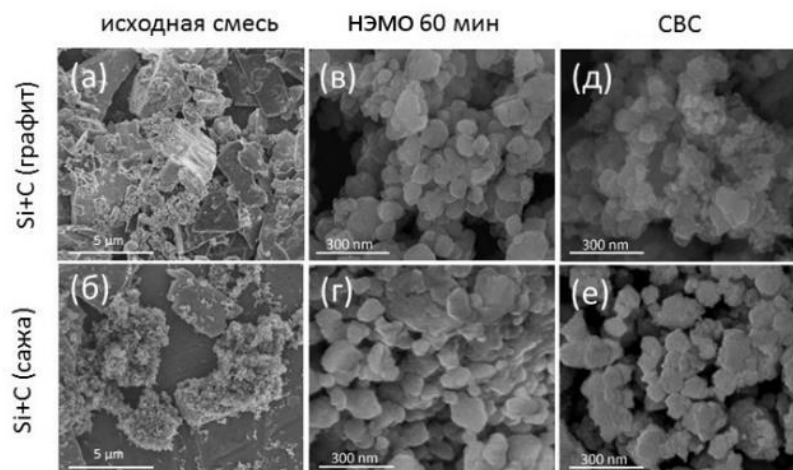


Рисунок 34 – Сравнение микроструктур в системе Si–C с использованием графита (а,в,д) и сажи (б,г,е) в качестве углерода: (а,б) исходные смеси Si+C, (в,г) реакционные гранулы Si/C после НЭМО продолжительностью 60 мин, (д,е) СВС-продукты SiC

Сравнение двух источников углерода показало, что на ранних стадиях механической обработки поведение сажи и графита различается: графит активно измельчается и аморфизуется, а сажа в первую очередь формирует оболочку вокруг частиц кремния. Однако при увеличении времени НЭМО различия становятся несущественными: реакционные порошки приобретают схожую морфологию, а продукты СВС практически идентичны. Таким образом, при получении порошков SiC с использованием СВС выбор источника углерода (сажа или графит) не оказывает принципиального влияния на свойства конечного продукта.

Для детального анализа процессов формирования реакционных частиц и их последующей трансформации в продукты СВС в качестве модельной системы была выбрана смесь Si–C с сажей. Это связано с тем, что сажа изначально наноразмерная и образует оболочки на поверхности кремния, что позволяет наиболее наглядно проследить эволюцию структуры в процессе НЭМО. На рисунке 35 представлены изображения, полученные с помощью ПЭМ, реакционных гранул Si/C (сажа) после 5, 10, 30 и 180 минут НЭМО, а также соответствующих продуктов синтеза. На ранних стадиях (Рисунок 35а) смесь содержит крупные частицы Si, окружённые мелкими фрагментами углерода. При увеличении времени обработки (Рисунки 35г,з,м) наблюдается уменьшение размеров кремния и образование гранул Si/C с однородным распределением элементов на наноуровне. При более высоком увеличении (Рисунки 35в,е и 36а,б,г,д) видно, что агломераты состоят из кристаллических ядер кремния, окружённых тонким аморфным углеродным слоем. Такие частицы имеют преимущественно сферическую форму и равномерное распределение компонентов.

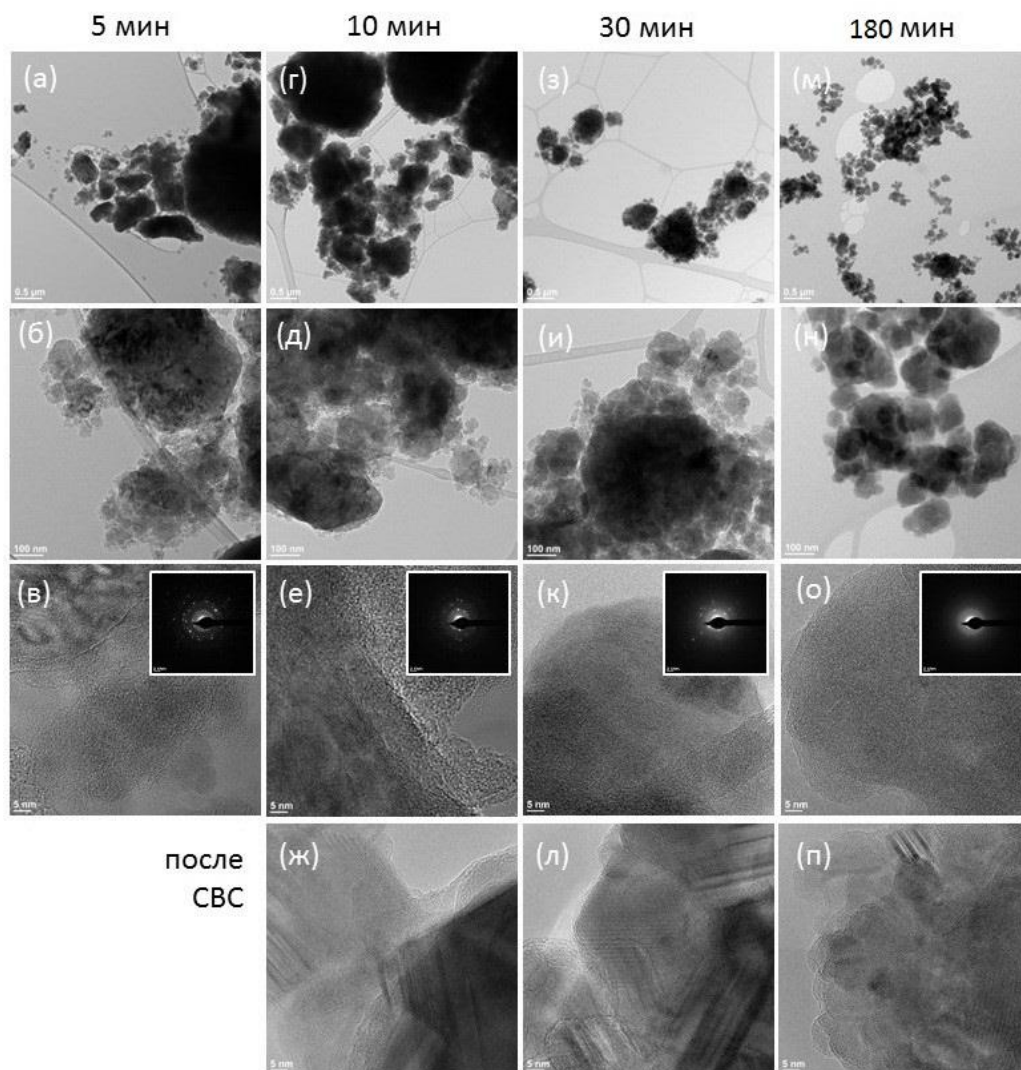


Рисунок 35 – ПЭМ микроструктура исходной смеси Si+C(сажа), реакционных смесей различной длительности НЭМО и продуктов синтеза: (а,б,в) 5 мин, (г,д,е,ж) 10 мин, (з,и,к,л) 30 мин, (м,н,о,п) 180 мин

С помощью просвечивающей электронной микроскопии (Рисунок 36) установлено четыре основные стадии структурных превращений в процессе НЭМО:

1. ~5 мин – натирание углерода на поверхность кремния без заметного измельчения Si;
2. ~10 мин – начало измельчения кремния;
3. ~30 мин – формирование наноструктурированных частиц Si/C, что подтверждается снижением удельной поверхности и данными элементного анализа (рис. 37);
4. ~180 мин – образование рентгеноаморфных гранул, состоящих из наночастиц кремния и углерода.

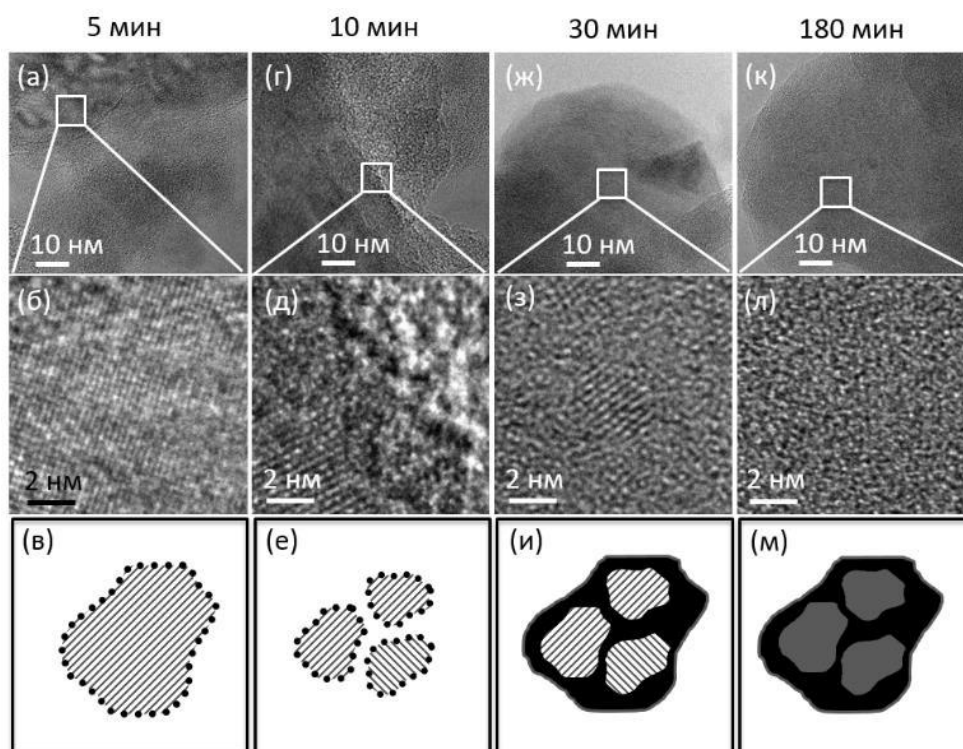


Рисунок 36 – Динамика структурных превращений Si–C в процессе НЭМО: (а,б,в) 5 мин, (г,д,е) 10 мин, (ж,з,и) 30 мин, (к,л,м) 180 мин

На рисунке 37 показано распределение элементов в частицах Si/C. Контраст в HAADF-STEM зависит от атомного номера и толщины объекта (Z-контраст): яркие области соответствуют кремнию, тёмные — углероду. Это подтверждается линейным профилем элементного анализа (Рисунок 37б). Дифракция электронов (SAED) демонстрирует эволюцию структуры: поликристаллические композиты после 5 минут НЭМО переходят в аморфное состояние к 180-й минуте (Рисунок 37в).

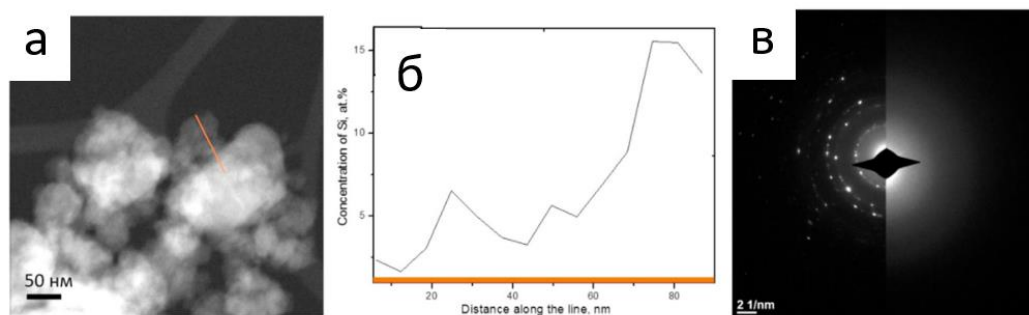


Рисунок 37 – Анализ ПЭМ (а) и профиль элементного анализа частиц Si/C полученных после 30 минут обработки (б); дифракция электронов (в) Si/C после 5 мин (левая половина) и 180 мин (правая половина) обработки

Традиционно считается, что отсутствие пластичного компонента затрудняет формирование реакционноспособных нанокompозитов в планетарных мельницах. Однако проведённые исследования показали, что даже в системе, состоящей из хрупких компонентов (Si и C), НЭМО обеспечивает образование нанокompозитных частиц с высокой реакционной способностью. Эти частицы состоят из мелких нанокристаллов Si, равномерно распределённых в аморфной углеродной матрице. По мере измельчения они претерпевают переход от кристаллической к аморфной структуре.

Полученные реакционноспособные смеси Si–C (сажа) использованы в дальнейшем для одностадийного синтеза и спекания методом РИПС (раздел 5.2.3).

3.3 Особенности процесса СВС порошка карбида кремния

Экспериментально установлено, что в условиях НЭМО критическое время обработки в планетарной шаровой мельнице, необходимое для инициирования СВС-реакции в инертной атмосфере, составляет ~30 минут. Рентгенограммы продуктов горения после 30, 90 и 180 минут НЭМО (Рисунок 38) демонстрируют наличие широкой β -SiC фазы. При 30 мин обработке реакция протекает не полностью — фиксируется остаточный кремний, тогда как после 90 и 180 мин он отсутствует. Размер кристаллитов SiC (Таблица 6) оказывается меньше исходных Si и уменьшается с ростом длительности НЭМО. При этом удельная поверхность синтезированного SiC практически не зависит от времени обработки (~20 м²/г), что сопоставимо с реакционными смесями (Рисунок 25).

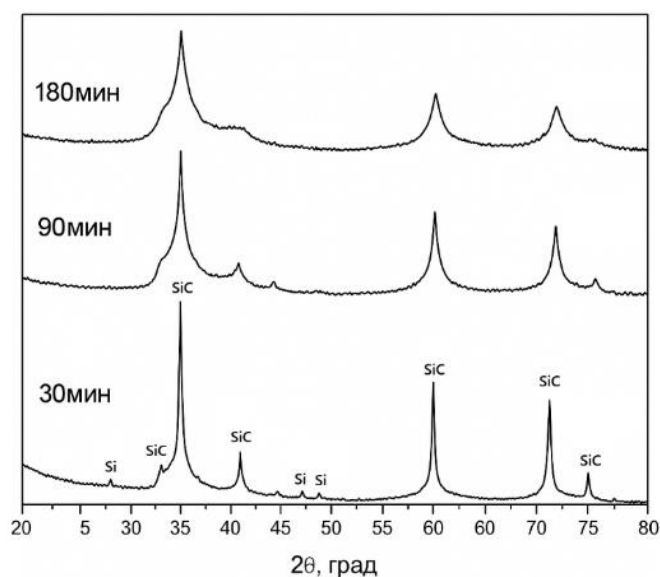


Рисунок 38 – Рентгенограммы СВС-продуктов полученных с использованием реакционных Si/C(графит) после 30, 90, 180 минут НЭМО

Таблица 6 – Размер кристаллитов карбида кремния в СВС-порошке

Продолжительность НЭМО, мин	ОКР, нм
30	$22,0 \pm 1,2$
60	$11,9 \pm 0,8$
180	$7,1 \pm 0,5$

Для ВЭМО критическое время иницирования СВС сокращается до ~15 минут, что делает этот режим более эффективным. Температурный профиль горения смеси, подвергнутой 15-минутной ВЭМО (Рисунок 39), показывает максимальную температуру ~1750 К, что ниже расчетной адиабатической (1873 К). Это объясняется наличием в смеси ~10 мас.% предварительно образованного SiC (Рисунок 23): для состава (0,9Si + 0,9C + 0,1SiC) расчетная $T_{ад} \sim 1730$ К, что согласуется с экспериментом. Важно отметить, что T_r превышает температуру плавления кремния (1683 К), следовательно, реакция протекает между расплавленным Si и твердым углеродом.

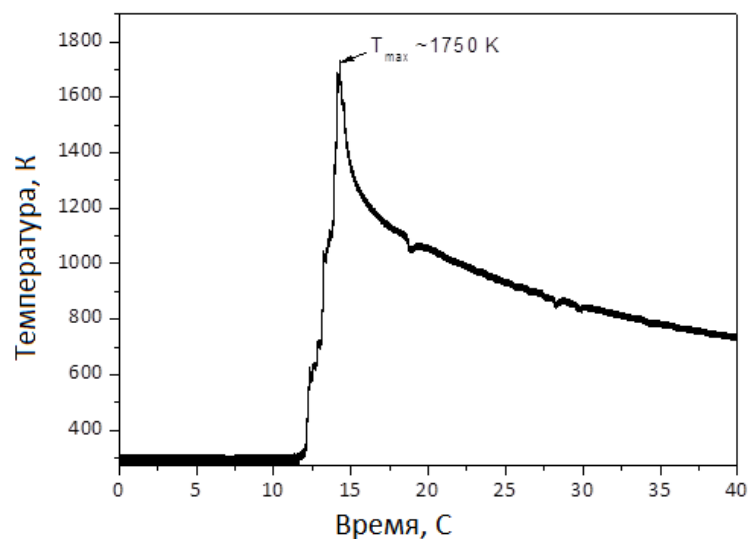


Рисунок 39 – Температурный профиль СВС процесса для образца после 15 минут ВЭМО

Данные о средней скорости горения в зависимости от давления аргона приведены в таблице 7. Установлено, что повышение давления инертного газа в рабочей камере оказывает влияние на линейную скорость горения, увеличивает скорость распространения фронта. Очевидно, это связано с тем, что образцы в процессе горения удлиняются вследствие давления примесных газов, а внешнее давление аргона подавляет этот процесс. Анализ видеосъемки показал, что при низком давлении (менее 1 МПа) горение протекает в пульсирующем режиме. Колебания связаны с образованием трещин впереди фронта, что снижает эффективную теплопроводность среды и уменьшает скорость реакции (Рисунок 40). Аналогичное поведение ранее наблюдалось для системы Та–С. При повышении давления образование трещин подавляется, сохраняется целостность образца и обеспечивается стационарный режим горения с более высокой скоростью (Рисунок 41, Таблица 7).

Таблица 7 – Зависимость средней скорости горения смесей Si–C (15 минут ВЭМО) от давления аргона

Давление аргона, МПа	Средняя скорость горения, мм/с	Режим горения
0,1	$0,28 \pm 0,01$	Пульсирующий
0,5	$0,38 \pm 0,02$	Пульсирующий
1	$0,53 \pm 0,02$	Стационарный
2	$0,55 \pm 0,01$	Стационарный

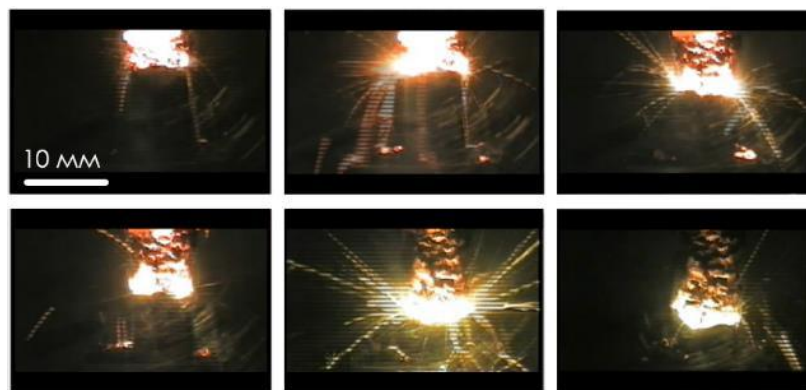


Рисунок 40 – Последовательность изображений, которые демонстрируют пульсирующий тип горения при низком давлении инертного газа ($P = 0,1$ МПа)

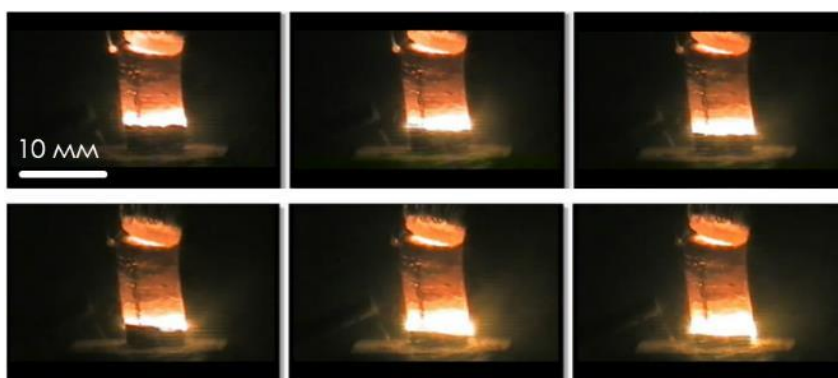


Рисунок 41 – Последовательность изображений, которые демонстрируют пульсирующий тип горения при низком давлении инертного газа ($P = 1$ МПа)

Сравнение микроструктур реакционных смесей с продуктами горения SiC показало их совпадение. Например, после 15 мин ВЭМО (Рисунок 42) и 90 мин НЭМО (Рисунок 26) получены реакционные гранулы сферической формы размером 50–200 нм, микроструктура которых практически идентична частицам SiC, синтезированным в волне горения. Этот результат примечателен, так как максимальная температура горения (Рисунок 39) превышает температуру плавления кремния, что обычно сопровождается существенными микроструктурными изменениями. Тем не менее, форма и размер частиц сохраняются. Аналогично, удельная поверхность порошков до и после СВС остаётся практически неизменной (Рисунок 25).

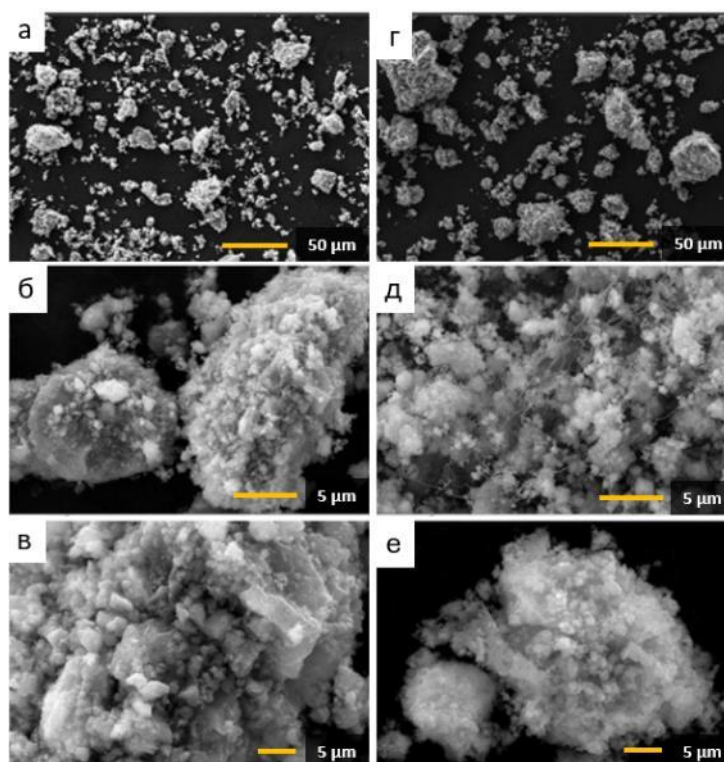


Рисунок 42 – Микроструктура смесей Si–C после 15 минут ВЭМО (а, б, в) и соответственно CVC-продукт (г, д, е)

Из совокупности полученных результатов можно сформулировать представление о механизме горения в системе Si–C. Температура горения составляет около 1750 К, что выше температуры плавления кремния (1683 К), но значительно ниже температуры термического разложения SiC (~3000 К). Реакционная смесь после механической обработки представляет собой агломераты, где частицы кремния (<1 мкм) равномерно распределены в нанопористой (~10 нм) аморфной углеродной матрице со стехиометрическим соотношением Si:C ≈ 1:1.

При достижении температуры плавления кремний переходит в жидкое состояние и начинает проникать в углеродные капилляры, одновременно растворяя углерод. Этот процесс описывается моделью инфильтрации жидкого кремния в пористую углеродную среду с радиусом капилляра r_{ef} . Экспериментально известно, что углеродные материалы (графит, углеродные волокна) хорошо смачиваются кремнием при температурах, близких к его плавлению (~1414 °C) [106,107], что облегчает реализацию механизма «растворение–осаждение» и способствует формированию зародышей SiC внутри углеродной матрицы. Смачиваемость углеродных материалов жидким кремнием — ключевой процесс для многих высокотемпературных технологий, включая производство самого карбида кремния. Изначально расплавленный кремний демонстрирует плохое смачивание углерода с краевыми углами 120-146°, что связано с высокой поверхностной энергией границы раздела. Однако ситуация кардинально меняется благодаря химической реакции между кремнием и углеродом с образованием карбида кремния

(SiC) на межфазной границе. Этот реакционный процесс принципиально изменяет смачивающие свойства системы. По мере образования слоя SiC краевой угол постепенно уменьшается, достигая в конечном состоянии значений от 0 до 40° в зависимости от типа углеродного материала [106,107]. Экспериментальные данные показывают, что для некоторых видов графита, особенно пористых структур, наблюдается практически полное смачивание с углом, стремящимся к нулю.

Для дальнейшего анализа примем, что углерод полностью смачивается расплавленным кремнием. В этом случае скорость инфильтрации описывается уравнением 2, из которого можно получить характерное время процесса T_{inf} (уравнение 3) для масштаба пор и капилляров порядка 1–100 нм (Рисунок 27).

$$\frac{dl}{dt} = \frac{\sigma}{4\mu} \frac{r_{ef}}{l}, \quad (2)$$

где σ – коэффициент поверхностного натяжения для жидкого компонента;

μ – динамическая вязкость жидкости;

l – длина инфильтрации;

t – время.

$$t_{inf} = \frac{l^2}{r_{ef}} \frac{1}{\sigma/2\mu} \quad (3)$$

Известно, что параметр $\sigma/2\mu$ для системы Si–C слабо зависит от температуры и составляет около 20 м/с [108]. Подставляя эти значения в уравнение 3, получаем расчетное время инфильтрации порядка 10^{-7} с.

Одновременно с этим протекает диффузия углерода в расплавленном кремнии. Коэффициент диффузии углерода в жидком Si составляет $D \sim 10^{-4}$ см²/с [109], а характерный размер углеродных частиц после механической обработки равен $r_c \sim 10$ нм. Соответственно, время диффузии $t \sim r_c^2/D$ оценивается как 10^{-8} с. Таким образом, совокупный процесс перехода реакционных частиц Si/C в SiC завершается менее чем за 1 мкс.

Такой ультрабыстрый процесс исключает возможность коагуляции капель расплавленного кремния в реакционной среде, что, в свою очередь, предотвращает крупные микроструктурные изменения в продукте. Именно поэтому микроструктура реакционных частиц Si/C, формирующихся на стадии механической обработки, практически полностью сохраняется в конечных СВС-порошках SiC.

Следовательно, реакционные гранулы Si/C играют ключевую роль в механизме микроструктурных превращений в волне горения, задавая морфологию конечных продуктов. Это

принципиальное различие в механизмах объясняет уникальность подходов НЭМО/ВЭМО: путем регулирования параметров механообработки в планетарной мельнице можно целенаправленно контролировать размер и микроструктуру СВС-порошков.

3.4 Кинетика процесса самовоспламенения Si–C

Для исследования кинетики взаимодействия в системе Si–C использовали реакционную смесь после НЭМО в течение 90 минут. Оценка эффективной энергии активации процесса инициирования самоподдерживающейся химической реакции проводилась по уравнению Киссинджера на основе зависимости температуры максимального эффекта тепловыделения от скорости нагрева. Методика проведения экспериментов по определению температуры воспламенения показана в работе [110], фотографии общего вида и укладки таблеток на рисунке 43.

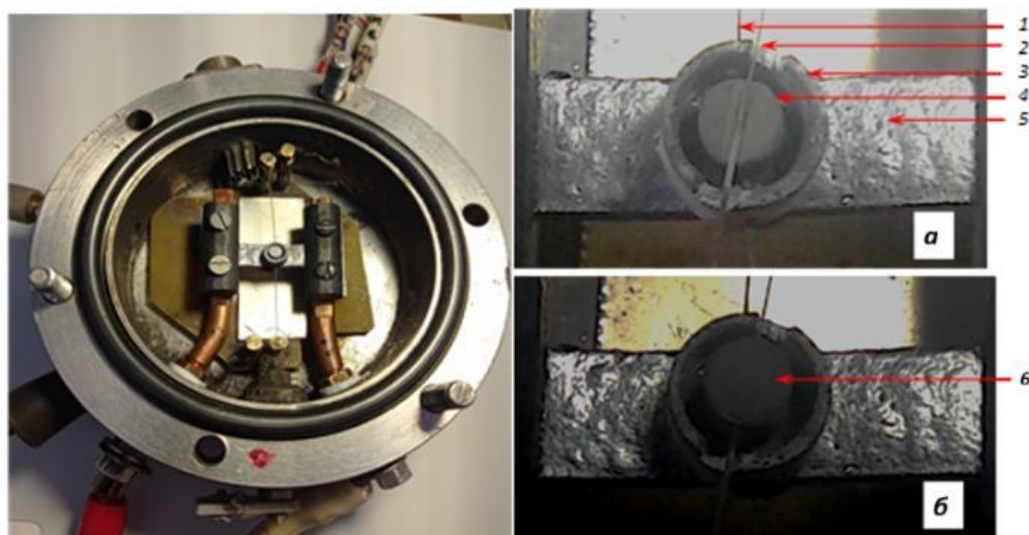


Рисунок 43 – Фотографии общего вида и укладки таблеток: а – нижняя таблетка лежит на термопаре Т1, в выемке таблетки лежит термопара Т2, б – образец в сборе со 2-ой таблеткой, покрывающей первую (1 – нижняя термопара, 2 – промежуточная термопара, 3 – тигель из нитрида бора, 4 – нижняя таблетка, 5 – графитовая лента – нагреватель, 6 – верхняя таблетка)

На рисунке 44 представлены термограммы смесей Si+C (а) и Si/C (б), зарегистрированные при различных скоростях нагрева (V). Для исходных смесей Si+C (Рисунок 44а) при проведении эксперимента в режиме теплового взрыва не удавалось добиться полного сгорания. Дополнительную сложность вносило расплавление кремния ($T_{пл} \sim 1410\text{ }^{\circ}\text{C}$): в жидкой фазе он активно взаимодействует с материалом термопары W–Re. Кремний способен образовывать интерметаллидные соединения и силициды (например, WSi_2 , ReSi_2), что приводит к разрушению

проволоки и её перегоранию в зоне контакта. В результате регистрация максимальной температуры горения (T_m) становилась невозможной. В отличие от этого, для реакционных Si/C (Рисунок 44б), прошедших предварительную механообработку (НЭМО, 90 минут), удавалось получать устойчивые термограммы без разрушения термопары. Это позволило корректно определить критическую температуру воспламенения (T_c) и максимальную температуру горения (T_m) и проследить их зависимость от скорости нагрева.

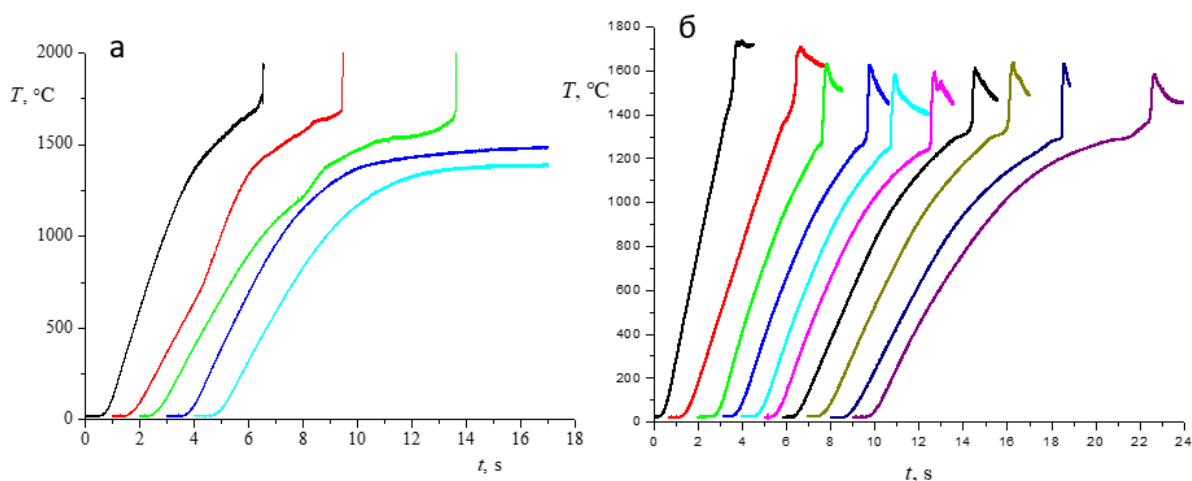


Рисунок 44 – Характерные термограммы нагрева образцов исходной валковой смеси Si+C (а) и реакционной Si/C после 90 минут НЭМО

НЭМО приводит к существенному снижению критической температуры горения (T_c) (Рисунок 45). Для исходной смеси $\text{Si} + \text{C}$ значение T_c превышает 1600 $^{\circ}\text{C}$, то есть находится выше температуры плавления кремния (Рисунок 44а). Это означает, что инициирование самоподдерживающейся реакции возможно лишь после плавления Si и его последующего взаимодействия с углеродом. В случае предварительно обработанных смесей Si/C критическая температура снижается примерно на 300 $^{\circ}\text{C}$. Это связано с уменьшением размера частиц, ростом удельной поверхности и концентрации дефектов, которые облегчают начальное взаимодействие Si и C . Максимальная температура горения (T_m) для Si/C достигает ~1600 $^{\circ}\text{C}$.

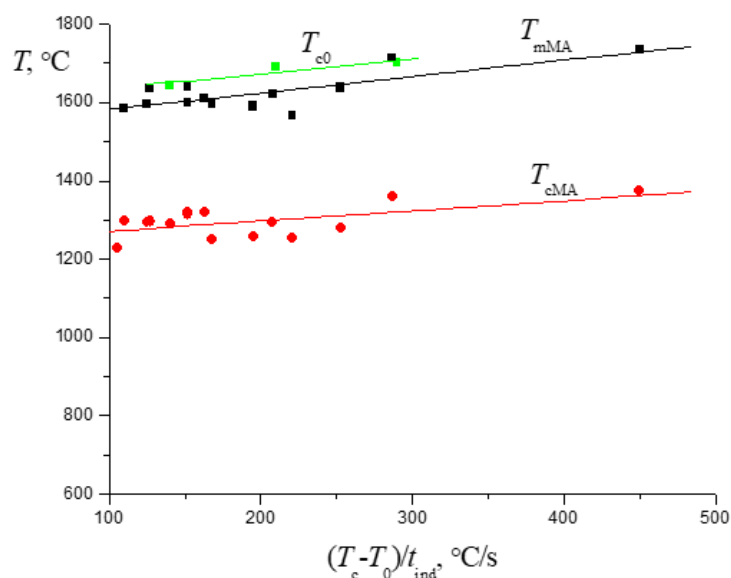


Рисунок 45 – Зависимость критической (T_c) и максимальной (T_m) температуры от средней скорости нагрева. T_{c0} – критическая температура для валковой исходной смеси

Для оценки энергии активации по уравнению Киссинджера (4) использовали данные зависимости максимальной температуры от скорости нагрева, термограммы №3-6:

$$\frac{\ln \beta}{T_m^2} = K + \frac{E_a}{RT_m}, \quad (4)$$

где β – скорость нагрева;

E_a – энергия активации;

R – газовая постоянная;

K – константа;

T_m – максимальное значение температуры горения.

Исходя из полученных значений результаты расчётов строились зависимость $\ln \beta / (T_m)^2$ от $1/T_m$, затем проводилась линейная аппроксимация данных, и определялась эффективная энергия активации. Результаты оценки энергии активации приведены на рисунке 46.

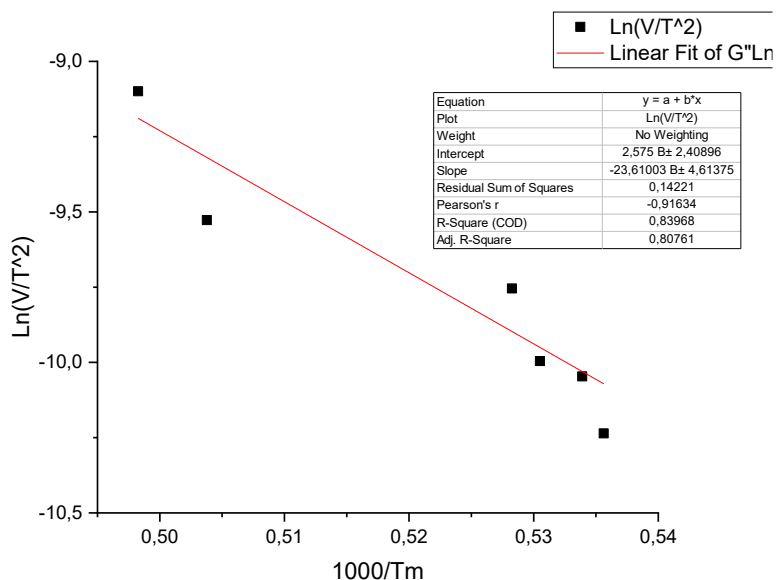


Рисунок 46 – Оценка энергии активации процесса самовоспламенения Si/C по уравнению Киссинджера в зависимости от разных скоростей нагрева

В результате обработки экспериментальных данных процесса самовоспламенения Si/C получено значение эффективной энергии активации 195 кДж/моль. Столь высокие значения энергии активации обусловлены фундаментальным кинетическим ограничением — узкой областью гомогенности стехиометрического SiC, требующей согласованного массопереноса реагентов. Сравнение с литературными данными показывает, что для исходных смесей без предварительной механообработки энергия активации составляла 230 ± 17 кДж/моль (по данным ЕТЕ) [111] и ~ 235 кДж/моль (по данным ДТА-исследований) [112]. Таким образом, предварительная механическая обработка обеспечивает снижение энергетического барьера реакции на 20 %, что подтверждает её ключевую роль в интенсификации взаимодействия кремния с углеродом.

3.5 Выводы по Главе 3

1. Установлено, что при НЭМО смеси Si–C наблюдается аморфизация графита (при 10 мин обработки) и последующая аморфизация кремния (90 мин), однако образование фазы SiC не происходит даже после 180 мин механического воздействия. Уменьшение размера области когерентного рассеяния кремния с 687,2 нм (0 мин) до 25,4 нм (60 мин), подтверждает интенсивное измельчение и структурирование. Спектроскопия комбинационного рассеяния света показала смещение пиков Si-Si колебаний с 503,2 до 494,7 см^{-1} , указывающее на уменьшение размеров кристаллитов. Пиков SiO₂ не зафиксировано, что свидетельствует об отсутствии

окисления даже при длительной обработке. Данные результаты подтверждают возможность получения реакционных гранул Si/C без протекания механохимического синтеза.

2. Воздействие ВЭМО интенсифицирует фазообразование в системе Si–C: фаза SiC фиксируется уже через 20 минут, а к 40 минутам её содержание достигает 80 мас.%. При этом происходит быстрое снижение удельной поверхности с 160 м²/г (при 2 мин) до 20 м²/г (при 40–90 мин), что связано с агломерацией и синтезом SiC.

3. Микроструктурный анализ показывает, что полученные реакционные гранулы Si/C представляют собой сферические частицы размером 50–200 нм, сохраняющие структурную идентичность между реакционными гранулами и SiC-продуктом. Статистическая ЭДС-оценка демонстрирует стехиометрическое соотношение Si:C. Управляя продолжительностью и интенсивностью ВЭМО, возможно дозированно формировать желаемую фазу SiC или остановить процесс на стадии получения реакционных гранул, что представляет интерес для последующего СВС.

4. Детальный сравнительный анализ влияния типа углеродного компонента (графит и сажа) на процесс формирования реакционноспособных Si/C в условиях НЭМО показал, что оба вида углерода обеспечивают образование реакционных гранул, однако характер их взаимодействия с кремнием отличается. В случае графита достигается максимальное значение удельной поверхности 155 м²/г уже через 10 минут НЭМО за счёт аморфизации графита, тогда как для сажи пик приходится на 5 минут (70 м²/г), обусловленный преимущественно измельчением. С увеличением продолжительности НЭМО удельная поверхность постепенно уменьшается до ~ 20 м²/г для обоих режимов. При этом, независимо от типа углерода, удельная поверхность СВС-продуктов стабилизируется на уровне 20 м²/г, для всех реакционных гранул, независимо от продолжительности их получения.

5. С помощью ПЭМ выявлена эволюция структуры реакционных гранул Si/C(сажа): от натирания углерода на поверхности кремния (5 мин), через формирование реакционных частиц (30 мин), до образования аморфных сферических агломератов с включениями кремния (180 мин). Электронно-дифракционные данные (SAED) подтвердили переход от поликристаллической к аморфной структуре композитов. Профиль ЭДС анализа также подтвердил равномерное распределение наночастиц кремния в аморфной углеродной матрице. Таким образом, показано, что в полностью хрупкой системе возможно формирование стабильных частиц с высокой реакционной способностью, что представляет научный и практический интерес для процессов СВС или РИПС.

6. Экспериментально установлено критическое время предварительной механической обработки, необходимое для инициирования СВС в системе Si–C при различных режимах механообработки. Для НЭМО это время составляет около 30 минут, тогда как для ВЭМО — всего

15 минут. Это демонстрирует, что повышение интенсивности механического воздействия существенно снижает индукционный порог и ускоряет подготовку реакционноспособной смеси. Полученная температура горения 1750 К согласуется с расчетной адиабатической температурой смеси 1730 К, учитывающей присутствие ~10 мас.% предварительно синтезированного SiC, и превышает температуру плавления кремния (1683 К), что свидетельствует о протекании реакции в жидкой фазе.

7. Установлена особенность протекания СВС в системе Si–C: микроструктура продуктов СВС-реакции сохраняет микроструктуру реакционной смеси, сформированной на стадии механической обработки. Показано, что частицы Si/C, полученные после 15 минут ВЭМО или 90 минут НЭМО, представляют собой сферические агломераты размером 50–200 нм, содержащие аморфный углерод и нанокристаллический кремний. Эти агломераты преобразуются в β -SiC без заметного изменения формы и удельной поверхности (остается ~20 м²/г), несмотря на переход через фазу жидкого кремния. Теоретический анализ капиллярной инфильтрации и диффузии углерода в расплавленном кремнии показал, что характерные времена этих процессов находятся в диапазоне 10⁻⁸–10⁻⁷ с, что исключает эффект растекания жидкой фазы и способствует формированию продукта с сохранением исходной микроструктуры. Это позволяет рассматривать механообработку как инструмент целенаправленного формирования микроструктуры конечного СВС-продукта, что открывает новые подходы к управлению синтезом карбидов и других тугоплавких соединений.

8. Эффективная энергия активации процесса инициирования самоподдерживающейся химической реакции составила 195 кДж/моль. Столь высокое значение энергии активации обусловлено фундаментальным кинетическим ограничением — узкой областью гомогенности стехиометрического SiC, требующей согласованного массопереноса реагентов.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ СТРУКТУРИРОВАНИЯ И ФАЗООБРАЗОВАНИЯ Ta–Ti–Nb–Zr–Hf И РЕАКЦИОННЫХ ГРАНУЛАХ Ta–Ti–Nb–Zr–Hf–C

При получении многокомпонентных порошковых смесей использовали промышленные порошки металлов Hf, Ta, Ti, Nb, Zr, Mo, W и C (все чистотой 99,9%, средний размер частиц менее 10 мкм, ООО «Спецметаллмастер», Россия). Смеси готовили для получения эквиатомного состава $(\text{Ta}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Hf}_{0,2})\text{C}$, далее по тексту $(\text{TaTiNbZrHf})\text{C}$

4.1 Влияние параметров ВЭМО на фазовый состав и структуру Ta–Ti–Nb–Zr–Hf и Ta–Ti–Nb–Zr–Hf–C

4.1.1 Низкоэнергетическая механическая обработка

На рисунке 47 показана исходная порошковая смесь Hf+Ta+Ti+Nb+Zr, полученная с помощью смешивания на валковой барабанной мельнице. Такая обработка происходит без изменения морфологии исходных порошков. На изображении, снятом в режиме обратно-отражённых электронов видны отдельные контрастные области, соответствующие каждому из металлов. Анализ карты распределения элементов показывает, что в процессе обработки не наблюдается наклёпа и образования слоистых частиц, смесь сохраняет раздельное расположение металлических компонентов.

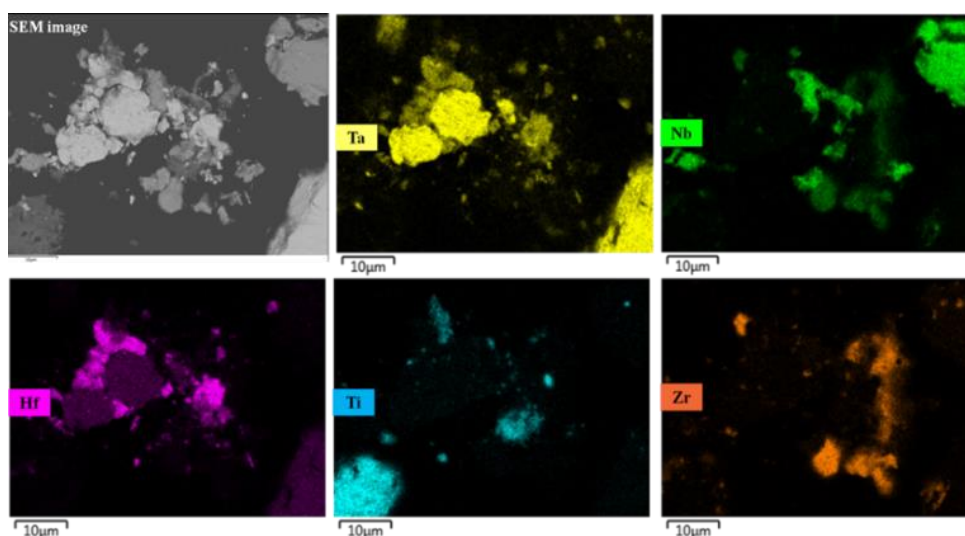


Рисунок 47 – СЭМ изображение и ЭДС карты порошковой смеси Hf+Ta+Ti+Nb+Zr

Для синтеза высокоэнтропийных карбидов (ВЭК) методом СВС ключевой задачей является оптимизация подготовки реакционных смесей. Она заключается в выборе такой схемы механической обработки порошков, которая обеспечивает их эффективную активацию без преждевременного синтеза и при этом минимизирует загрязнение железом.

Для решения этой задачи процесс подготовки разделили на две стадии [113,114]:

1. формирование металлических слоистых частиц;
2. последующее смешивание металлов с углеродом.

Такой подход основан на идее предварительного создания слоистого металлического композита, который служит заготовкой к формированию металлической подрешетки многокомпонентного карбида. Введение углерода на втором этапе обеспечивает совместную активацию системы и позволяет избежать образования промежуточных фаз во время механической обработки в планетарной центробежной мельнице.

Для предотвращения самопроизвольного инициирования реакции в барабане использовали низкоэнергетический режим механической обработки (НЭМО) при скоростях вращения барабанов 200 и 347 об/мин ($K = 1,0$) [113–115]. Высокоэнергетический режим (ВЭМО, 694 об/мин, $K = 1,0$) рассматривался как альтернативный — он применялся не для подготовки реакционных гранул, а для прямого получения продуктов: либо высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) в результате механолегирования (МЛ), либо ВЭК посредством механохимического синтеза (МХС).

В ходе НЭМО при скорости вращения 200 об/мин в течение 10 часов смесь порошков Ta–Ti–Nb–Zr–Hf претерпевает последовательные структурные изменения (Рисунок 48) [115]. В исходной смеси, состоящей из металлических порошков Hf, Ta, Ti, Nb и Zr, рентгенограмма характеризуется узкими и интенсивными пиками Брэгга, что указывает на сохранение кристалличности исходных компонентов. После 1 часа НЭМО наблюдается уширение дифракционных пиков металлических элементов и снижение их интенсивности. При дальнейшем увеличении времени помола до 5 и 10 часов продолжается уширение линий и частичное перекрытие основных дифракционных пиков элементов. Также фиксируется появление фона в области пиков (110), (200), (211), (220) и (310) ОЦК-фазы, что, вероятно, связано с переходом от микрокристаллического состояния к нанокристаллическим твёрдым растворам, а также частичным беспорядком кристаллической решётки в результате механического взаимодействия. Дифракционный анализ для порошковой смеси полученной при НЭМО при 347 об/мин в течении 120 минут (Рисунок 49) также показал, что наблюдается уширение линий и частичное перекрытие основных дифракционных пиков металлов. Сравнение рентгенограмм порошковых смесей Ta–Ti–Nb–Zr–Hf, полученных после НЭМО при 200 об/мин в течение 10 часов и при 347 об/мин в течение 120 минут, показывает их практически полное

совпадение. Это свидетельствует о том, что оба режима обеспечивают одинаковый уровень структурных изменений в смеси.

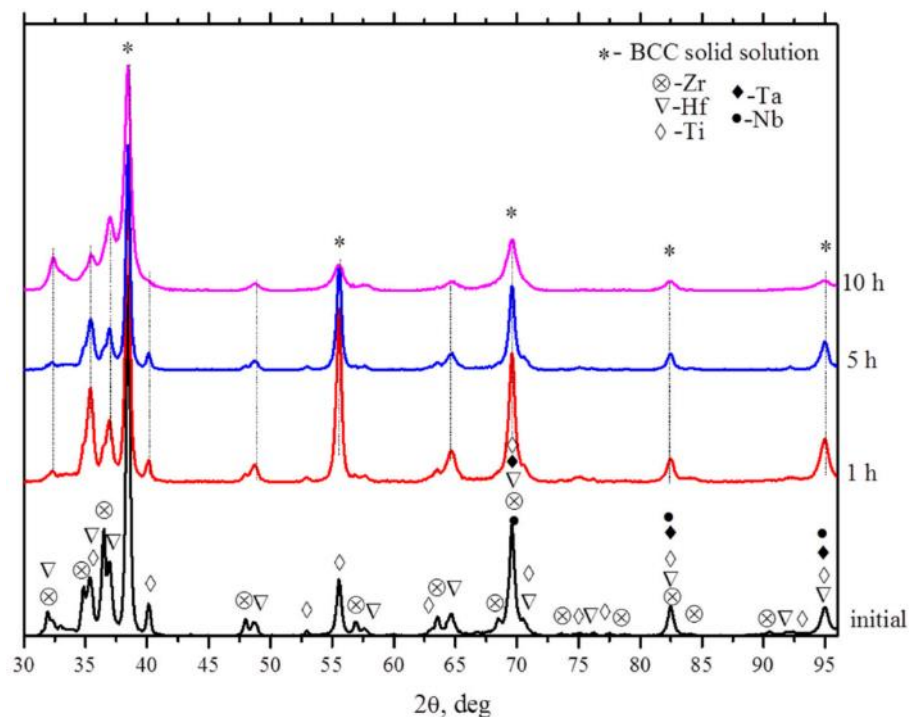


Рисунок 48 – Рентгенограммы порошковых смесей Ta–Ti–Nb–Zr–Hf, полученных после НЭМО (200 об/мин, $K = 1,0$) различной длительности

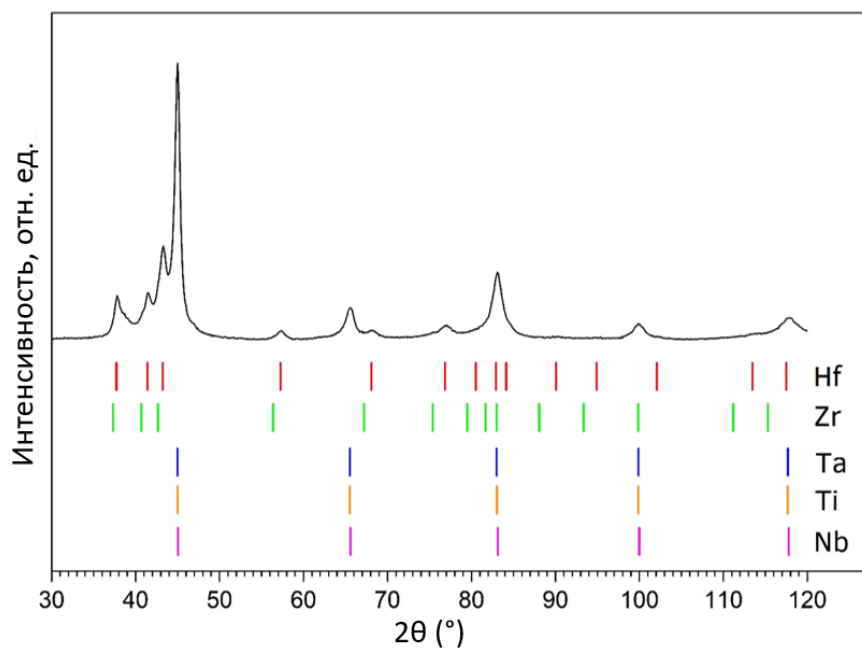


Рисунок 49 – Рентгенограмма порошковой реакционной смеси Ta–Ti–Nb–Zr–Hf после 120 минут НЭМО (347 об/мин, $K = 1,0$)

Прежде всего необходимо определить оптимальное время НЭМО для смеси пяти металлов. На рисунках 50 и 51 представлены шлифы в фазовом контрасте и результаты ЭДС-анализа для образцов после 60 и 120 минут обработки. После 60 минут НЭМО формируются агломераты с продолговатой слоистой структурой, типичной для продуктов помола в планетарных мельницах. Однако внутри частиц ещё различимы отдельные слои металлов толщиной до ~3 мкм (Рисунок 50). Увеличение времени обработки до 120 минут при скорости 347 об/мин (Рисунок 51) приводит к образованию слоистых частиц с равномерным распределением элементов по объёму. Слои отдельных металлов становятся практически неразличимыми, их толщина не превышает 100 нм. ЭДС-данные подтверждают близкое к эквимолярному соотношение металлов в смеси [113].

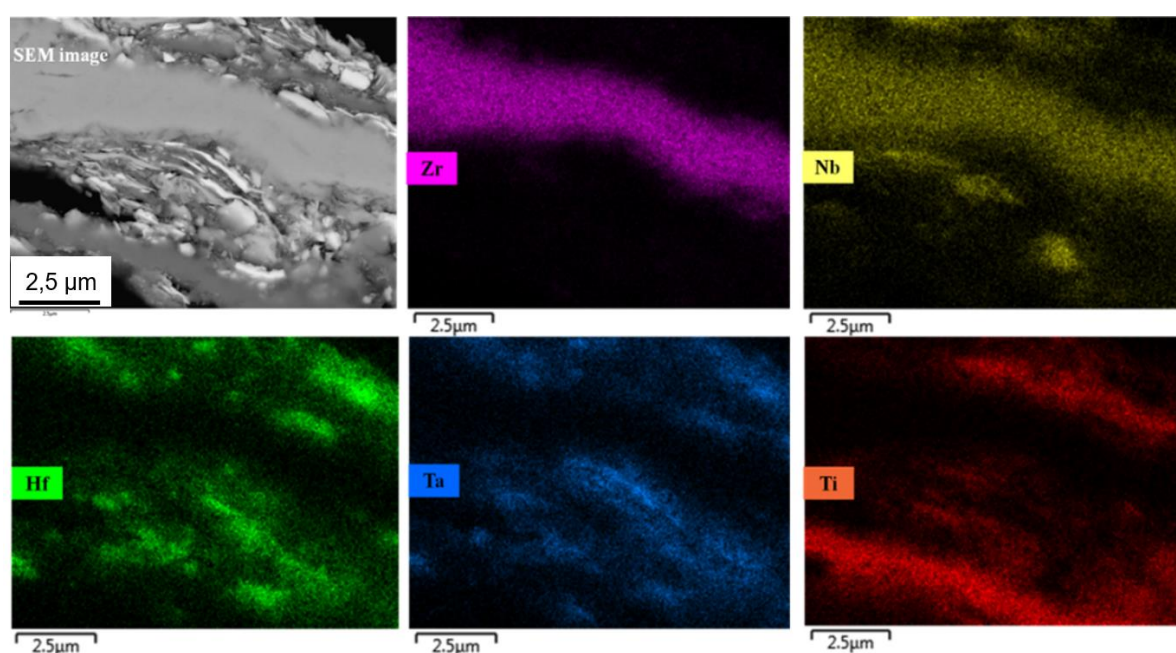


Рисунок 50 – СЭМ изображение и ЭДС карты Ta–Ti–Nb–Zr–Hf после 60 минут НЭМО (347 об/мин, $K = 1,0$)

Важно отметить, что помол при относительно низкой скорости вращения (200 об/мин, $K = 1,0$) обеспечивает аналогичный уровень перемешивания только после 10 часов обработки. Таким образом, повышение скорости вращения до 347 об/мин существенно повышает эффективность процесса: 5 часов при 200 об/мин эквивалентны 60 минутам при 347 об/мин, а 10 часов — 120 минутам [115].

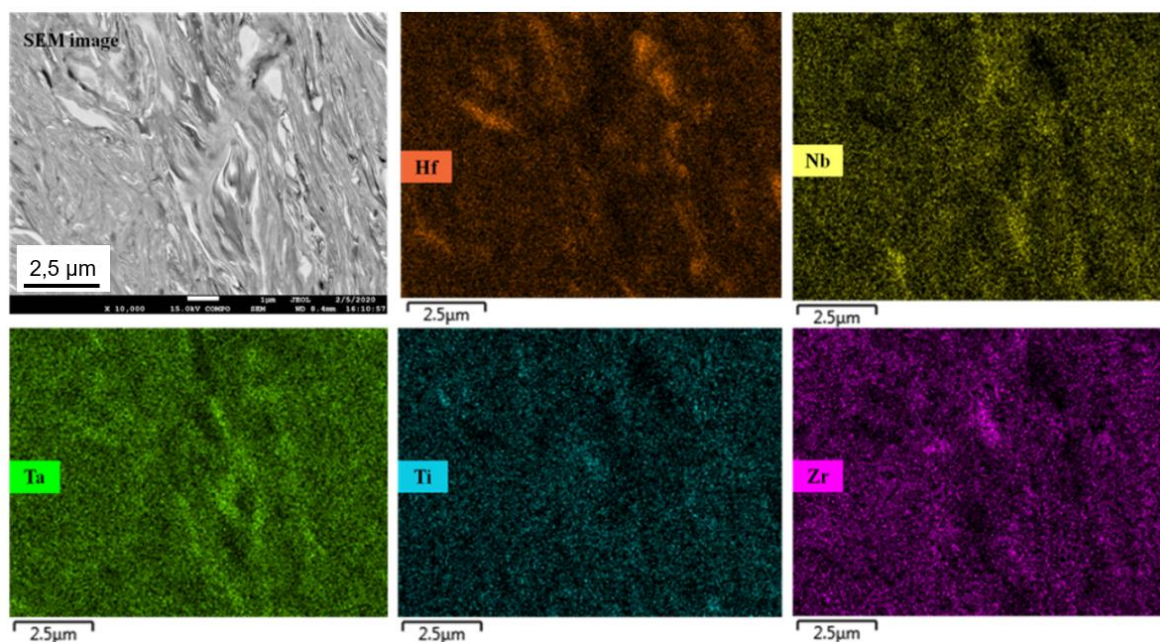


Рисунок 51 – СЭМ изображение и ЭДС карты Ta–Ti–Nb–Zr–Hf после 120 минут НЭМО (347 об/мин, $K = 1,0$)

На следующем этапе к полученной металлической смеси (после 120 минут НЭМО при 347 об/мин) был добавлен графит. Экспериментально установлено, что оптимальная продолжительность последующей обработки составляет 60 минут. На рисунке 52 показан шлиф частиц реакционной смеси Ta–Ti–Nb–Zr–Hf–C [114]. Видно, что порошок представляет собой агломераты, подвергшиеся процессу холодной сварки. При большем увеличении заметно, что углерод распределяется по объёму, наследуя слоистую структуру Ta–Ti–Nb–Zr–Hf (Рисунок 51).

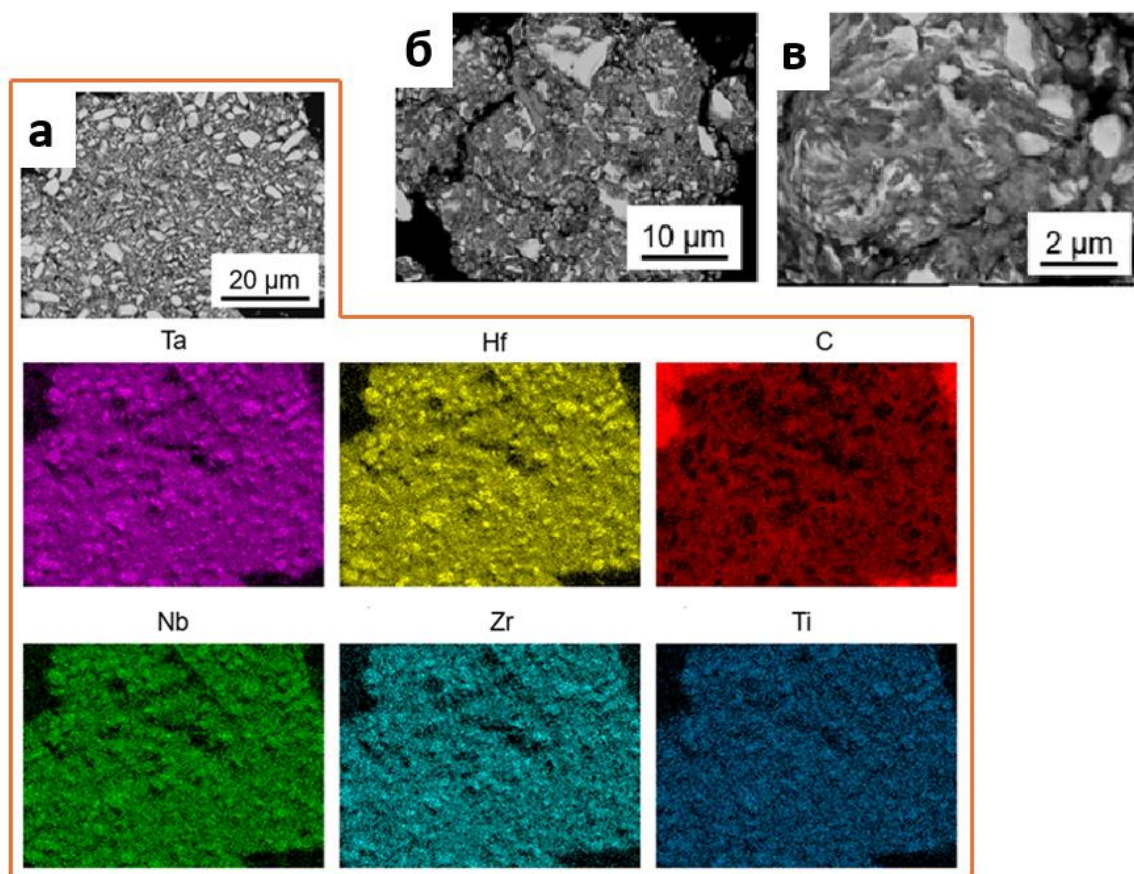


Рисунок 52 – ЭДС карты (а) и шлифы поверхности (б, в) реакционной смеси Ta–Ti–Nb–Zr–Hf–C

4.1.2 Высокоэнергетическая механическая обработка

4.1.2.1 Механолегирование

Обработка многокомпонентной металлической смеси порошков Hf, Ta, Ti, Nb и Zr в режиме ВЭМО приводит к существенным структурным изменениям, также такую механическую обработку для сплавов называют механолегированием (МЛ). На рисунке 53 представлены результаты РФА исходной и механически обработанных порошковых смесей Hf, Ta, Ti, Nb и Zr при разной продолжительности ВЭМО [115]. Исходная смесь содержит дифракционные пики пяти металлов Hf, Ta, Ti, Nb и Zr, что соответствует исходным порошкам.

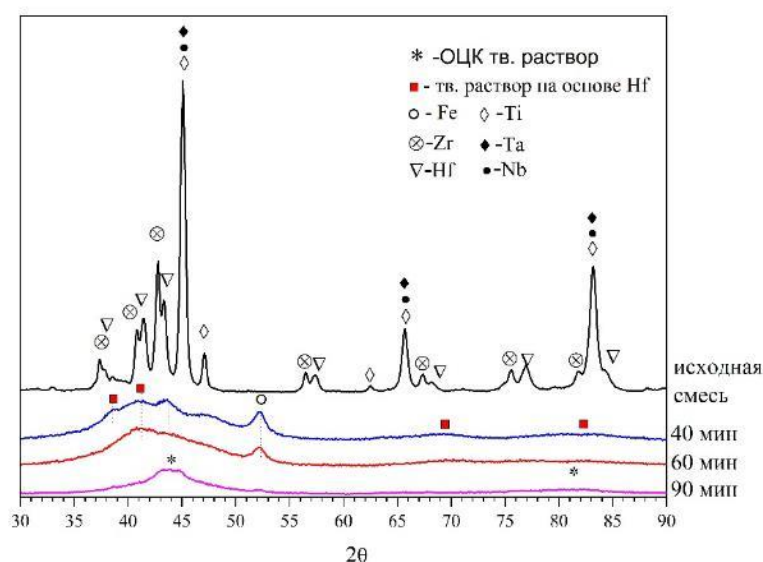


Рисунок 53 – Рентгенограммы порошковых смесей состава Ta–Ti–Nb–Zr–Hf после разной продолжительности ВЭМО (0, 40, 60 и 90 минут)

После 40-минутной обработки пики чистых элементов исчезают и начинают образовываться твердые растворы на основе ГПУ Hf и ОЦК фазы высокоэнтропийного сплава. Также наблюдается отдельный пик Fe, что обусловлено намолотом железа со стенок барабана и размалывающих тел. После ВЭМО в течение 60 минут пики твердых растворов на основе Hf и Ta на рентгенограмме полностью сливаются, образуя один общий асимметричный пик в интервале углов $\sim 35\text{--}51^\circ$. Пики, соответствующие твёрдому раствору ОЦК ВЭС-Hf, начинают появляться после 90 минут ВЭМО. При этом интенсивность сигнала от Fe медленно снижается, что, по-видимому, связано с увеличением толщины нарастающего слоя порошка на поверхности барабана и шаров. Небольшое количество железа также может частично растворяться в ОЦК ВЭС-Hf, что подтверждается результатами энергодисперсионного анализа (Рисунок 55).

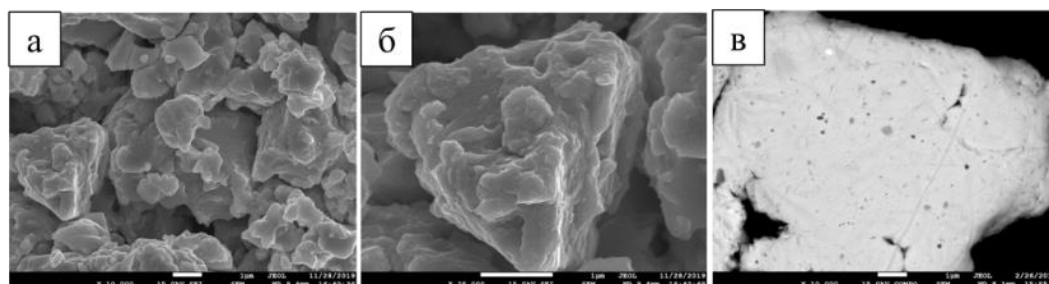


Рисунок 54 – СЭМ порошка (а,б) и шлифа (в) ВЭС-Hf полученного после 90 минут ВЭМО

Результаты сканирующей электронной микроскопии поверхности шлифа порошка ВЭС-Hf после 90 минут ВЭМО представлены на рисунке 54. После ВЭМО порошковая смесь состоит из частиц неправильной формы размером от нескольких микрон до 30 мкм. В режиме обратно-отражённых электронов отсутствуют выраженные контрастные области, что указывает на равномерное распределение всех пяти элементов в объёме материала. Этот результат подтверждается данными ЭДС (Рисунок 55): элементы Ti, Hf, Ta, Nb и Zr распределены равномерно, без образования обособленных фаз [116]. В составе частиц фиксируются следы железа и кислорода. Последнее можно объяснить частичным окислением при разгрузке порошков из барабанов планетарной центробежной мельницы на воздухе.

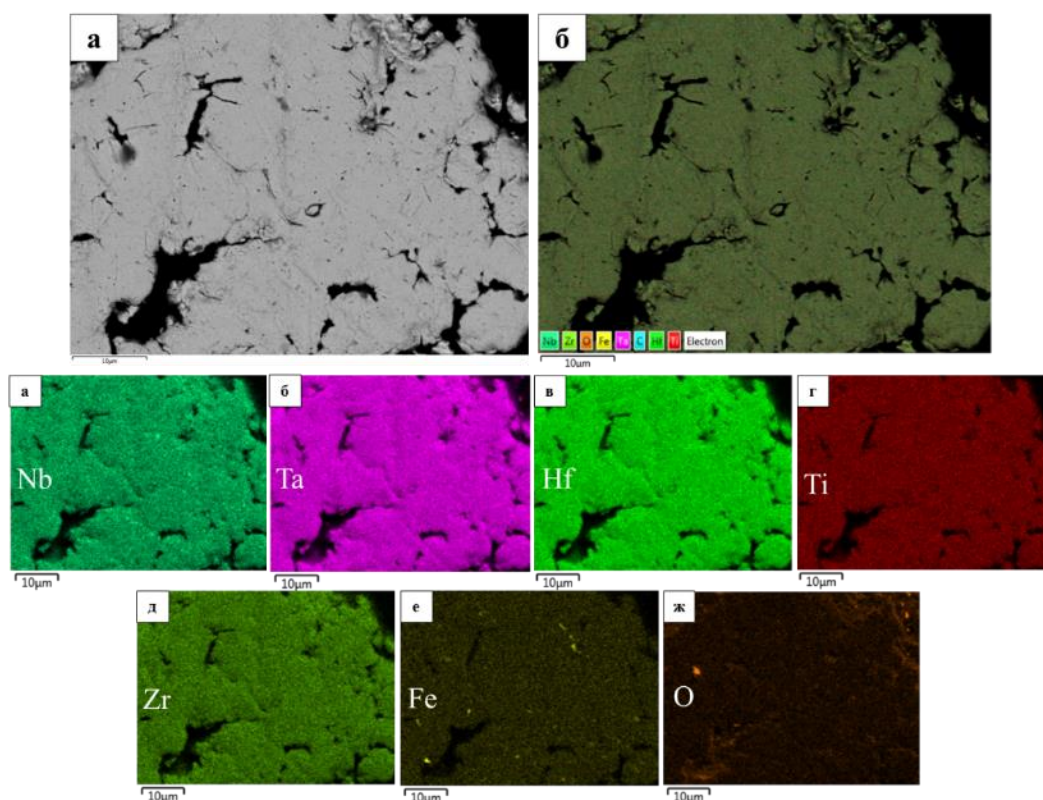


Рисунок 55 – Микрофотография (а) и Энергодисперсионный анализ (карта распределения элементов) порошковой смеси в системе Ta–Ti–Nb–Zr–Hf после 90 минут ВЭМО (б-ж)

Таким образом, в режиме ВЭМО/МЛ в шаровой планетарной мельнице «Активатор 2S» в течение 90 мин происходит формирование высокоэнтропийного металлического сплава ВЭС-Hf с ОЦК-структурой.

4.1.2.2 Механохимический синтез

Применение ВЭМО к смеси пяти металлов с углеродом Ta–Ti–Nb–Zr–Hf–C приводит к запуску механохимического синтеза (МХС) прямо в барабанах планетарной центробежной мельницы. На рисунке 56 приведены рентгенограммы порошка после обработки в течение 5, 15, 30, 60 и 120 минут при скорости вращения барабанов 694 об/мин [117]. После первых 5 минут ВЭМО рентгенограмма соответствует исходным компонентам: характерные пики металлов и углерода сохраняются, а их незначительное уширение указывает на уменьшение размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) и накопление дефектов решётки вследствие интенсивного измельчения. Уже после 15 минут обработки фиксируются первые признаки формирования карбидных фаз: появляются пики HfC, ZrC, Ta₂C, а также твёрдого раствора на основе (NbTiTa)C. Это свидетельствует о начальной стадии механохимической реакции.

При дальнейшем увеличении времени обработки (от 30 минут и более) отдельные карбидные пики исчезают, переходя в широкие диффузные максимумы. Такой эффект связан с сильным искажением кристаллической решётки, характерным для интенсивной пластической деформации в условиях ВЭМО. Вместе с тем, по данным рентгенограммы, образование высокоэнтропийного карбидного соединения с ГЦК решёткой остаётся неполным: об этом свидетельствует наличие расщеплённого остаточного пика вблизи угла 2θ 45°, соответствующего, предположительно, остаточным фазам Nb, Ta или Ti [117].

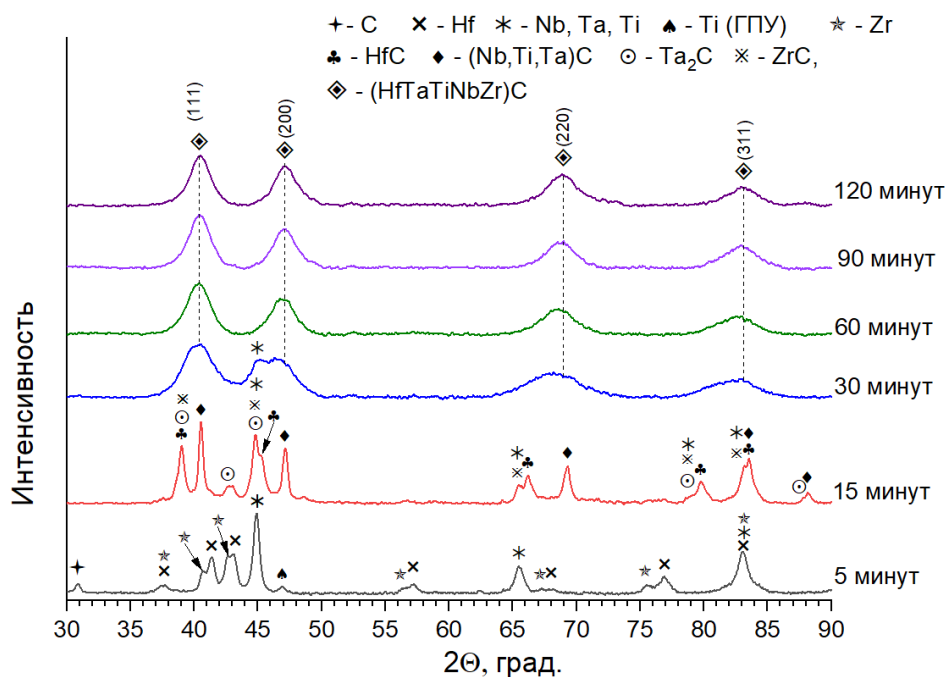


Рисунок 56 – Результаты РФА порошковой смеси (Hf+Ta+Ti+Nb+Zr)+C после ВЭМО при разной длительности обработки

После 60 минут ВЭМО рефлексы от исходных элементов исчезают, наблюдаемый порядок отражений позволяет заключить о формировании твердого раствора с ГЦК структурой. При этом значительное уширение линий свидетельствует о сохраняющейся химической неоднородности и внутренних искажениях решетки. Дальнейшее увеличение времени обработки до 90 и 120 минут не вызывает заметного смещения пиков или изменения их ширины, что указывает на достижение предельной стадии механохимического синтеза [117]. В то же время точное определение параметров решетки затруднено из-за сильного уширения дифракционных максимумов. Таким образом, критический интервал для формирования однофазного высокоэнтропийного карбида составляет 30–60 минут, а продолжительность ВЭМО 60 минут можно считать оптимальной для получения ВЭК твердого раствора.

Микроструктурный анализ показал, что частицы МХС-порошка имеют преимущественно овальную форму и субмикронные размеры. Распределение по размерам является узким и близким к одномодальному: около 40 % частиц имеют размер менее 1 мкм, а 95 % не превышают 10 мкм (Рисунок 57). Сканирующая электронная микроскопия в режиме фазового контраста (Рисунок 58) выявила, что в отдельных частицах отсутствуют выраженные межфазные границы, что указывает на высокий уровень гомогенизации. ЭДС-картирование подтверждает равномерное распределение всех металлических элементов в составе порошка (TaTiNbZrHf)C, что согласуется с результатами рентгеноструктурного анализа [117].

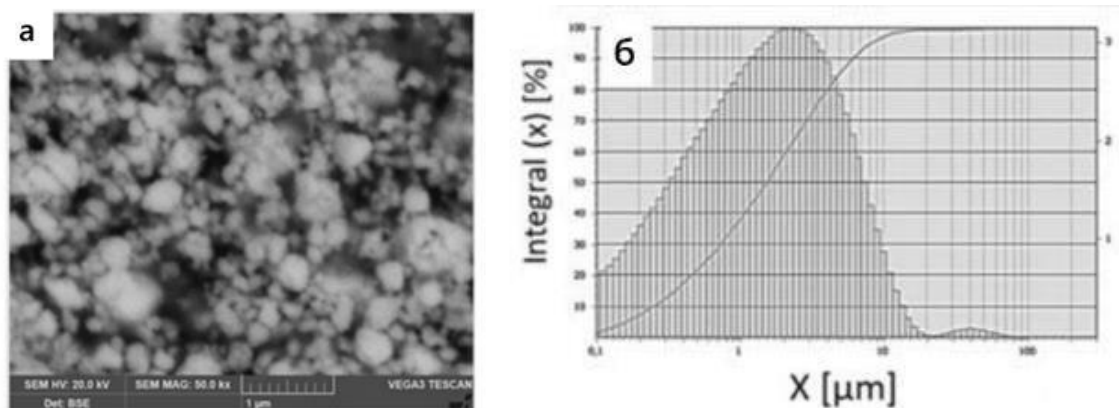


Рисунок 57 – Морфология (а) и распределение частиц по размеру (б) порошка (TaTiNbZrHf)C после МХС 60 мин

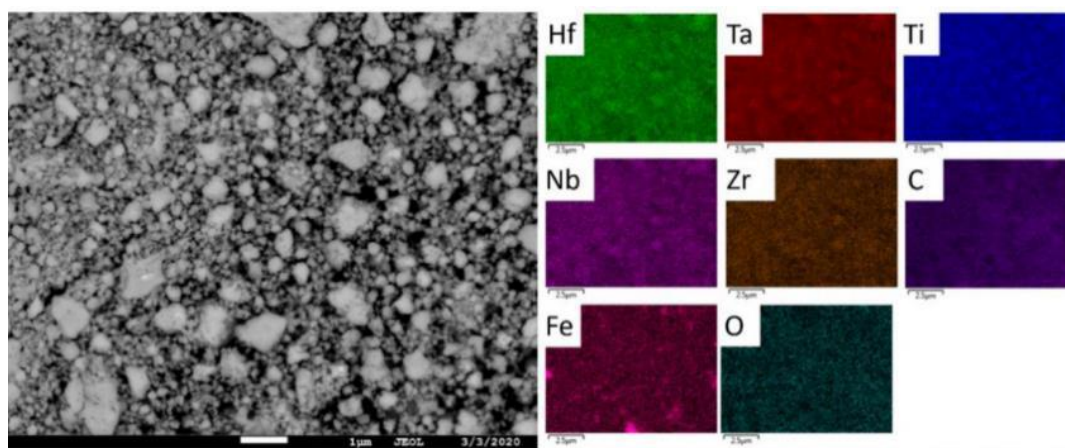


Рисунок 58 – СЭМ шлифа и ЭДС карты порошка (TaTiNbZrHf)C после МХС 60 мин

По данным ЭДС элементный состав порошка (TaTiNbZrHf)C после МХС в течение 60 минут характеризуется следующими концентрациями элементов (ат. %): гафний (Hf) – 7,9, тантал (Ta) – 8,5, титан (Ti) – 8,7, ниобий (Nb) – 8,1, цирконий (Zr) – 8,6, углерод (C) – 52,8, железо (Fe) – 3,3, кислород (O) – 2,1. Концентрации отдельных металлов колеблются в пределах 7,9–8,7 ат.%, что можно связать с частичной кластеризацией во время ВЭМО/МХС. Однако, учитывая ограниченную точность количественного анализа методом ЭДС, такие данные носят оценочный характер, поскольку эквимольное соотношение обеспечивается на этапе зашихтовки смеси перед обработкой. Дополнительно проведенный химический анализ показал содержание кислорода около 2 ат.%. Его присутствие обусловлено адсорбцией воздуха на чистых высокореакционных поверхностях порошков после разгрузки из барабанов.

Исследования подтвердили, что параметры механической обработки в планетарной шаровой мельнице (скорость вращения и длительность) критически влияют на структуру и фазовый состав многокомпонентных систем Ta–Ti–Nb–Zr–Hf. При низкоэнергетическом режиме (НЭМО) формируются частицы с равномерным распределением элементов. В то время как высокоэнергетическая обработка (ВЭМО) уже за 90 минут обеспечивает образование однородного высокоэнтропийного карбида с ОЦК-структурой и равномерным распределением всех пяти металлов. Таким образом, ВЭМО можно рассматривать как наиболее эффективный метод получения однофазного ВЭК-порошка с высокой степенью гомогенизации и минимальными примесями. При этом НЭМО может служить стадией подготовки прекурсора для последующих процессов СВС или ИПС.

Исследования подтвердили, что параметры механической обработки в планетарной шаровой мельнице (скорость вращения и длительность) критически влияют на структуру и фазовый состав многокомпонентных систем Ta–Ti–Nb–Zr–Hf. При низкоэнергетическом режиме (НЭМО) формируются частицы с равномерным распределением элементов. В то время как

высокоэнергетическая обработка (ВЭМО) уже за 90 минут обеспечивает образование однородного высокоэнтروпийного карбида с ОЦК-структурой и равномерным распределением всех пяти металлов. Таким образом, ВЭМО можно рассматривать как наиболее эффективный метод получения однофазного ВЭК-порошка с высокой степенью гомогенизации и минимальными примесями. При этом НЭМО может служить стадией подготовки прекурсора для последующих процессов СВС или ИПС.

4.2 СВС $(\text{Ta}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{Nb}_{0,25}\text{Zr}_{0,25})\text{C}$ и $(\text{Ta}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{X}_{0,2})\text{C}$ ($\text{X}=\text{Hf}, \text{Mo}$ и W)

По оптимизированной методике (раздел 4.1) были получены четыре эквиатомных многокомпонентных карбида для исследования влияния пятого металлического элемента.: 1) $(\text{Ta}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{Nb}_{0,25}\text{Zr}_{0,25})\text{C}$ — выбран в качестве базового состава, с которым сравнивались другие материалы, в которые был введен пятый металлический элемент, что позволило продемонстрировать эффект добавления Hf, Mo и W; 2) $(\text{Ta}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Hf}_{0,2})\text{C}$ — состав, который, согласно литературным данным, является наиболее исследованным и обладает улучшенными свойствами [118,119]; 3) $(\text{Ta}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Mo}_{0,2})\text{C}$ и 4) $(\text{Ta}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{W}_{0,2})\text{C}$ — новые составы, выбранные для исследования, поскольку известно, что добавление таких элементов как Mo и W может дополнительно улучшить механические свойства и стабильность высокоэнтропийных материалов [120]. Представленные многокомпонентные карбиды обозначали следующими сокращениями: Среднеэнтропийный карбид (СЭК) для $(\text{Ta}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{Nb}_{0,25}\text{Zr}_{0,25})\text{C}$, ВЭК-Hf для $(\text{Ta}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Hf}_{0,2})\text{C}$, ВЭК-Mo для $(\text{Ta}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Mo}_{0,2})\text{C}$ и ВЭК-W для $(\text{Ta}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{W}_{0,2})\text{C}$. На рисунке 59 представлены термограммы горения таких четырех реакционных смесей.

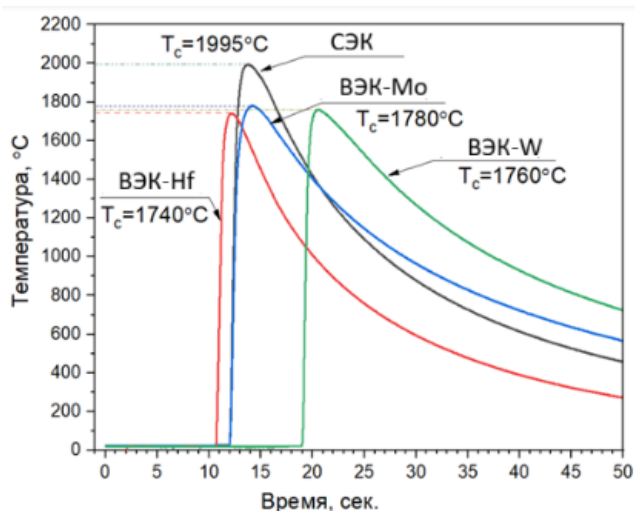


Рисунок 59 – Термограммы горения реакционных многокомпонентных систем

Установлено, что горение таких сложных СВС-смесей происходит при температурах, выше плавления титана (1668 °С). Наибольшая температура горения зафиксирована для системы СЭЖ (1995 °С), которая превышает температуру плавления циркония и титана. Если говорить о вероятности образования жидкой фазы в зоне реакции, необходимо учитывать также температурные характеристики ликвидуса для бинарных систем, входящих в состав смеси. Так, согласно литературным данным, самые легкоплавкие эвтектики в системах Ti–C и Zr–C: 1653 и 1820 °С, что позволяет предположить формирование жидкой фазы в процессе СВС. В системе Nb–Zr появляется расплав, содержащий 21,7 ат.% Zr, образуется при 1740 °С. Следовательно, даже при частичном расплавлении отдельных компонентов во фронте волны СВС возможно образование локальных жидких участков, в которых реализуется интенсивное диффузионное взаимодействие с твёрдой фазой. В объёмном соотношении количество расплава для системы Ta–Ti–Nb–Zr–C оценивается в ~15–20 %, а для системы Ta–Ti–Nb–Zr–Hf–C — не более 3–5 %, что согласуется с микроструктурными наблюдениями.

При этом анализ термограмм горения показывает одностадийный характер синтеза: температурные кривые не содержат перегибов, плато или других признаков, указывающих на фазовые переходы, многостадийные реакции. Это свидетельствует о том, что процесс протекает стабильно и в предельно короткие времена.

Таблица 8 – Температуры и скорости горения полученных реакционных смесей в сравнении со смесями для получения карбидов переходных металлов

Реакционные смеси	T _c , °C	U _г , мм/сек
Ta–Ti–Nb–Zr–C	1995	6,6 ± 0,3
Ta–Ti–Nb–Zr–Hf–C	1740	9 ± 0,3
Ta–Ti–Nb–Zr–Mo–C	1780	5,7 ± 0,3
Ta–Ti–Nb–Zr–W–C	1760	7,2 ± 0,3
Ta–Zr–C [12]	1860	14
Ta–C [121]	-	7,5
Ta–C [122]	2300	4
Ti–C [122]	2800	5
Zr–C [123]	2650	11

На рисунке 60 представлены результаты рентгеноструктурного анализа порошковых СВС-продуктов [124]. Во всех исследованных образцах основной фазой является ВЭК с ГЦК-структурой кристаллической решётки. При этом фиксируются незначительные примеси оксидов

HfO₂ и ZrO₂. Для ВЭК-Hf дополнительно обнаружены рефлексы от непрореагировавших металлических элементов.

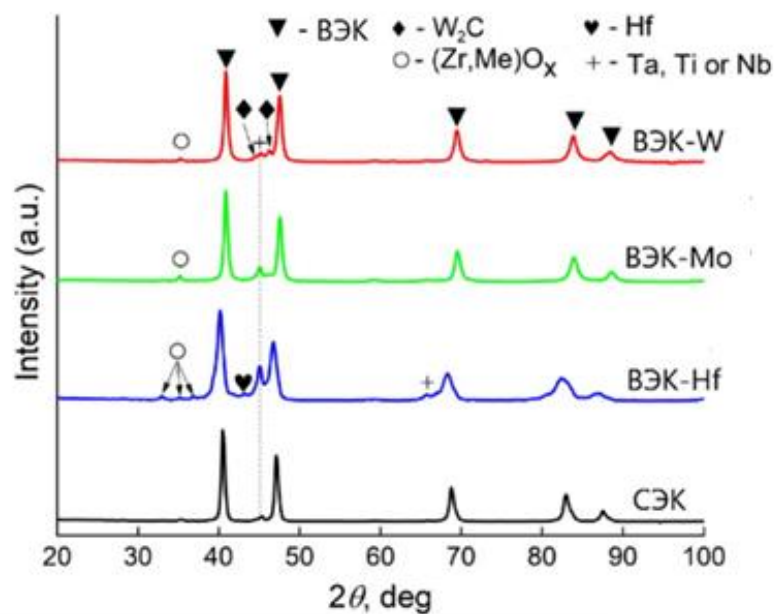


Рисунок 60 – РФА порошков СЭК и ВЭК

Микроструктурный анализ (Рисунки 61-64) показал, что СВС-порошки всех систем состоят из агломератов размером до 10 мкм. Данные ЭДС-картирования подтверждают однородное распределение металлов в объеме частиц и отсутствие сегрегации

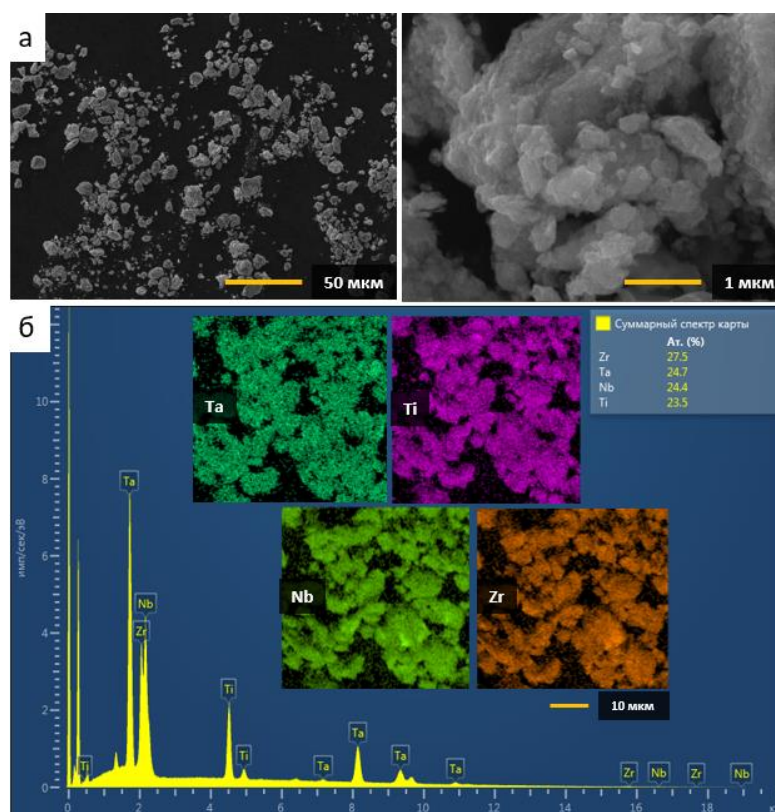


Рисунок 61 – Морфология (а) и карты распределения элементов (б) $(\text{Ta}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Zr}_{0.25})\text{C}$

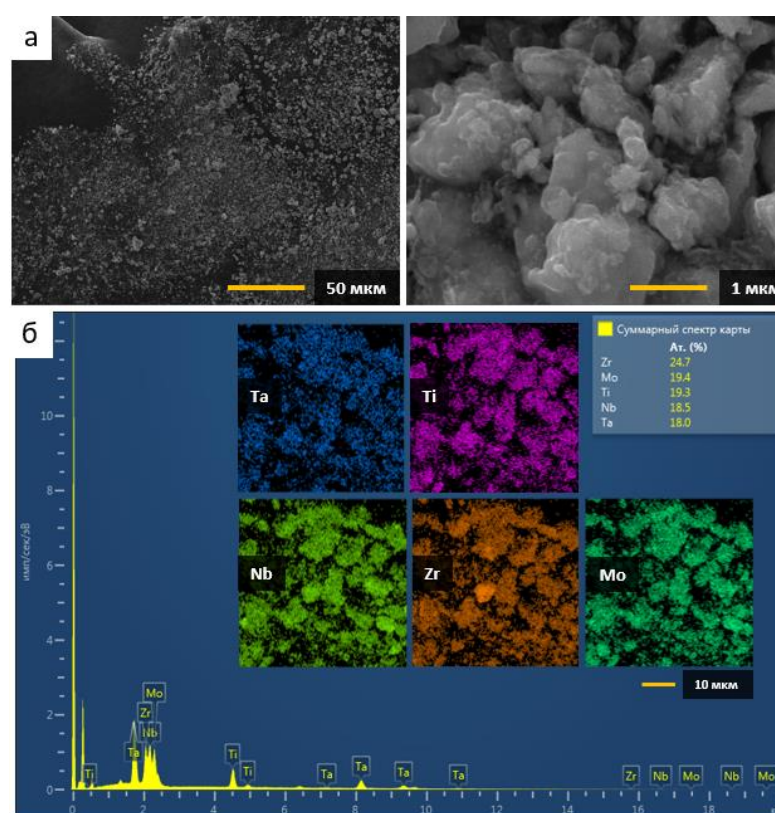


Рисунок 62 – Морфология (а) и карты распределения элементов (б) $(\text{Ta}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Mo}_{0.2})\text{C}$

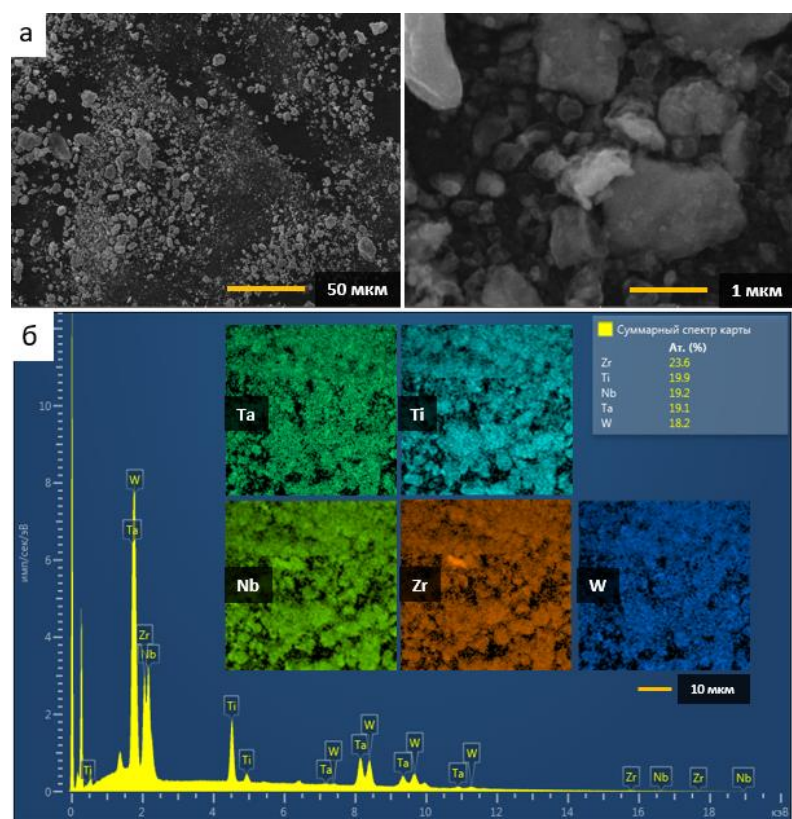


Рисунок 63 – Морфология (а) и карты распределения элементов (б) $(\text{Ta}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{W}_{0.2})\text{C}$

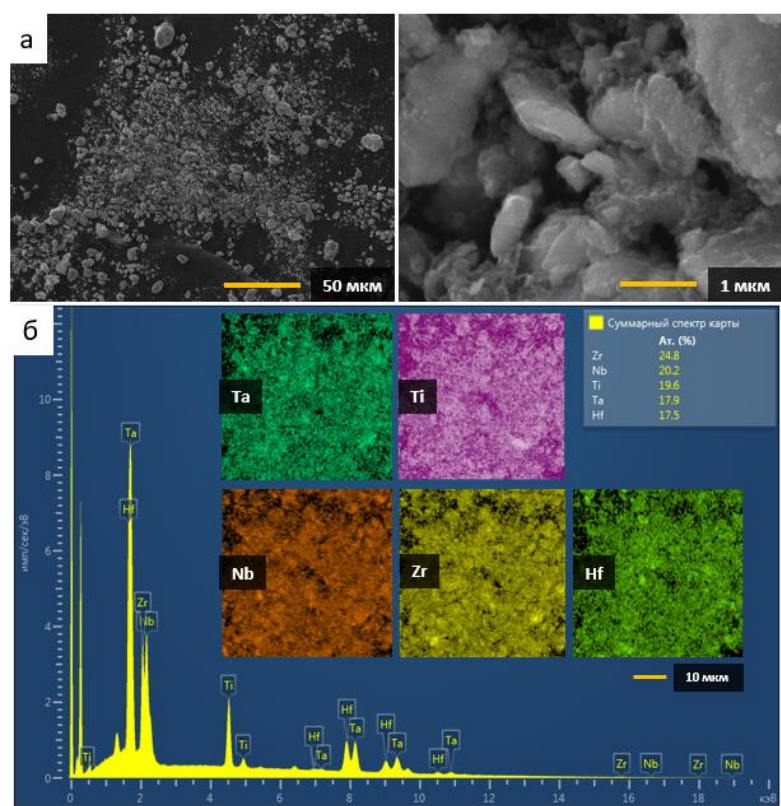


Рисунок 64 – Морфология (а) и карты распределения элементов (б) $(\text{Ta}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2})\text{C}$

На рисунке 65 показаны шлифы ВЭМО-смесей и СВС-порошков. В реакционной системе Ta–Ti–Nb–Zr–C (Рисунок 65а) и после СВС наблюдается характерная микроструктура с крупными кавернами, а также концентрические зоны с тёмной сердцевинкой и более светлыми внешними областями (Рисунок 65б). Такая микроструктура обычно образуется в результате коалесценции и реакционного растекания металлических расплавов [8]. В результате гетерогенной реакции с участием твердых и расплавленных реагентов образовались однородные округлые зерна размером 1–5 мкм (Рисунок 65в). Для состава с добавлением гафния Ta–Ti–Nb–Zr–Hf–C (Рисунок 65г), температура горения ниже (Рисунок 59), плавится только Ti, но и он быстро переходит в карбид. Поэтому следов интенсивного растекания расплавов в полученных СВС-порошках не наблюдается (Рисунок 65д), а образовавшиеся зерна ВЭК практически идентичны по размерам исходным реакционным частицам (Рисунок 65е). Это согласуется с результатами, описанными ранее для системы Si–C (раздел 3.3).

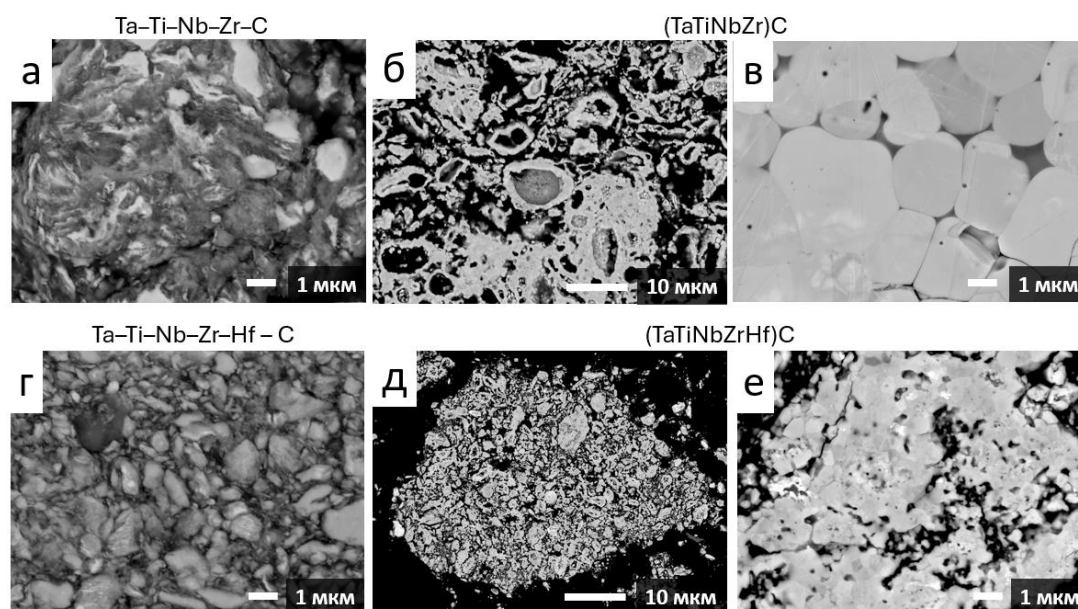


Рисунок 65 – Микроструктура шлифа реакционных частиц и СВС-порошков: а – реакционная смесь Ta–Ti–Nb–Zr–C; б – реакционная смесь Ta–Ti–Nb–Zr–Hf–C в – СВС-порошок СЭК, г – СВС-порошок ВЭК-Hf

4.3 Кинетика процесса самовоспламенения Ta–Ti–Nb–Zr–Hf–C

Кинетика самовоспламенения Ta–Ti–Nb–Zr–Hf–C исследовалась согласно методике, приведённой в разделе 3.4. На термограммах (Рисунок 66) момент инициирования реакции фиксируется в виде резкого изменения наклона кривой, после которого появляется характерный участок практически постоянной температуры. Данный фрагмент отражает эндотермический

эффект, связанный с реализацией фазового перехода $\alpha \rightarrow \beta$. В зависимости от скорости внешнего нагрева температурный интервал возникновения этого эффекта составляет 700–850 °С (Таблица 9). Таким образом, температура фазового превращения в многокомпонентном сплаве фактически совпадает с температурой самовоспламенения (T_{ig}), определяя начало самоподдерживающегося горения.

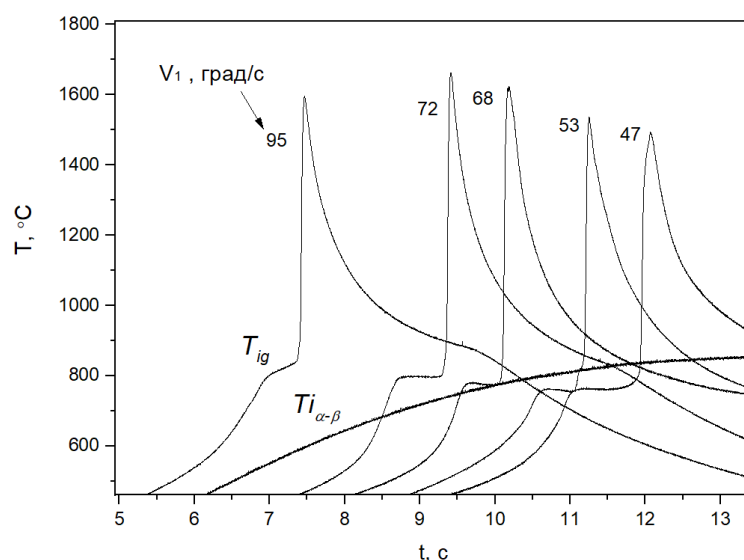


Рисунок 66 – Термограммы самовоспламенения Ta–Ti–Nb–Zr–Hf–C

Анализ термограмм показывает выраженный скачок скорости температурного роста вблизи T_{ig} : если на начальном этапе скорость внешнего нагрева составляет $V_1 = 47\text{--}95$ °С/с, то после перехода к реакции саморазогрева она увеличивается до $V_2 = 5400\text{--}8700$ °С/с. Столь существенный рост скорости свидетельствует о переходе системы к режиму теплового взрыва, когда дальнейшее протекание процесса обеспечивается внутренним тепловыделением.

Таблица 9 – Параметры самовоспламенения Ta–Ti–Nb–Zr–Hf–C

V_1 , град/с	V_2 , град/с	T_{ig} , °С	T_m , °С
47	5400	760	1494
53	6500	770	1537
68	9400	790	1623
72	9300	790	1663
95	8700	830	1597

Для оценки эффективной энергии активации по уравнению Киссинджера были использованы экспериментальные зависимости максимальной температуры горения от скорости

нагрева, как и для системы Si–C (раздел 3.4). На основе полученных данных была построена зависимость $\ln\beta/(T_m)^2$ от $1/T_m$. Линейная аппроксимация экспериментальных точек позволила определить эффективное значение энергии активации (Рисунок 67).

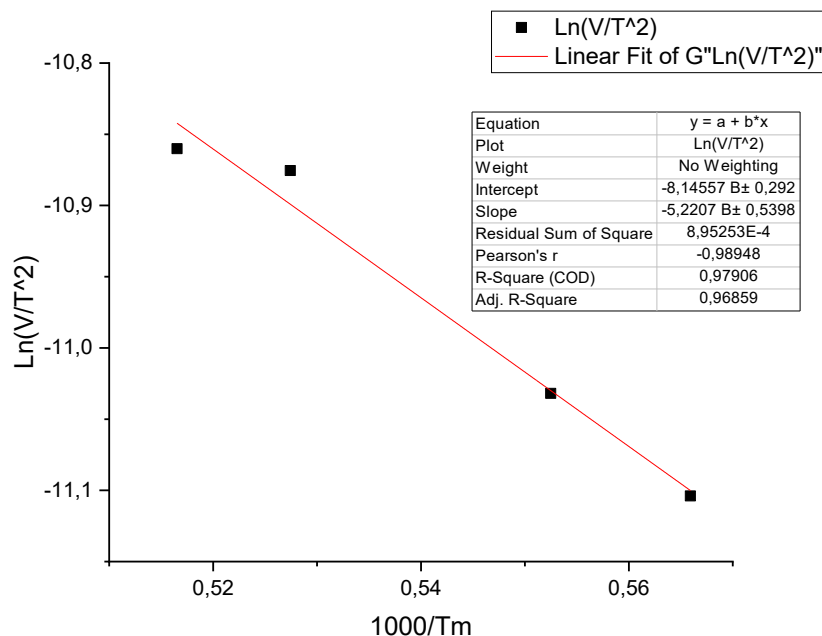


Рисунок 67 – Оценка энергии активации процесса самовоспламенения Ta–Ti–Nb–Zr–Hf–C по уравнению Киссинджера в зависимости от разных скоростей нагрева

Для системы Ta–Ti–Nb–Zr–Hf–C эффективная энергия активации составила $E_a \sim 43$ кДж/моль. Это значение существенно ниже энергий активации, рассчитанных для безгазового горения бинарных систем металл–углерод, для которых E_a находится в интервале от 100 до 200 кДж/моль [121,123,125–127]. Снижение энергетического барьера в несколько раз по сравнению с традиционными бинарными системами объясняется совокупностью двух факторов. Во-первых, ВЭМО приводит к экстремальному измельчению порошков, увеличению площади поверхности контакта реагентов и накоплению дефектов кристаллической решётки, которые выступают в роли активных центров зарождения реакции. Эти процессы резко повышают реакционную способность смеси и фактически снижают диффузионные ограничения, характерные для твёрдофазного взаимодействия. Во-вторых, несмотря на то что для многокомпонентной системы Ta–Ti–Nb–Zr–Hf–C характерно относительно низкое содержание жидкой фазы в зоне горения, плавящихся при 1650–1720 °C, объём расплава не превышает 3–7 %. Для бинарных карбидов (TiC, ZrC, NbC, TaC), синтезируемых без ВЭМО, максимальные температуры горения часто превышают температуру плавления металлического компонента, что приводит к формированию значительных количеств расплава (20–30 % и более), который

облегчает массоперенос и снижает энергетический барьер реакции. Однако именно сочетание структурирования и дефектного состояния, сформированного в ходе ВЭМО, компенсирует отсутствие большого объема жидкой фазы и обеспечивает ещё более низкие значения энергии активации по сравнению с системами, где процесс протекает в условиях развитого жидкофазного механизма. Таким образом, в случае Ta–Ti–Nb–Zr–Hf–C наблюдается парадоксальное, на первый взгляд, явление: при минимальном количестве жидкой фазы энергия активации оказывается значительно ниже, чем у типичных металл–углеродных систем.

4.4 Выводы по Главе 4

1. НЭМО при 347 об/мин обеспечивает формирование многокомпонентных слоистых металлических частиц Ta–Ti–Nb–Zr–Hf за 120 минут обработки. Полученные частицы характеризуются равномерным распределением всех пяти элементов с толщиной металлических слоёв менее 100 нм, что подтверждается результатами ЭДС-картирования. Это делает такие порошковые смеси пригодными для последующего синтеза высокоэнтропийных материалов.

2. При ВЭМО системы Ta–Ti–Nb–Zr–Hf в течение 90 минут происходит формирование однофазного твёрдого раствора с ОЦК-структурой. ВЭМО приводит к исчезновению исходных металлических фаз, интенсивному уширению дифракционных пиков и появлению ОЦК-фазы, а также к равномерному распределению компонентов по объёму порошка.

3. Впервые показано, что применение режима ВЭМО к Ta–Ti–Nb–Zr–Hf–C в течение 60 минут приводит к механохимическому синтезу (МХС) высокоэнтропийного карбида (TaTiNbZrHf)C. РФА показывает образование фазы с ГЦК-структурой и отсутствием остаточных металлических компонентов. Частицы ВЭК обладают морфологией овальной формы с размером в диапазоне 0,5–10 мкм и одномодальным распределением (40% частиц ≤ 1 мкм).

4. Экспериментально установлено, что для системы Ta–Ti–Nb–Zr–C горение ($T_m = 1995$ °C) сопровождается плавлением Ti и Zr, капиллярным растеканием расплава, размер зерен составляет 1–5 мкм. В системе Ta–Ti–Nb–Zr–Hf–C ($T_m = 1740$ °C) реализуется механизм, при котором образовавшиеся зерна ВЭК практически идентичны по размерам исходным реакционным частицам, такие зерна имеют субмикронный размер.

5. При самовоспламенении ВЭМО-смеси Ta–Ti–Nb–Zr–Hf–C эффективная энергия активации составляет 43 кДж/моль. Такое снижение, по сравнению с бинарными карбидами, связано с эффектами механообработки: уменьшением размеров частиц, ростом удельной поверхности и концентрации дефектов.

ГЛАВА 5. ИСКРОВОЕ ПЛАЗМЕННОЕ СПЕКАНИЕ: ОТ СТАНДАРТНЫХ К РЕАКЦИОННЫМ УСЛОВИЯМ

Процессы, рассмотренные в главах 3 и 4, показали, что ВЭМО и СВС позволяют целенаправленно формировать микроструктуру и фазовый состав порошков карбидов, включая многокомпонентные соединения. Однако получение порошка само по себе не гарантирует достижение требуемых характеристик в консолидированном материале. На стадии компактирования критически важным становится управление массопереносом, пористостью и ростом зерен. Поэтому следующей задачей исследования является переход от синтеза порошков к формированию плотной керамики. Для этого в настоящей главе рассматривается технология искрового плазменного спекания (ИПС).

5.1 Особенности электроимпульсного спекания

5.1.1 Электроискровое плазменное спекание (ИПС)

Твердофазное спекание (Solid-state sintering - SSS) представляет собой термическую обработку порошков или пористых материалов, состоящих из твёрдых частиц, при температуре ниже точки плавления наименее тугоплавкого компонента. Целью такого процесса является связывание частиц за счёт массопереноса, образование межчастичных «шеек» и снижение общей пористости [128]. Основной термодинамической движущей силой служит стремление системы минимизировать поверхностную энергию. Спекание может проводиться как с приложением внешней нагрузки, так и без неё, что позволяет значительно улучшить физико-механические свойства материала. В тех случаях, когда температура обработки превышает температуру плавления одного из компонентов, говорят о спекании с участием жидкой фазы (liquid-phase sintering - LPS) [129].

Несмотря на широкое применение традиционного твердофазного спекания (SSS) и процессов с участием жидкой фазы (LPS), указанные методы имеют ряд технологических ограничений, в первую очередь связанных с высокой температурой обработки, длительным временем выдержки и ограниченными возможностями по контролю за ростом зерна. Эти факторы существенно влияют на структуру и свойства конечного материала, особенно в случаях, когда требуется получение плотной, мелкозернистой или наноструктурированной керамики.

В связи с этим были разработаны альтернативные технологии уплотнения порошков, сочетающие термическое воздействие с внешним давлением. Одним из первых таких подходов стало горячее прессование, при котором образцы уплотняются при повышенной температуре под

действием осевого давления. Этот метод позволил существенно повысить плотность спечённых тел и улучшить их механические характеристики. Однако горячее прессование, как правило, требует длительных циклов и высоких температур, что также ограничивает его применимость для наноструктурированных и чувствительных к перегреву материалов.

Дальнейшее развитие методов спекания привело к появлению искрового плазменного спекания (Spark Plasma Sintering - SPS), которое имеет множество разных наименований. Одно из них спекание импульсным электрическим током (pulsed electric current sintering - PECS), технология спекания при воздействии электрического поля (field assisted sintering technique - FAST) или плазменно-активированное спекание (plasma-activated sintering - PAS), уплотнение или спекание под действием тока и давления прессования (current-activated pressure-assisted densification - CAPAD) [130]. ИПС представляет собой одну из наиболее перспективных технологий в области порошковой металлургии и синтеза керамических материалов. Принцип метода основан на одновременном применении импульсного постоянного тока и осевого давления к порошковому компакту. Это обеспечивает сверхбыстрый нагрев, снижает температуру спекания, подавляет рост зерна и позволяет достичь высокой плотности материала за очень короткое время.

Исторически, концептуальные основы ИПС берут своё начало ещё в середине XX века. В СССР активно изучались процессы электротокового уплотнения и спекания, советские исследователи начали изучение электротокового уплотнения ещё в 1940–1960-х гг [131]. Теоретические основы сформулированы А. И. Раиченко, а его монографии («Основы электротокового спекания», 1987) [132] и опыт Э.И. Гегузина [128] лежат в основе современных методов спекания. Именно технология ИПС была впервые разработана в Японии в начале 1960-х годов доктором Киеси Иноуэ из компании JAPAX Inc. (г. Кавасаки, преф. Канагава) под названием "spark sintering" (искровое спекание), и впоследствии запатентована в Японии и США [133,134]. Это была первая реализация метода спекания с подачей импульсного тока в мире. При этом ещё в 1910-х годах в Германии изучались методы уплотнения порошков с применением электрического тока, а в США появились патенты на резистивное спекание металлических листов (G.F. Taylor, 1933) [135] и порошков (G.D. Cremer, 1944) [136].

Ниже кратко представлены основные исторические события связанные с развитием спекания с пропускаем электрического тока:

- спекание с применением давления и электрического тока (Pressure and current sintering), сочетающее воздействие давления и постоянного тока, стало одним из первых прототипов современной технологии ускоренного спекания с активацией/поддержкой электрическим током (electric current activated/assisted sintering, ECAS). Эта концепция была предложена Вайнтраубом в 1913 году [137];

- в 1927 году Дэвис разработал метод спекания с помощью резистивного нагрева пропусканием электрического тока (resistance sintering, RS) тугоплавких порошков с использованием формы из диоксида кремния и двух водоохлаждаемых стальных пуансонов, что позволило существенно сократить цикл спекания до нескольких минут [138];

- в патенте 1931 года С.Г. Сарафанова и Н.М. Ливенцева [139] описан способ изготовления инструментов с рабочими поверхностями из твёрдых сплавов. Метод включает использование электрического тока для спекания карбидных порошков, применяемых в качестве покрытий. В документе также описано устройство для стыковой сварки с нанесением порошка карбида вольфрама;

- расширение метода RS с использованием восстановительной или инертной атмосферы наряду с вакуумом было реализовано Шервудом в 1931 году [140]

- в 1932–1933 годах Тейлор предложил метод электророзрядной компактации (electric-discharge compaction, EDC), сочетающий RS с конденсаторным блоком, трансформаторами и специальными коммутационными устройствами [135];

- первое промышленное применение технологии ИПС было реализовано компанией British Thomson-Houston Co. в 1935 году. Предложенный метод спекания использовали для изготовления шлифовальных кругов: уплотнение внешнего кольца (состоящего из смеси порошков с алмазами и WC-Co) и присоединение его к металлическому диску [141];

- Кратки в 1937 году предложил ускоренный ECAS-процесс с импульсной нагрузкой. Мгновенное приложение ударной нагрузки на порошки происходило при достижении необходимой температуры, что позволяло резко сократить время прессования и выдержки [142];

- в 1944 году Кремер впервые использовал ультрабыстрое ECAS с импульсным током 20 кА, 60 Гц в воздушной атмосфере [136];

- метод электророзрядного спекания (electric-discharge sintering, EDS), также известный как импульсное искровое спекание (impulsive spark discharge sintering), был разработан Иноуэ в 1966–1967 гг. [133,134]

Эти работы стали основой для развития метода горячего прессования, использующего индукционный нагрев. Современная технология ИПС была представлена в 1989 году японской компанией Sumitomo Coal Mining Co., Ltd. (Токио) [143] и позиционировалась как система третьего поколения, развивающая идеи первого (spark sintering, SS) и второго (plasma-activated sintering, PAS) поколений, разработанных ранее компанией Inoue-JAPAX Research Inc. (Йокогама). Как показано в [144], историческая эволюция ИПС демонстрирует переход от лабораторных установок к промышленным производственным системам, обеспечивающим высокую воспроизводимость, функциональность и производительность. С 2001 по 2009 годы

была разработана технология четвёртого поколения — пять базовых конфигураций систем ИПС, предназначенных для среднего и крупносерийного производства [145].

В настоящее время ИПС охватывает несколько направлений: консолидация [146–149], соединение [150], модификация поверхности [151], получение пористых материалов [152], синтез материалов [84,86,153].

По состоянию на 2025 год технология ИПС, также известная как спекание с использованием импульсного электрического тока (PECS, FAST, CAPAD), перешла в фазу пятого–шестого поколения, в которое входят высокотехнологичные автоматизированные установки с возможностью адаптации под конкретные производственные задачи. Ведущие производители предлагают системы с интеграцией элементов цифрового управления, мониторинга, предиктивной диагностики и решений, основанных на принципах Индустрии 4.0. По оценкам аналитических агентств в 2025 году общий объём мирового рынка ИПС-установок составляет порядка 160–170 млн долларов США при среднем ежегодном темпе роста (CAGR) от 6 до 8% до 2030 года [154].

На глобальном уровне наблюдается устойчивый рост спроса на установки ИПС: ежегодно производится и вводится в эксплуатацию порядка 350–400 машин с прогнозом увеличения этого числа до 600 установок в год к 2030 году. Текущие тенденции включают расширение применения ИПС для консолидации углеродсодержащих материалов, высокоэнтропийных сплавов и градиентных функциональных систем. Появление гибридных установок и новых подходов, таких как flash-sintering и flash-SPS [155,156], относящихся к сверхбыстрым методам уплотнения, способствует дальнейшему расширению области применения технологии. Несмотря на то, что механизмы SPS и FS всё ещё активно изучаются, их признание в научном сообществе как перспективных инструментов для конструирования и масштабного получения новых материалов подтверждается устойчивым ростом числа публикаций и промышленных решений.

Важно отметить основные плюсы ИПС, такие как контроль роста зерен, улучшенные механические свойства и сокращение продолжительности процесса [157]. Кроме того, ИПС позволяет изготавливать детали с высокой плотностью и однородностью, тонкой микроструктурой. Например, в работе Liu и соавт. высокочистая керамика MgO с относительной плотностью 99,1% и средним диаметром зерен 50 нм была изготовлена при температуре 1350 °C с использованием сверхвысокой скорости нагрева (1600°C/мин). Авторы утверждают, что укрупнение частиц практически полностью подавляется в процессе уплотнения. В результате ИПС становится эффективным способом проведения исследований в области дизайна материалов, универсальность подхода делает его пригодным для работы с широким спектром материалов, включая керамику, интерметаллиды, металлические сплавы и композиционные материалы.

Кроме того, метод ИПС доказал свою высокую эффективность при создании легких и высокопрочных алюминиевых композитов. ИПС смесей Al-BN позволяет получить материал с увеличением прочности до 415% при комнатной температуре и 500 °С. При этом достигается высокая плотность и однородность микроструктуры, а оптимизация режимов ИПС позволяет добиться прочности 170 МПа при 500 °С для состава Al-7 мас.% BN [158].

Также важным достоинством является короткое время выдержки при спекании: в большинстве случаев для получения компактных материалов требуемой плотности при ИПС достаточно не более 15 минут. Согласно работе Райченко и др., для получения композиционных материалов в системе Cu–50Ni с однородной микроструктурой требуется всего 45 секунд, в то время как при обычном изотермическом спекании требуется время выдержки 4 ч при температуре 1050°С [159]. Кроме того, относительно короткое время цикла, которое повышает производительность и снижает затраты на обработку, также может предотвратить возникновение вредных реакций или фазовых превращений. В этом отношении ИПС подходит для изготовления различных материалов, включая трудноспекаемые материалы, углеродсодержащие материалы (MAX-фазы и Максены (MXenes)), объемные нанокристаллические металлы, функционально градиентные материалы и изделия сложной формы, а также для быстрого соединения разнородных материалов и сохранения неравновесных состояний [160–165].

Масштабирование технологии ИПС связано с разработкой производственных установок, ориентированных на сокращение цикла, повышение воспроизводимости, однородности структуры и функциональности материалов. Кроме того, разработаны автоматические системы подачи и укладки порошков, модули предварительной и последующей обработки, числовое программное управление (ЧПУ), а также технологии формирования изделий, близких к конечной форме (near-net-shape). На сегодняшний день крупнейшими промышленными ИПС-установками являются прессы с усилием 6 и 8 МН, оснащённые конвейерными линиями и источниками тока до 150 000 А, произведённые компаниями Sinter Land Inc. (Япония) и Thermal Technology LLC (США). Эти решения демонстрируют высокий потенциал ИПС как технологии для масштабного производства функциональных и конструкционных материалов.

ИПС-технология к 2025 году превратилась из лабораторного метода в промышленный процесс с высокой степенью адаптируемости, широкой географией распространения и высоким уровнем интереса со стороны машиностроения, аэрокосмической и электронной промышленности.

В данной работе компактные материалы получали на установке искрового плазменного спекания (Spark Plasma Sintering – Labox 650, SinterLand, Япония), внешний вид которого представлен на рисунке 68. При ИПС порошковый материал помещается в матрицу, которая проводит электрический ток. Подача импульсного постоянного тока генерирует тепло в точках

контакта между частицами, вызывая локальный нагрев и размягчение. Одновременное применение механического давления способствует переупорядочению и уплотнению частиц. Синергетический эффект электрического тока и давления прессования способствует быстрому уплотнению порошка, что приводит к получению образцов высокой плотности с повышенными свойствами. Установка ИПС включает прессующую систему, генератор импульсного электрического тока, вакуумную камеру и систему водяного охлаждения. Исходные порошки или их смеси, будь то проводящие или изолирующие, перед спеканием помещаются в графитовую пресс-форму (матрицу) с защитной графитовой бумагой. Затем создаётся механическое давление, и подаётся импульсный ток, который вызывает джоулевый нагрев за счёт электрического сопротивления. В случае электропроводящих порошков нагрев происходит как внутри материала, так и через контакт с разогретой пресс-формой. Однако если исходный порошок является диэлектриком (например, оксиды, нитриды), разогрев обеспечивается за счёт теплопередачи от графитовой матрицы, через контактные поверхности и теплопроводность среды. При необходимости можно организовать разные схемы пропускания тока, например только через прессформу и пуансоны (изолировав спекаемый образец бумагой Al_2O_3) или изолировать только прессформу, т.е. пустить ток по пуансонам и образцу. Таким образом, даже в случае непроводящих материалов эффективный разогрев достигается за счёт опосредованного нагрева через элементы конструкции, проводящих ток, что позволяет достичь высоких температур в короткие сроки независимо от электропроводности исходного порошка. Кроме того, рабочая камера с водяным охлаждением позволяет эффективно снизить температуру в печи и увеличить скорость охлаждения (до 300 °C/мин). Вакуум или защитная атмосфера (например, азот или аргон) широко используются в процессе ИПС для поддержания фазовой стабильности и предотвращения окисления, особенно для металлических материалов.



Рисунок 68 – Установка искрового плазменного спекания Spark Plasma Sintering – Labox 650, рабочая камера и пирометр

Схематическое представление установки ИПС показано на рисунке 69. В данной работе для проведения ИПС порошки готовых соединений или реакционные смеси помещали в цилиндрическую графитовую прессформу (внутренний диаметр 15,4 мм, внешний диаметр 30 мм, высота 30 мм), также между образцом и прессформой помещали графитовую бумагу – толщиной 0,2 мм. Давление прессования варьировалось от 50 до 90 МПа. Через образец и прессформу импульсами прямоугольного типа (40:7 (вкл:выкл)) пропускали постоянный ток (от 500 до 2500 А). Скорость нагрева варьировалась в пределах от 50 до 600 °С/мин для осуществления стандартной схемы ИПС, температура спекания от 1600 до 2200 °С. При проведении ИПС фиксировались следующие экспериментальные параметры: температура, давление прессования, ток, напряжение, смещение нижнего электрода и его скорость смещения, значения вакуума в рабочей камере.

Температуру спекания возможно измерять с помощью термопары и пирометра. Термопара используется при низкой температуре (1000 °С и ниже), а радиационный пирометр используется при высокой температуре (1000 °С и выше). Пирометр направляли на специальное отверстие в матрице (диаметр 2 мм, глубина 4,5 мм), которое позволяло фиксировать температуру спекания как можно ближе к образцу. Основные заводские характеристики установки искрового плазменного спекания представлены в таблице 10.

Таблица 10 – Основные заводские характеристики Spark Plasma Sintering – Labox 650

Наименование параметра	Значение параметра
Давление прессования	до 60 кН
Температура спекания	до 2400 °С
Скорость нагрева	до 1000 °С/мин
Диаметр образца	до 50 мм
Генератор импульсов постоянного тока для обеспечения процесса спекания. Регулирование широтно-импульсной модуляцией (PWM)	Длительность импульса: 1...999 мс Длительность паузы: 1...99 мс
Напряжение	0–8 В
Ток	0–5000А
Вакуум	10–30 Па

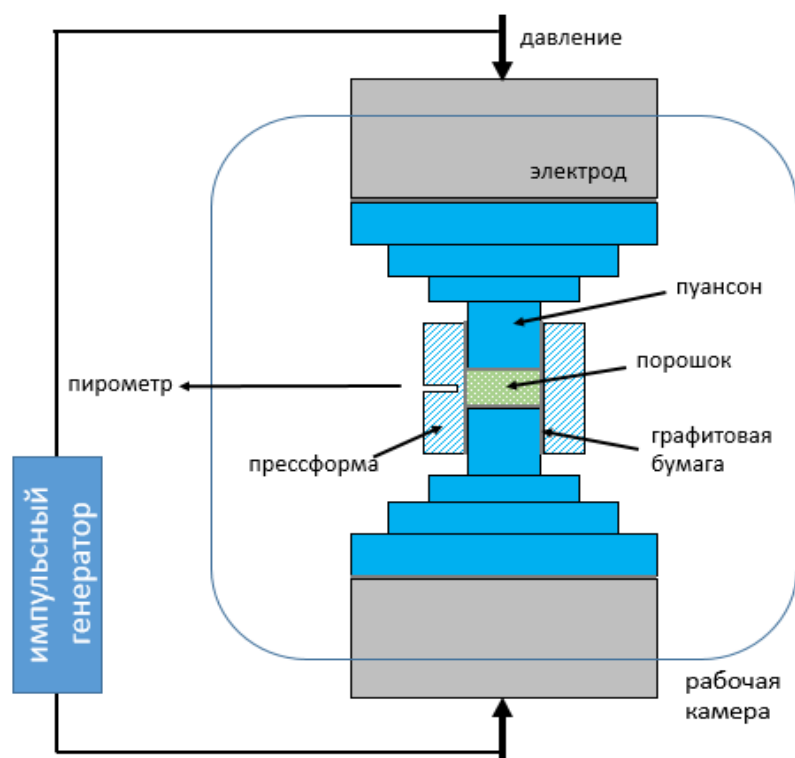


Рисунок 69 – Стандартная схема установки искрового плазменного спекания

Универсальность искрового плазменного спекания делает его ценным инструментом для обработки широкого спектра материалов, включая керамику, композитные материалы и металлы. В аэрокосмической и автомобильной промышленности ИПС используется для производства высокопроизводительных компонентов со сложной геометрией и превосходными механическими свойствами. В области аддитивного производства ИПС используется для быстрого создания

прототипов сложных деталей с заданными свойствами. Кроме того, ИПС находит применение в производстве режущих инструментов, биомедицинских имплантатов и функциональной керамики, что свидетельствует о ее универсальности и приспособляемости к различным отраслям промышленности.

5.1.2 Реакционное ИПС (РИПС)

Реакционное искровое плазменное спекание (РИПС) представляет собой перспективный метод получения функциональных и конструкционных материалов [84,86,166–171]. С фундаментальной точки зрения РИПС отличается двумя ключевыми особенностями: (i) прохождением импульсного постоянного тока (PDC) через пористую заготовку и (ii) протеканием гетерогенных химических реакций между частицами. Эти реакции сопровождаются самоподдерживающимся тепловыделением, что приводит к локальному повышению температуры и, как следствие, интенсификации процессов спекания.

Когда в ходе уплотнения происходит реакционное взаимодействие между исходными компонентами с образованием новых соединений, процесс классифицируется как РИПС. В этом контексте метод совмещает преимущества ИПС и СВС, что делает его особенно эффективным для синтеза тугоплавких или многокомпонентных материалов. С учётом применения электрического тока, СВС, и давления прессования, РИПС позволяет достичь высокой степени уплотнения при относительно низких температурах и за короткое время, что способствует получению материалов с высокой плотностью и тонкодисперсной микроструктурой. Благодаря этому РИПС и его модификации находят широкое применение в производстве современных керамик, интерметаллидов, композиционных и функциональных материалов.

Понимание механизма РИПС требует анализа стратегий, основанных на химических реакциях, в которых исходные компоненты преобразуются в новое соединение. Реакционная среда может быть твердой, жидкой, газообразной или комбинированной, при этом выбор условий существенно влияет на кинетику и термодинамику процессов, а также на структурные и фазовые характеристики конечного материала. В данном разделе диссертации рассматриваются фундаментальные основы РИПС, а именно экзотермические реакции с отрицательным изменением стандартной энтальпии (ΔH°), которые, как правило, могут протекать либо в режиме внешнего поддержания реакции (externally controlled reaction - ECR), либо в самоподдерживающемся режиме (self-sustained reaction - SSR). В первом случае на протяжении всего процесса требуется постоянный приток энергии извне, тогда как во втором — энергия необходима лишь для инициации реакции, а затем процесс поддерживается за счёт собственного тепловыделения.

Переход между этими режимами определяется граничными условиями, такими как скорость нагрева, максимальная температура и теплопотери [172]. Если тепловые потери велики или нагрев недостаточно интенсивен, SSR не инициируется. В большинстве систем требуется достижение температуры плавления одного из компонентов, чтобы инициировать самоподдерживающуюся реакцию [173]. Спекание реакционноспособных систем называют реакционным спеканием, при котором возможно осуществление как SSR так и ECR. В случае медленного нагрева и отвода тепла весь процесс может проходить при температуре печи — это так называемое реакционное спекание с помощью внешнего поддержания реакции (ECRS). Такой подход используется, например, при получении реакционно-связанных керамик, как в системах нитрид и карбид кремния, где скорости спекания и химической реакции сопоставимы и ограничены диффузией, что делает процесс длительным.

Также примером ECRS является синтез ZrB_2 по трехстадийной схеме нагрева [174]. Реакционноспособную смесь $Zr-2B$ (с адиабатической температурой горения выше 3000 К) нагревали со скоростью 1 °С/мин до 600 °С, выдерживали 4 часа, затем нагревали до 1000 °С и 1450 °С, с последующими выдержками. Финальное нагревание до 1650 °С обеспечило получение плотной керамики (95 % от теоретической плотности) с размером зерна ~0,5 мкм. Такой подход позволяет обойти самоподдерживающийся режим даже в системах с большим тепловыделением.

В случае самоподдерживающегося реакционного спекания (SSRS) локальная температура может значительно превышать температуру окружающей среды. Один из подходов включает локальную инициацию реакции, например, горячей металлической проволокой, с последующим распространением фронта реакции по объёму материала и приложением нагрузки через некоторое время. Внешний источник тепла не требуется. Такой метод широко применяется для получения металлокерамических композитов (например, $TiC-Ni$, TiB_2-Fe). Реакции синтеза карбидов и боридов происходят очень быстро (~1–10 с) с температурой до 3000 °С. Однако из-за больших тепловых потерь и ограниченного времени на массоперенос спекание через твёрдую фазу невозможно, и уплотнение достигается за счёт текучести жидких фаз (например, Ni или Fe) и перераспределения зёрен керамики.

Альтернативный способ реализации SSRS — это быстрый нагрев реакционной смеси в печи до температуры самовоспламенения с одновременным приложением давления прессования [175]. Например, в системе $Ni-Al$ температура воспламенения близка к температуре плавления Al (933 К), а итоговая температура превышает температуру плавления продукта (например, для $Ni-Al$ — 1913 К), что делает возможным эффективное спекание с участием жидкой фазы. Преимущества такого подхода — это возможность контроля спекания после завершения реакции и возможность инициировать реакцию в низкоэкзотермическим системам, таких как $Si-C$ и $B-C$, что показано в соответствующих разделах 5.3 и 5.4 данной диссертации

РИПС объединяет преимущества всех вышеописанных подходов, в этом случае нагрев осуществляется за счёт пропуска тока через реакционноспособную среду [86,152], что позволяет достичь более равномерного и быстрого прогрева по сравнению с обычными печами. Возникает вопрос — какой режим РИПС предпочтительнее: медленный (ECR) или быстрый (SSR)? При РИПС можно избежать SSR, медленно нагревая образец или выдерживая его при низкой температуре до завершения реакции, после формирования целевых фаз температура может быть повышена для завершения спекания (например, для SiC, TiC, TiB₂, B₄C и др.). В случае РИПС в режиме СВС-реакции (SSR) система быстро разогревается до температуры самовоспламенения, что приводит к мгновенному синтезу керамики и быстрому уплотнению материала при одновременном приложении давления. РИПС без инициирования реакции легче контролировать, но он длительный (часы). В случае РИПС в режиме быстрой СВС реакции сам процесс сложнее в управлении, зато позволяет получить материалы за считанные минуты, или, например уменьшить размер зерен.

Основные типы реакций и технологические параметры РИПС показаны в работе [84] и они в целом аналогичны кинетике и термодинамике для СВС, которые подробно обсуждены в разделе 1.1 данной диссертации. Для контроля микроструктуры РИПС-керамики обычно лучше избегать плавления реакционных реагентов, что можно достичь, регулируя микроструктуру исходной реакционноспособной среды методами ВЭМО / МА. Например, экспериментально было продемонстрировано, что предварительное формирование наноструктурированных реакционноспособных частиц может значительно снизить температуру инициирования реакции [176].

Другим важным параметром является адиабатическая температура горения T_{ad} [175], которая является максимальной температурой, которая может быть достигнута в рассматриваемой экзотермической системе при отсутствии потерь тепла. На первый взгляд может показаться, что высокая T_{ad} автоматически гарантирует реализацию самоподдерживающегося режима горения, однако это не совсем так. Во-первых, температура инициирования не зависит напрямую от значения T_{ad} , так как она определяется балансом между скоростью тепловыделения и теплопотерями, а не полной энтальпией реакции (ΔH^0). Следовательно, даже системы с высокой T_{ad} могут не запуститься в самоподдерживающемся режиме при неблагоприятных тепловых условиях. Значение T_{ad} само по себе не даёт однозначного ответа, будет ли реакция протекать в автономном режиме (self-sustained) в виде послойного или объемного горения. Для этого необходимо учитывать не только тепловой эффект реакции, но и скорость теплопередачи, геометрию образца, коэффициенты теплоотдачи и теплопроводности. Также, при расчёте T_{ad} для многокомпонентных и реальных систем необходимо сначала определить равновесный состав продуктов реакции с учётом возможных фазовых превращений. Только после этого можно

получить достоверное значение адиабатической температуры. При этом важно учитывать скрытую теплоту плавления, кипения, диссоциации и других конгруэнтных переходов, поскольку они существенно влияют на тепловой баланс.

В разделе 1.1.2 данной диссертации подробно была рассмотрена керамика TiC [25], а именно пути регулирования T_{ad} с помощью разбавления реакционной смеси продуктом реакции. В работе [177] с использованием ИПС был предложен более оригинальный способ при получении керамики TiB_2-B_4C-hBN , который заключался в использовании различных реакционноспособных систем. Рассмотрим следующие две реакции обменного типа:



Обе реакции являются экзотермическими, адиабатическая температура горения для реакции (5) составляет 1905 К, тогда как для реакции (6) — всего лишь 1281 К. В обоих случаях значения T_{ad} находятся ниже температур плавления всех реагентов и продуктов реакции. Механизм реакции (5) был подробно исследован Полсом и соавт. [23], которые показали, что без активации или предварительного подогрева эта реакция не способна протекать в самоподдерживающемся режиме. Температура самовоспламенения для реакции (5) составляет около 1200 °С. Можно предположить, что реакция (6), обладающая ещё более низкой T_{ad} , также недостаточно экзотермична, чтобы продолжаться за счёт твердофазной диффузии.

Кривые спекания, полученные методом РИПС при относительно низкой скорости нагрева 100 °С/мин для реакций (5) и (6), представлены на рисунке 70а,б [177]. Внезапный скачок температуры был зафиксирован примерно при 1100 °С для реакции (5) и при 1200 °С для реакции (6). При этом амплитуда температурного пика была значительно выше для реакции (5) (Рисунок 70а). Этот эффект связан именно с иницированием СВС реакции.

Следует отметить, что при равномерном нагреве образца в процессе РИПС реализуется так называемый режим объемного теплового взрыва, который отличается от послойного режима горения. В последнем реакция инициируется локально и распространяется в виде фронта горения, тогда как при объёмном горении самовозгорание происходит одновременно во всём объёме материала.

Более важно, что для сравнительно более экзотермичной системы — реакции (5) — наблюдается резкое и интенсивное уплотнение (усадка), происходящее одновременно с иницированием реакции, что приводит к значительному смещению пуансона. В противоположность этому, для системы TiC–В (реакция 6) наблюдается намного меньший

температурный пик (Рисунок 70б), что, в свою очередь, приводит к значительно более слабому уплотнению в момент инициирования реакции.

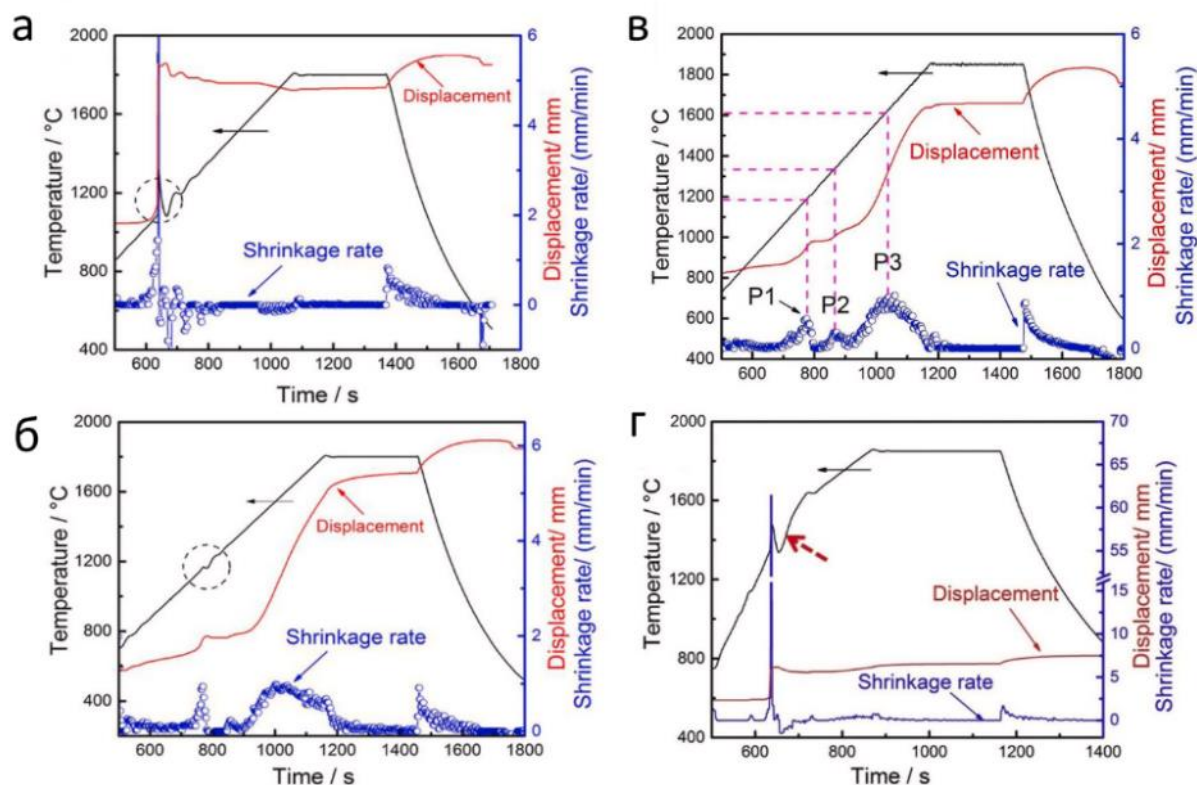
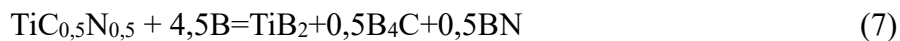


Рисунок 70 – Кривые спекания различных реакционноспособных порошковых смесей: (а) TiN+3B; (б) TiC+6B; (в) TiC_{0,5}N_{0,5}+4,5B (100°C /мин); (г) TiC_{0,5}N_{0,5}+4,5B (300°C /мин) [177].

Далее авторы предположили, что для подавления самовоспламенения следует использовать менее экзотермичные системы, то есть такие, которые обладают более низкой адиабатической температурой горения. В частности, они указали, что керамики схожего состава, такие как TiB₂-B₄C-BN, могут быть синтезированы с использованием смеси карбонитрида титана (TiC_xN_{1-x}) и бора по следующей реакции:



Данная реакция действительно характеризуется более низкой адиабатической температурой горения по сравнению с реакцией (5) [177]. Экспериментальные данные показали, что при проведении РИПС со скоростью нагрева 100 К/мин реакция (7) протекает в режиме послойного СВС, без достижения условий объёмного теплового взрыва, что подтверждается данными на рисунке 70в. Однако, как уже отмечалось ранее, адиабатическая температура горения

не является единственным фактором, определяющим режим горения. Ключевую роль играет кинетика протекающих процессов.

При медленном нагреве (100 К/мин) и достижении температур выше 1100 °С реакционная система успевает частично преобразоваться до достижения критической температуры, что существенно снижает вероятность развития теплового взрыва вследствие расходования реагентов и тепловых потерь. Напротив, при увеличении скорости нагрева до 300 К/мин в системе Ti(C,N)–В удаётся инициировать самовоспламенение с переходом в режим объёмного горения, как видно на рисунке 70г. Примечательно, что наблюдаемые в этом случае скорости уплотнения оказались промежуточными между аналогичными параметрами, зафиксированными для реакций (5) и (6).

На основе полученных данных можно сформулировать следующие важные выводы. Во-первых, хотя T_{ad} и оказывает значительное влияние на характер спекания, даже для систем с относительно низким тепловыделением возможно достижение послойного режима горения при соответствующих условиях нагрева. Во-вторых, повышение T_{ad} способствует росту локальной температуры в зоне реакции, что приводит к резкому увеличению скорости уплотнения материала. Этот эффект особенно значим при спекании ультравысокотемпературных керамик, где критически важна реализация эффективного и управляемого термохимического режима для получения плотных и прочных изделий в минимальные сроки.

Приведённые выше примеры подчёркивают важность термодинамических расчётов при анализе реакционноспособных систем. Однако их значение не следует переоценивать. Довольно часто исследователи стремятся построить механизм реакции в рассматриваемой системе, основываясь исключительно на расчётах изменения свободной энергии Гиббса для возможных химических превращений. В общем случае такой подход не является корректным. Рассмотрим в качестве примера систему Ti–C–В [178]. Для такой системы анализу подвергается набор из семи возможных химических реакций, каждая из которых теоретически может протекать при определённых условиях. Однако, как будет показано далее, одних лишь термодинамических данных недостаточно для достоверного установления пути протекания реакции — необходимо учитывать также кинетику, фазовое состояние, дисперсность исходных реагентов и локальные условия взаимодействия между ними.



Свободная энергия Гиббса для каждой из рассматриваемых реакций была рассчитана как функция температуры (Рисунок 71). Во-первых, как уже отмечалось, такие термодинамические расчёты должны обязательно учитывать возможные фазовые превращения — включая кристаллизацию (в случае аморфных реагентов), плавление, диссоциацию и испарение компонентов. Пренебрежение этими процессами может привести к искажённым выводам о термодинамической устойчивости продуктов. Во-вторых, в общем случае недопустимо делать выводы о механизме химической реакции, опираясь исключительно на расчёты изменения свободной энергии Гиббса. Например, минимальное значение ΔG (Рисунок 71) указывает на то, что TiB_2 является равновесным продуктом. Но означает ли это, что реакция $\text{Ti} + 2\text{B} \rightarrow \text{TiB}_2$ может протекать в самоподдерживающемся режиме? Совсем не обязательно. Предположим, что в системе использован порошок углерода со средним размером частиц около 500 мкм и аморфный бор с размером 500 нм — в этом случае можно ожидать, что реакция

(10) действительно будет протекать с высокой скоростью. Однако в противоположной ситуации — при наличии крупных частиц бора и высокодисперсного технического углерода — доминирующим путём может стать взаимодействие титана с углеродом (реакция (11)). Таким образом, в зависимости от конкретной морфологии компонентов может радикально меняться преобладающее направление химического взаимодействия. Следовательно, именно кинетические факторы — такие как размер частиц, площадь контакта между реагентами, диффузионные ограничения и распределение фаз — играют ключевую роль в формировании механизма горения и направлении синтеза. Термодинамика даёт представление о возможных продуктах, но не определяет, какие из них действительно образуются в конкретных условиях.

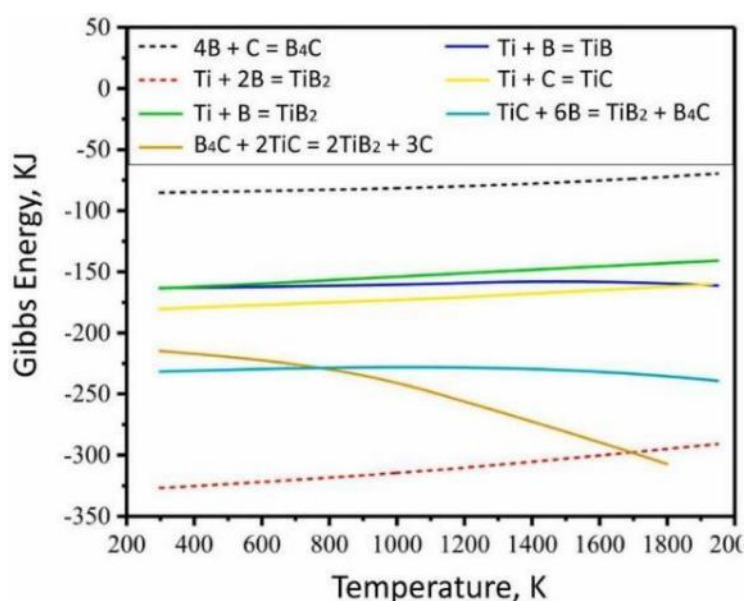


Рисунок 71 – Кривые свободной энергии Гиббса для различных реакций в зависимости от температуры [178]

Третьим важным аспектом является необходимость введения понятия локального термодинамического равновесия. С одной стороны, соотношение между реагентами позволяет рассчитать макроскопическое (глобальное) термодинамическое равновесие системы. Однако, с другой стороны, в гетерогенных порошковых средах реакция происходит лишь в ограниченном числе контактных точек между частицами, каждая из которых характеризуется своей собственной контактной площадью взаимодействия между реагентами. Например, если площадь контакта между Ti и C значительно превышает аналогичный параметр для Ti и B, как это может быть в случае, когда высокодисперсный углерод равномерно покрывает поверхность частиц титана, а частицы бора крупные и «малоcontactные», то именно Ti–C реакция будет доминировать. В этом случае локальное термодинамическое равновесие в реакционной ячейке формируется с учётом микроструктурных особенностей системы.

Четвёртый аспект заключается в том, что все рассмотренные реакции являются экзотермическими. Это означает, что в процессе взаимодействия выделяется дополнительное тепло, способное локально повышать температуру в реакционных зонах, даже если температура поверхности образца остаётся практически неизменной. Как уже обсуждалось ранее, это не обязательно свидетельствует о протекании самоподдерживающейся реакции — характер режима определяется балансом между теплотерями и тепловыделением. Таким образом, для полноценного анализа необходимо учитывать не только термодинамические, но и кинетические, геометрические и тепловые параметры системы, включая распределение реагентов, характер контактов между частицами и локальные особенности теплообмена.

Следующим важным аспектом является исследование кинетики реакции и уплотнения. При анализе кинетики реакций в условиях РИПС необходимо учитывать возможные фазовые превращения, происходящие на стадии предварительного нагрева. Например, при скорости нагрева 50 K/мин для достижения температуры 1500 K потребуется примерно 25 минут, а для 2000 K — около 35 минут. В последнем случае, поскольку система дольше находится при повышенных температурах, к моменту достижения максимальной температуры (например, 3000 K) степень превращения может оказаться выше, чем в первом случае. Более того, превращение может быть настолько значительным, что реакция в течение изотермического выдерживания при максимальной температуре уже не будет вносить значительного вклада в общий выход продукта.

Таким образом, сравнивать степени превращения при различных температурных режимах не всегда корректно. В идеале систему следует нагревать до нужной температуры с «бесконечно высокой» скоростью и затем выдерживать при этой температуре различное время, фиксируя степень превращения. Однако для сильно экзотермических систем это трудно реализуемо, поскольку увеличение скорости нагрева может привести к самовозгоранию и, как следствие, к

резкому ускорению реакции, затрудняющему измерения. Преодолеть эту проблему позволяет разбавления реакционных систем продуктами реакции, в частности это продемонстрировано при использовании дифференциального термического анализа [23,177–180].

В общем случае хорошо известно, что любая химическая реакция начинается даже при комнатной температуре, и только время и чувствительность используемого метода диагностики определяют наблюдаемую степень превращения [181]. В этой связи неправильно утверждать, что реакция начинается при той температуре, при которой впервые фиксируются признаки образования продукта, например, появление пиков новой фазы на рентгенограмме. Корректно говорить лишь о том, что SSR был инициирован при определённой температуре инициирования, которая, однако, не является характеристикой самой системы, а зависит от граничных условий эксперимента.

Кривые спекания порошковой смеси Ti–C–B (Рисунок 72) следует интерпретировать с учётом вышеописанных особенностей РИПС [178]. Изотермические участки (1–4) были выбраны с учётом стадий теплового расширения (1) и химической реакции (2, 3). Использованный температурно-временной режим позволил уплотнить материал без фазы самовозгорания и при температурах ниже температур плавления всех реагентов и продуктов. При этом уплотнение с измеримыми скоростями наблюдается преимущественно на стадиях предварительного нагрева, тогда как изотермические участки характеризуются значительно меньшими скоростями уплотнения — это типичная особенность метода ИПС.

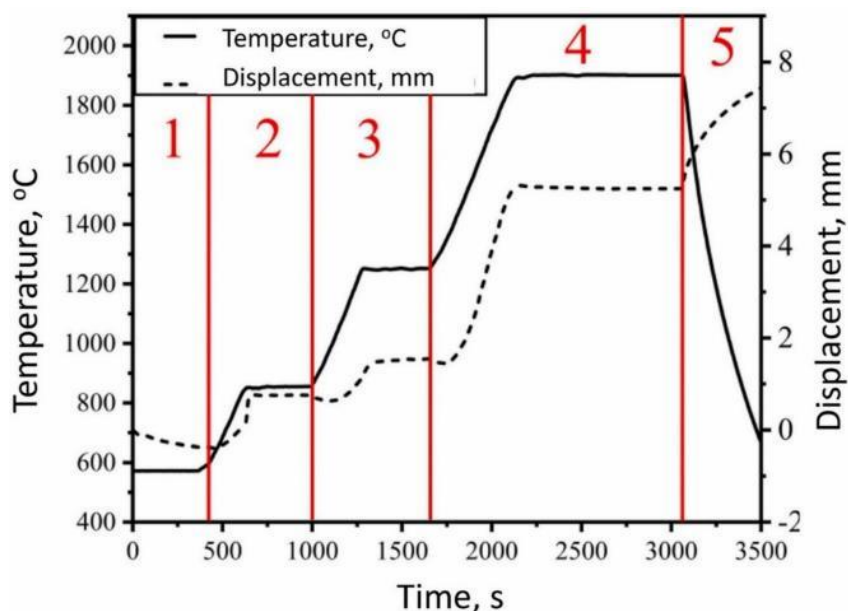


Рисунок 72 – Температура спекания и перемещение пуансона исходных порошков во время спекания [178]

Для интерпретации полученных результатов рассмотрим широко используемое феноменологическое уравнение спекания:

$$\chi = kt^n, \quad (15)$$

где k — линейный коэффициент;

n — кинетический показатель спекания (time exponent) в уравнении, который характеризует зависимость плотности от времени.

В работе [182] показано, что это уравнение хорошо описывает процесс спекания вплоть до высоких степеней относительной плотности χ (0,9 – 0,95). Параметры k и n уравнения могут быть рассчитаны как параметры линейного уравнения для данных спекания, представленных в логарифмических координатах.

Коэффициент k , в свою очередь, обычно выражается через температурную зависимость:

$$k = k_0 e^{-Q/RT}, \quad (16)$$

где k_0 — предэкспоненциальный множитель;

Q — эффективная энергия активации процесса спекания;

R — универсальная газовая постоянная;

T — абсолютная температура.

Как показано в работе [183], скорость уплотнения ($d\chi/dt$) пропорциональна скорости нагрева ($\beta = dT/dt$):

$$\frac{d\chi}{dt} = \beta \chi \frac{d\chi}{dT} = \beta \chi \left(\frac{n}{(T-T_0)} + \frac{Q}{RT^2} \right) \quad (17)$$

Таким образом, при высоких скоростях нагрева, характерных для ИПС, которые могут достигать 50–400 К/мин, обеспечиваются высокие скорости спекания уже на стадии предварительного нагрева. В отличие от этого, традиционное твёрдофазное спекание (SSS), проводимое в изотермических условиях (например, при спекании тугоплавких керамик, таких как TiB_2 – B_4C), характеризуется значительно более низкими скоростями уплотнения, как видно на рисунке 72. Это подчёркивает преимущество ИПС для быстрого и эффективного получения плотных материалов.

Следующий важный аспект — это оптимальное сочетание предварительного смешивания реагентов и последующего спекания. Во-первых, смешивание является ключевым этапом,

который позволяет управлять реакционной способностью системы, включая, в частности, температуру инициирования реакции. Во-вторых, реакция между компонентами может частично или полностью протекать уже на стадии смешивания, особенно если используется метод ВЭМО [3]. Таким образом, режим смешивания и механической обработки реакционноспособных порошков становится важным параметром, влияющим на поведение системы в условиях искрового плазменного спекания.

Одним из предельных случаев является смешивание порошков с целью создания максимально возможной площади контакта между реагентами, но без протекания химического взаимодействия (то есть при нулевой степени превращения, $\eta = 0$). На рисунке 73 представлены шлифы смеси порошков Ni–Al до и после кратковременной обработки методом ВЭМО. Как видно, механическое воздействие приводит не только к значительному измельчению компонентов, но и к существенному увеличению площади контакта между реагирующими фазами, что подтверждается результатами, приведёнными в работах [75,105].

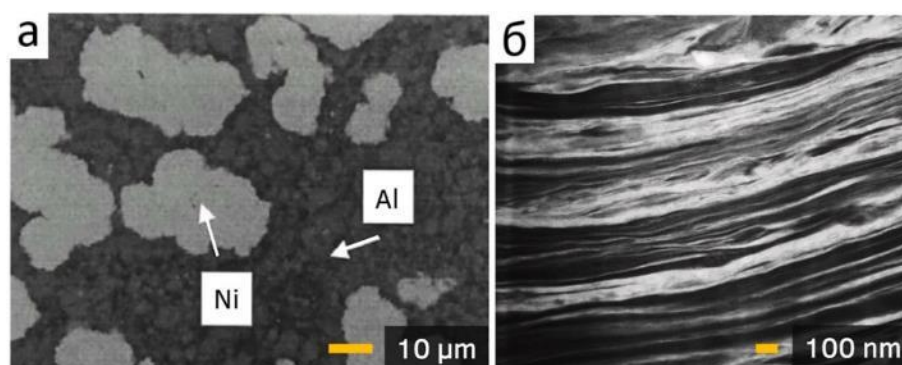


Рисунок 73 – Микроструктура смеси Ni-Al: (а) до ВЭМО, (б) после ВЭМО [75,105]

Этот подход позволяет более точно контролировать параметры синтеза, обеспечивая условия для контроля СВС или её подавления в зависимости от задач. Таким образом, предварительная механическая обработка играет решающую роль в проектировании реакционно-спекаемых систем, обеспечивая как контроль над реакционной способностью смеси, так и над последующими процессами уплотнения.

Такие порошковые смеси (Рисунок 73), как правило, имеют меньшую температуру инициирования во время РИПС, соответствующей текущим условиям теплоотвода. Противоположным предельным случаем является полное протекание реакции ($\eta = 1$) между реагентами уже на стадии механической обработки (ВЭМО / МЛ / МХС), после чего осуществляется традиционное спекание продуктов реакции методом ИПС. Между этими крайностями возможен и промежуточный вариант, при котором желаемая степень превращения ($0 < \eta < 1$) достигается в процессе смешивания.

Например, было показано, что ВЭМО смеси Ni и Al при соотношении шаров к порошку 5:1, скорости вращения 625 об/мин и времени обработки 17 минут приводит к снижению температуры инициирования реакции системы до 250 °С [75,105]. Если измельчение продолжается дольше этого критического времени, происходит образование интерметаллической фазы Ni–Al непосредственно в барабане мельницы.

Однако в более поздних исследованиях была предложена двухстадийная стратегия смешивания, позволившая подготовить смесь Ni/Al–CNT с частично прореагировавшими компонентами, без самовозгорания и разрушения нанотрубок (Рисунок 74) [184]. В этой методике используется сначала классическое перемешивание, а затем режим НЭМО при скорости 75 об/мин. Такой подход обеспечивает равномерное распределение углеродных нанотрубок и предотвращает их разрушение.

Эти примеры наглядно демонстрируют, что стадия механического смешивания — это эффективный инструмент для тонкой настройки реакционно-спекаемой системы, позволяющий регулировать как степень предварительной химической активности, так и микроструктурные характеристики, критически важные для последующего РИПС.

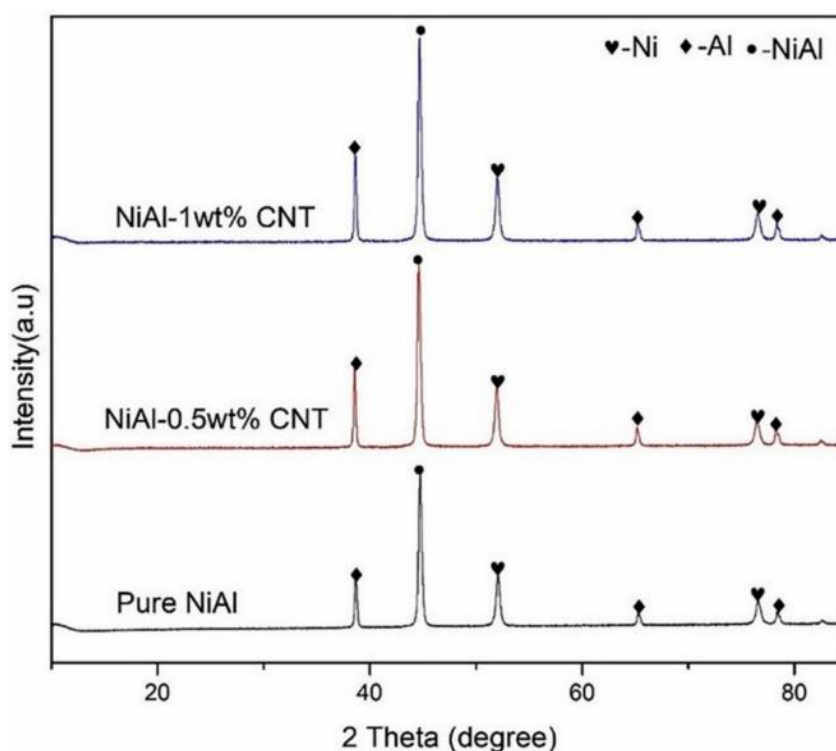


Рисунок 74 – Рентгенограммы образцов Ni–Al, Ni–Al-0,5 мас.% УНТ и Ni–Al-1 мас.% УНТ после двухэтапного смешивания [184]

В работе [185] был проведён сравнительный анализ ИПС и РИПС при получении тугоплавких керамик ZrB_2 и TaB_2 . Важно отметить, что для ИПС использовали боридные СВС-

порошки ZrB_2 и TaB_2 , полученные из реакционных смесей металлов и бора. Те же самые реакционные смеси были использованы при РИПС. Во всех опытах электрический ток увеличивали линейно до 1300 А за 10 минут, достигая температуры порядка 1900 °С, с последующей выдержкой в течение 20 минут. Оценочная скорость нагрева составляла ~180 °С/мин. Давление прессования в диапазоне 20–60 МПа прикладывалось с самого начала каждого опыта. Для керамики ZrB_2 одинаковая степень уплотнения (~96%) была достигнута как в режиме ИПС, так и РИПС, однако размер зёрен в керамике РИПС был несколько больше (50 мкм против 20 мкм). Хотя температурно-временные профили не приводятся, это может свидетельствовать о более высокой локальной температуре в образце при РИПС, по сравнению с ИПС. В случае спекания TaB_2 , РИПС обеспечил более высокую плотность при сопоставимом размере зёрен. При этом было установлено, что реакция между Ta и В инициировалась при температуре около 800 °С, что указывает на реализацию режима объёмного горения. Этот пример наглядно демонстрирует преимущества РИПС для спекания тугоплавких соединений, таких как бориды переходных металлов (например, TaB_2 , $T_{пл} \sim 3000$ °С). Дополнительное тепловыделение в результате экзотермической реакции повышает локальную температуру, ускоряя массоперенос и процесс уплотнения.

В более поздней работе [186] аналогичный подход был применён для синтеза высокоэнтропийных боридов (ВЭБ) состава $(HfMoZrNbTi)B_2$. В исследовании использовались коммерческие порошки металлов (Hf, Ta, Nb < 44 мкм и Mo, Ti < 149 мкм) и аморфного бора. Смеси компонентов перемешивались в пластиковом контейнере в течение 20 минут на установке SPEX 8000. Полученная реакционная смесь подвергалась СВС в атмосфере аргона. Синтезированный ВЭБ-порошок измельчали в течение 60 минут до получения частиц размером ~3 мкм, далее проводили ИПС при 1950 °С со скоростью нагрева 200 К/мин, давления прессования 20 МПа и выдержкой 20 мин. В другой серии экспериментов ту же реакционную смесь подвергали РИПС при различных скоростях нагрева (100 и 200 К/мин). Результаты этих экспериментов позволяют детально проанализировать особенности РИПС, включая температурно-временные профили, перемещение пуансона и выделение газов (Рисунок 75). Данные подтверждают, что режим РИПС существенно влияет на кинетику реакции, структуру и плотность конечного материала, при этом быстрая локальная реакция способствует интенсификации спекания.

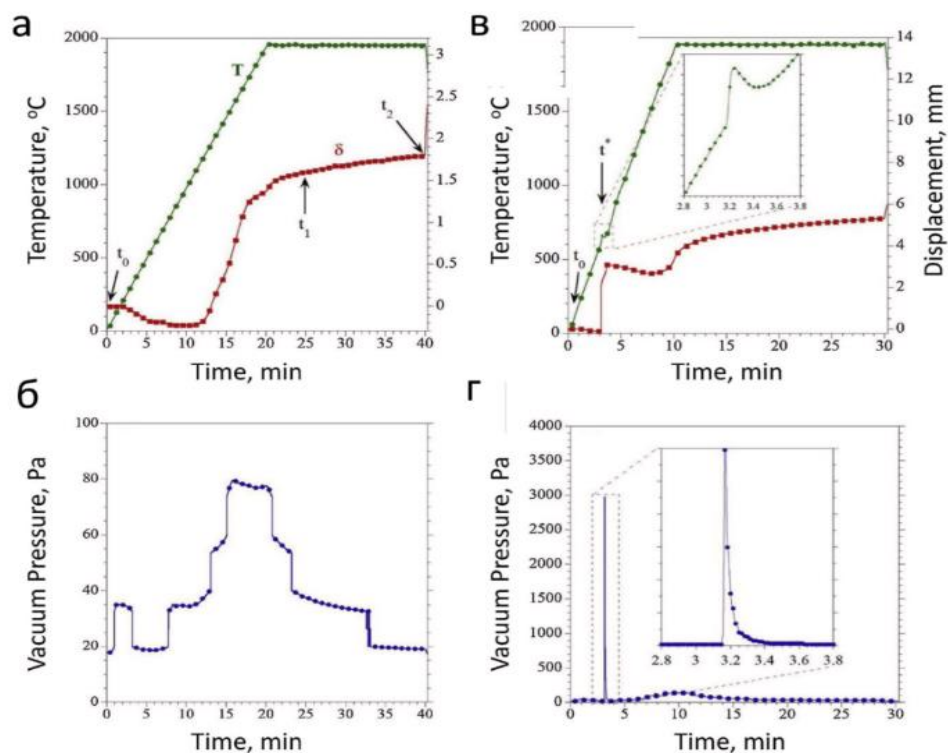


Рисунок 75 – Зависимости температуры, значения вакуума и смещения образца при РИПС: (а,б) 100 К/мин и (в,г) 200 К/мин [186]

Можно заметить, что при низкой скорости нагрева при РИПС — 100 К/мин (Рисунок 75а,б), начало смещения пуансона фиксируется при температуре около 1200 °С. Затем смещение увеличивается почти с постоянной скоростью после чего постепенно уменьшается к концу процесса. Плотность полученного материала составила 8,07 г/см³, что соответствует относительной плотности около 93%. Как и в других случаях, наиболее интенсивное уплотнение происходит на стадии предварительного нагрева, тогда как во время выдержки при максимальной температуре уплотнение минимально. Также важно, что максимальное выделение газов из среды наблюдается при температуре около 1600 °С, что существенно ниже максимальной температуры спекания (2000 °С).

При более высокой скорости нагрева — 200 К/мин (Рисунок 75в,г) резкое смещение образца происходит уже при температуре немного выше 600 °С. На вставке к рисунку 75в виден локальный температурный скачок, отклоняющийся от заданного температурного профиля. Кроме того, за короткое время давление газа в камере резко увеличивается до ~3000 Па (Рисунок 75г). На основании этих данных авторы делают вывод о начале экзотермической реакции между металлами и бором и формировании ВЭБ. Однако, опираясь на опыт работы с подобными системами, предположение о запуске реакции металл–бор при 600 °С вызывает сомнения, особенно учитывая крупный размер металлических частиц и относительно мягкий режим смешивания. Причиной может быть неравномерность температурного поля в образце,

нагреваемом импульсным электрическим током. При этом локальные перегревы в межчастичных контактах могут инициировать химическую реакцию, как недавно было продемонстрировано в модельных экспериментах [187]. Смесь сферических частиц Ti и Cu (диаметром 200–300 мкм) была размещена в прямоугольную 2D-матрицу, накрыта кварцевым стеклом и нагрета коротким токовым импульсом (500 мс) в вакууме. Процесс фиксировали высокоскоростной видеокамерой (Рисунок 76). Ожидалось, что ток равномерно пройдет по всему объему, но в начальный момент нагрева (0–40 мс) засветились отдельные частицы, указывая на локальный перегрев. Затем (40–100 мс) частицы плавились и объединялись, образуя нерегулярные структуры. В момент их слияния происходила вспышка — результат экзотермической реакции Ti–Cu. Позднее (140 мс) происходило равномерное свечение всей структуры. После охлаждения на образцах были зафиксированы следы локального спекания. Эти результаты позволяют сделать вывод: во время ИПС возможно образование микроскопических горячих точек, которые служат триггерами СВС реакции, даже при относительно низкой средней температуре образца и прессформы.

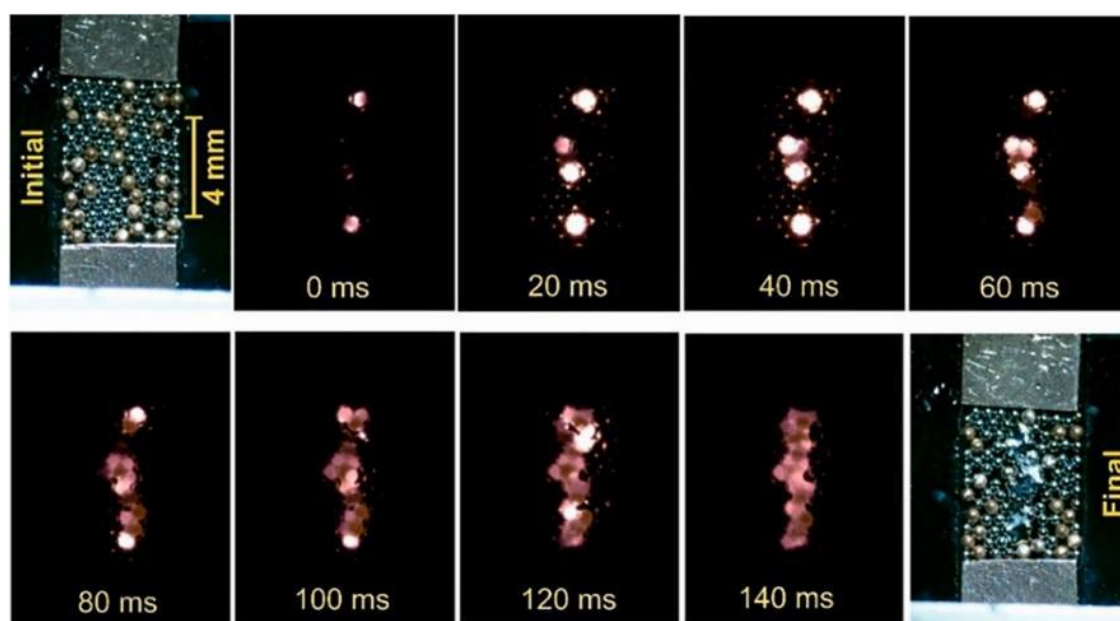


Рисунок 76 – Кадры процесса, инициированного одиночным импульсом сильного тока продолжительностью 500 мс в порошковых смесях сферических частиц Ti (меньшего размера) и Cu (большого размера). Скорость получения изображения 1000 кадров в секунду [187]

Металлические частицы (особенно порошка титана) содержат значительное количество адсорбированных газов [188]. При повышении температуры происходит десорбция, что оказывает влияние на процесс спекания. Существует несколько подходов к снижению влияния дегазации на реакцию и уплотнение [175]:

- Проведение предварительной термообработки смеси в вакууме при оптимальной температуре для «очистки» ее от адсорбированных примесей.

- Использование ступенчатого температурно-временного профиля во время спекания, включающего низкотемпературную стадию дегазации, в сочетании с программой поэтапного давления, когда максимальное давление прикладывается с оптимальной задержкой после инициации реакции.

- Применение «чистых» прекурсоров, содержащих минимальное количество адсорбированных газов — например, вместо использования элементов (например, металлов) использование соединений, полученных при высоких температурах.

Таким образом, понимание и управление процессами газовыделения в условиях быстрого нагрева неоднородной пористой среды — один из ключевых факторов успешного проведения РИПС.

В таблице 11 представлены некоторые керамические материалы, получаемые с использованием реакционных порошковых смесей: сверхвысокотемпературные керамические материалы [23,177,184,189–191]; высокоэнтропийные керамики (ВЭ-керамика) [185,192,193]; термоэлектрические материалы (ТЭМ) [194–198]. Во всех случаях авторы сообщают об исключительно высоких свойствах полученных материалов. Однако важно оценить эти результаты с точки зрения вышеуказанных фундаментальных концепций, которые обеспечивают контролируемость процесса одновременного синтеза/спекания.

Таблица 11 – Применение РИПС для получение керамических материалов

Реакционная система	Параметры РИПС	Тип реакции при РИПС	керамика после РИПС	Относительная плотность, %	Литература
TiC_xN_y-zB	Скорость нагрева 100 К/мин; Ступенчатый нагрев и давление прессования; $T_{max} = 1400-2150$ К.	Медленная реакция	TiB_2-B_4C	97,1-97,6	[177]
$4B-C$ $B-Ti$	Скорость нагрева 100 К/мин; Ступенчатый нагрев; Давление прессования 50 МПа; $T_{max} = 2100-2300$ К.	Медленная реакция	TiB_2+B_4C	99,4	[178]
$Zr-2.1B$ $Ta-2B$	Давление прессования 20–60 МПа; $T_{max} = 2100$ К.	Не указано	ZrB_2 TaB_2	95,6 94,6	[185]
$ZrB_2-ZrN-3B$	Скорость нагрева 100 К/ мин; Ступенчатый нагрев и давление прессования; $T_{max} = 2300$ К.	Не указано	ZrB_2+hBN	99-100	[199]
$Hf-Mo-Ta-Nb-Ti-xB$	Скорость нагрева 100 К/мин; Скорость нагрева 200 К/мин; $T_{max} = 2250$ К.	Медленная реакция; СВС	$(Hf_{0,2}Mo_{0,2}Ta_{0,2}Nb_{0,2}Ti_{0,2})B_2$	92,5	[186]
$HfO_2-TiO_2-Nb_2O_5-Ta_2O_5-WO_3-xC$	Ступенчатый нагрев и давление прессования; $T_{max} = 2300$ К.	Не указано	$(Ti_{0,2}Hf_{0,2}Nb_{0,2}Ta_{0,2}W_{0,2})C$	Не указано	[192]
$Ti-Ta-Cr-Mo-W-xB$ $Ti-Zr-Hf-Mo-W-xB$ $Zr-Hf-Nb-Ta-W-xB$	Скорость нагрева 30 и 50 К/мин; Ступенчатый нагрев и давление прессования; $T_{max} = 2300$ К.	Не указано	$(Ti_{0,2}Ta_{0,2}Cr_{0,2}Mo_{0,2}W_{0,2})B$ $(Ti_{0,2}Zr_{0,2}Hf_{0,2}Mo_{0,2}W_{0,2})B$ $(Ti_{0,2}Zr_{0,2}Hf_{0,2}Mo_{0,2}W_{0,2})B$ $(Zr_{0,2}Hf_{0,2}Nb_{0,2}Ta_{0,2}W_{0,2})B$	95,5 97,5 98,1	[193]
$V-Nb-Cr-Mo-Ta-xB$ $V-Nb-Cr-Mo-W-xB$ $V-Nb-Cr-W-Ta-xB$	Ступенчатый нагрев; Постоянное давление прессования; $T_{max} = 2300$ К.	Не указано	$V_{0,2}Nb_{0,2}Cr_{0,2}Mo_{0,2}W_{0,2})B$ $(V_{0,2}Nb_{0,2}Cr_{0,2}Ta_{0,2}W_{0,2})B$	98,2-99,4	[200]
$Fe-Al-V$	Ступенчатые профили давления прессования; Скорость нагрева 50 К/мин; $T_{max} = 873-1473$ К.	Медленная реакция	Fe_2VAl	98%	[195]
$MgO-TiO_2-TiN$	$T_{max} = 973$ К.	Не указано	$MgTi_2O_5-TiN$	Не указано	[190]
$Bi-Cu-Bi_2O_3-Se$	$T_{max} = 903-973$ К.	Не указано	$BiCuSeO$	94	[194]
$Cr-Si$	Постепенный предварительный нагрев; Скорость нагрева 100 К/мин.	Не указано	$CrSi_2$	Не указано	[196]

При анализе таблицы 11, можно сделать несколько важных выводов. Во-первых видно что для реализации РИПС использовался широкий спектр реакционных систем, таких как синтез из элементов (сверхвысокотемпературная керамика [178,184]; ВЭ-керамика [185,193,200]; ТЭМ

[195,196]); реакции обменного типа (сверхвысокотемпературная керамика [177,199]; ТЭМ [190,194]); восстановительные реакции [187,201–204]. Во-вторых, в представленных работах применяли ступенчатые режимы нагрева и давления прессования, главным образом для оптимизации стадии дегазации. Это особенно важно при синтезе с участием бора и титана [177,178,199,200] или при образовании газофазных продуктов [192]. В-третьих, во всех случаях были достигнуты высокие плотности конечных материалов. В-четвертых, скорость нагрева в большинстве случаев не превышала 100 К/мин, что говорит о выборе медленного режима РИПС. т.е. без очевидного инициирования реакции. Важно отметить, что во многих публикациях авторы не уделяли должного внимания природе химических взаимодействий — они просто спекали материалы и анализировали их свойства. Лишь немногие исследования учитывали такие фундаментальные параметры, как температура инициирования реакции и адиабатическая температура горения. Ещё меньше работ посвящены кинетике и механизмам реакций.

Возвращаясь к классической модельной СВС-системе Ni–Al, которая рассмотрена в разделах 1.1.2 и 2.1 данной диссертации, важно сравнить влияние режимов ИПС на получаемую структуру и механические свойства. На рисунке 77а,б представлены микроструктуры образцов NiAl, спечённых методами ИПС и РИПС при одинаковой скорости нагрева 100 К/мин. Образец, полученный по схеме РИПС из частиц Ni/Al, демонстрирует более плотную микроструктуру (относительная плотность 96 %), чем образец, изготовленный из СВС-порошка NiAl в режиме ИПС (90 %) [169]. Это обусловлено двумя ключевыми преимуществами РИПС. Во-первых, экзотермическая реакция синтеза обеспечивает дополнительное локальное тепло, способствующее интенсификации спекания. Во-вторых, благодаря началу спекания при температуре до старта реакции, в процессе участвует пластичный алюминий. В случае ИПС тугоплавкого NiAl на этом этапе практически не происходит.

На рисунке 77в,г показаны микроструктуры образцов, полученных методом РИПС при низкой (5 К/мин) и высокой (1000 К/мин) скорости нагрева. Визуально относительная пористость в обоих случаях одинакова, как и при измерении гидростатическим взвешиванием, и составляет 3–5 %. Однако энергозатраты сильно различаются: при низкой скорости нагрева длительность процесса увеличивается в 55 раз, а энергопотребление — примерно в 40 раз по сравнению с режимом, при котором скорость нагрева 1000 К/мин. Таким образом, режим РИПС 1000 К/мин оказывается гораздо более энергоэффективным при сохранении качества спекания.

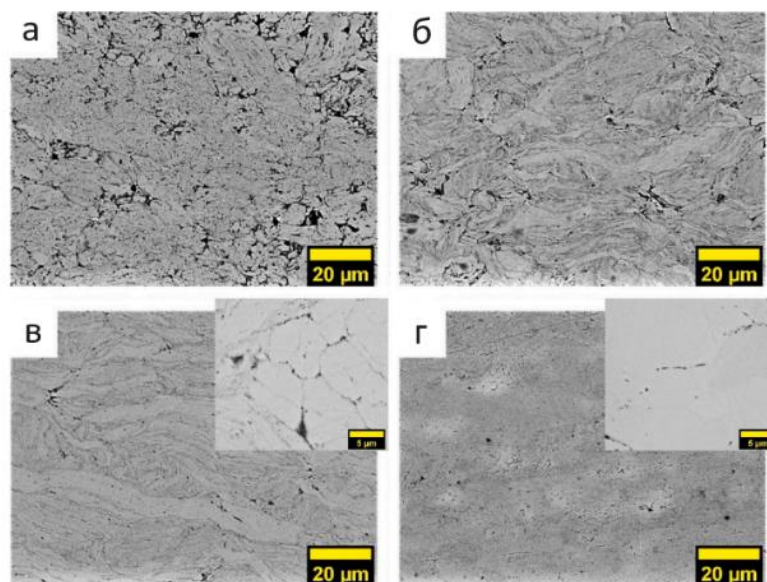


Рисунок 77 – Микроструктура спеченных образцов NiAl: а) ИПС СВС-порошка NiAl при скорости нагрева 100 К/мин; б) РИПС Ni/Al при 100 К/мин ; в) РИПС Ni/Al при 5 К/мин; г) РИПС Ni/Al при 1000 К/мин [169]

Механические свойства образцов представлены в таблице 12. При одинаковой скорости нагрева (100 К/мин) образец, полученный методом РИПС, обладает твёрдостью 5,8 ГПа и модулем упругости 155 ГПа, тогда как для ИПС эти показатели составляют 3,6 ГПа и 144 ГПа соответственно. Таким образом, твёрдость возрастает более чем в 1,6 раза. Согласно литературным данным, твёрдость зависит от относительной плотности и размера зёрен (по соотношению Холла–Петча) [205,206].

Таблица 12 – Свойства спеченных образцов NiAl после различных методов спекания и скоростях нагрева.

Метод спекания	Скорость нагрева, К/мин	Твердость, ГПа	Модуль упругости, ГПа	Относительная плотность, %
РИПС	5	$6,1 \pm 0,4$	190 ± 6	96
РИПС	100	$5,8 \pm 0,1$	155 ± 4	97
ИПС	100	$3,6 \pm 0,3$	144 ± 7	90
РИПС	200	$5,4 \pm 0,3$	166 ± 11	95
ИПС	200	$3,3 \pm 0,3$	128 ± 8	88
РИПС	400	$3,3 \pm 0,5$	138 ± 14	89
РИПС	1000	$4,2 \pm 0,4$	154 ± 9	97

Наибольшие значения твёрдости ($6,1 \pm 0,4$ ГПа) и модуля упругости (190 ± 6 ГПа) демонстрирует образец, полученный методом РИПС при минимальной скорости нагрева 5 К/мин. Вероятной причиной служит длительное воздействие высокой температуры и давления, способствующее образованию высокодисперсной упрочняющей фазы Al_2O_3 за счёт реакции адсорбированного кислорода с алюминием. Это подтверждается результатами химического анализа и ЭДС-картирования: содержание кислорода в образце РИПС (5 К/мин) на 20 % выше, чем в образце РИПС (1000 К/мин).

Таким образом, при низкой скорости нагрева РИПС формируется композиционный материал, упрочнённый *in situ* частицами Al_2O_3 . С учётом вероятности окисления спекаемого материала, режим РИПС (1000 К/мин) может быть рекомендован для систем, склонных к окислению, особенно при необходимости сохранения пластичности материала.

5.2 Наноструктурированная SiC керамика: ИПС порошков полученных разными СВС способами

Спекание карбида кремния (SiC) представляет собой серьёзную технологическую задачу, обусловленную высокой ковалентностью химических связей и крайне низким коэффициентом самодиффузии [207,208]. Традиционные методы твёрдофазного спекания с использованием добавок, таких как В, С, B_4C или Al_3BC_3 , позволяют получить плотную керамику SiC, однако требуют температур выше $2050^\circ C$ [209–213]. Существенным недостатком твёрдофазно спечённого карбида кремния (SSiC) является его сравнительно низкая трещиностойкость ($K_{IC} \sim 2,0 - 4,0 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$). Это существенно ограничивает возможности применения данного материала в качестве конструкционного, особенно в ответственных узлах, где присутствие дефектов или концентраторов напряжений может приводить к хрупкому разрушению [212,214,215]

Альтернативный подход — спекание в жидкой фазе (LPS-SiC) — позволяет достигать полной плотности при более низких температурах ($\leq 2000^\circ C$) за счёт образования жидкофазных промежуточных продуктов между частицами SiC. В качестве спекающих добавок используются оксид алюминия [212,216–218], нитрид алюминия [219–221] и оксиды редкоземельных элементов (RE_2O_3) [222–224], которые вступают в реакцию с естественным слоем SiO_2 на поверхности SiC и образуют жидкие фазы типа оксикарбидов или оксикарбонитридов [225–229]. После завершения спекания эти фазы сохраняются в виде межзеренных плёнок (*intergranular film*) толщиной 0,5–2 нм, либо в виде остатков в тройных стыках [229]. Структура границ зёрен в значительной степени зависит от состава добавок и условий термообработки. Например, небольшие изменения в составе Al_2O_3 – Y_2O_3 – CaO приводят к формированию либо аморфных, либо кристаллических межзеренных границ [225,230].

Несмотря на это, LPS-SiC также имеет свои ограничения, при комнатной температуре такие материалы демонстрируют высокую прочность на изгиб (более 700 МПа) [218,226,231], однако при нагреве до высоких температур наблюдается снижение прочности, обусловленное размягчением фаз на межзеренных границах [218]. В противоположность этому, SSiC демонстрирует высокую стабильность вплоть до 1370 °C, сохраняя практически 100% прочности [232,233].

На фоне ограничений, присущих традиционным SiC-керамикам, особый интерес в последние годы вызывает разработка плотной наноструктурированной керамики на основе SiC. Снижение размера зерен до наномасштаба позволяет существенно улучшить механические, термические и функциональные характеристики материала [234–236]. Кроме того, наноструктурированный SiC демонстрирует уникальные свойства, включая сверхпластичность при высоких температурах [237]. Однако достижение высокой плотности при сохранении наноструктуры остается сложной задачей, поскольку при традиционных температурах спекания (>1700 °C) неизбежно активизируется рост зерна. Это требует применения специальных подходов, включая добавление активирующих агентов [235,238,239] или использование высоких давлений.

Для получения плотной керамики из нанопорошков SiC широко исследуются различные методы, такие как вакуумное спекание [240,241], горячее прессование [241–243] и искровое плазменное спекание (ИПС, SPS) [244,245]. Наибольший интерес представляет именно метод ИПС, поскольку он сочетает воздействие импульсного тока и давления, обеспечивая эффективную передачу энергии к частицам. Это позволяет достичь высокой плотности за короткое время и при пониженных температурах, ограничивая рост зерен и сохраняя наноструктуру. Ключевым фактором эффективности ИПС является точная настройка температурно-временного профиля спекания, необходимая для подавления рекристаллизации и коалесценции [246].

Пример практической реализации приведён в работе [247], где были исследованы два типа порошков: нанопорошок SiC и порошок, полученный путем 12-часовой механической обработки смеси кремния и углерода. Образцы подвергали ИПС в диапазоне температур от 1000 до 1900 °C при давлении 40 МПа и выдержке 10 минут. Почти полная плотность была достигнута при температуре выше 1700 °C без добавок (Рисунок 78), при этом микроструктура сохраняла наноразмерный характер, что подчёркивает потенциал ИПС в производстве плотной нанокерамики без значительного роста зерен. Таким образом, переход от традиционных методов спекания к использованию ИПС для уплотнения наноструктурированных порошков SiC открывает новые возможности получения высокоплотной, беспористой и жаростойкой керамики с сохранением наноструктуры. Это достигается без необходимости введения значительного количества легирующих добавок или использования экстремальных условий, что делает ИПС

перспективным методом для промышленного производства нанокерамических изделий с заданными свойствами.

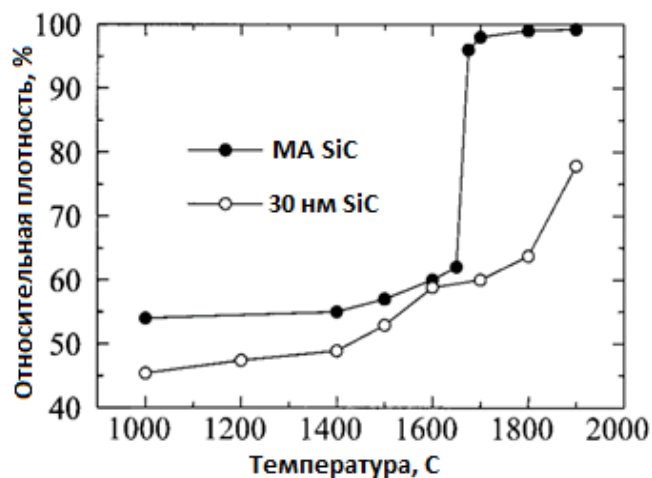


Рисунок 78 – ИПС нанопорошка SiC и порошка полученного после 12 часов МА/ВЭМО [247]

Исследования, представленные в работе [248], позволяют оценить влияние скорости нагрева на плотность и микроструктуру образцов, полученных методом искрового плазменного спекания (ИПС). Согласно результатам, при увеличении скорости нагрева от 50 до 400 °C/мин наблюдается выраженное ограничение роста зерен, особенно в присутствии легирующих добавок W_4C и C (Таблица 13, Рисунок 79). Однако одновременно фиксируется линейное снижение относительной плотности, что объясняется сокращением общего времени спекания и, как следствие, недостаточным временем на завершение процессов уплотнения и фазовых взаимодействий. Таким образом, высокая скорость нагрева, хотя и способствует сохранению наноструктуры, может препятствовать достижению полной плотности.

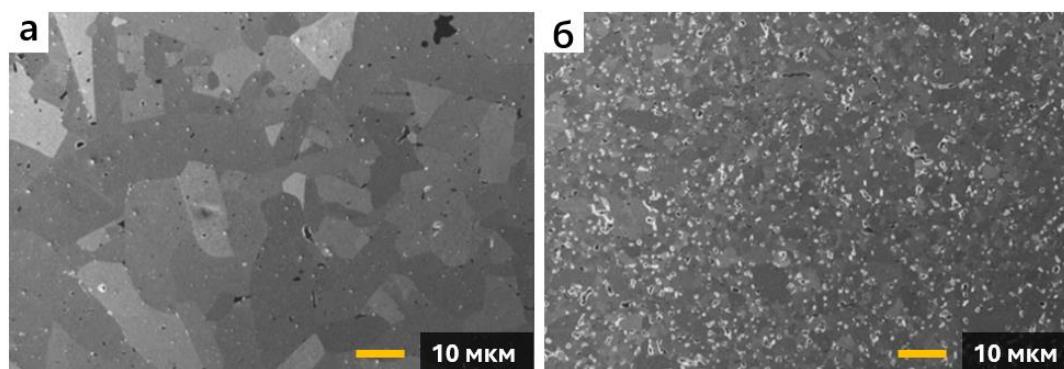


Рисунок 79 – Микроструктура образцов, спеченных с разной скоростью нагрева 50 и 400 °C/мин [248]

Таблица 13 – Влияние скорости нагрева на спекание SiC [248]

Образец №	Температура, °C	Давление, МПа	Время выдержки, мин	Скорость нагрева, °C/мин	Относительная плотность, %	Твердость, ГПа	Размер зерен, мкм
1	2000	45	5	50	99,6	31,2	13,041
2	2000	45	5	100	99,3	30	8,455
3	2000	45	5	200	99,8	27,3	5,958
4	2000	45	5	300	99,4	27	4,902
5	2000	45	5	400	99,3	28,3	4,246

В работе [249] исследуется спекание смеси 97,56 мас.% SiC, 2,04 мас.% Al_4C_3 и 0,4 мас.% B_4C при скоростях нагрева от 100 до 400 °C/мин. Согласно данным [250–252], добавки системы Al–B–C являются эффективными для снижения температуры спекания карбида кремния. Однако, вопреки ожидаемому эффекту ингибирования роста зерен, микрофотографии (Рисунок 80) демонстрируют увеличение размеров зерен с ростом скорости нагрева. Это поведение авторы связывают с влиянием импульсного характера тока в установке ИПС: при высоких скоростях нагрева возникают локальные зоны перегрева между частицами, температура в которых существенно превышает измеренные средние значения. Такой перегрев активизирует массоперенос и способствует интенсифицированному росту зерен, несмотря на сокращение общего времени термического воздействия.

Отмечено, что подобный эффект резко контрастирует с поведением других тугоплавких керамик, таких как Al_2O_3 [253], Si_3N_4 [254] и ZrO_2 [255], для которых увеличение скорости нагрева, как правило, приводит к подавлению роста зерен. В случае SiC, вероятно, критическую роль играют как низкая теплопроводность, так и особенности электрической проводимости, которые определяют степень локализации тепловых потоков.

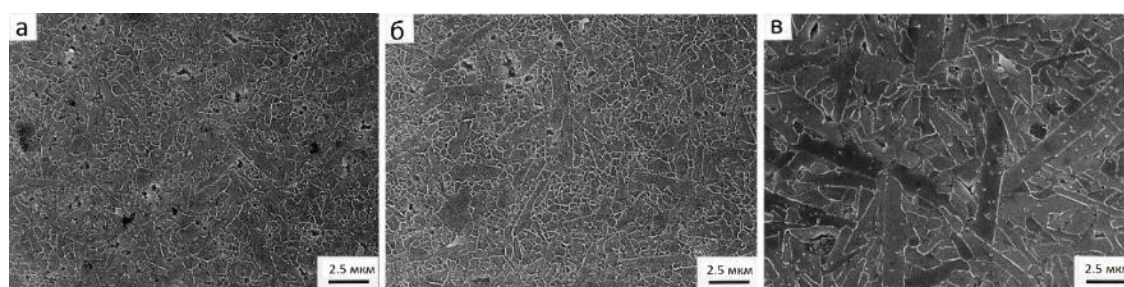


Рисунок 80 – Микроструктура (97,56 масс.% SiC, 2,04 масс.% Al_4C_3 , и 0,4 масс.% B_4C) спеченных с разной скоростью нагрева: а – 100 °C/мин; б – 200 °C/мин; в – 400 °C/мин [249]

Кроме того, рисунок 81 показывает рост потребляемой мощности установки ИПС при увеличении скорости нагрева. Это дополнительно усиливает локальные термические эффекты и может объяснять аномальное увеличение размера зерен в исследуемых образцах. Совокупность

данных подчёркивает важность комплексного контроля параметров ИПС, включая не только температуру и давление, но также скорость нагрева, плотность тока и длительность импульсов.

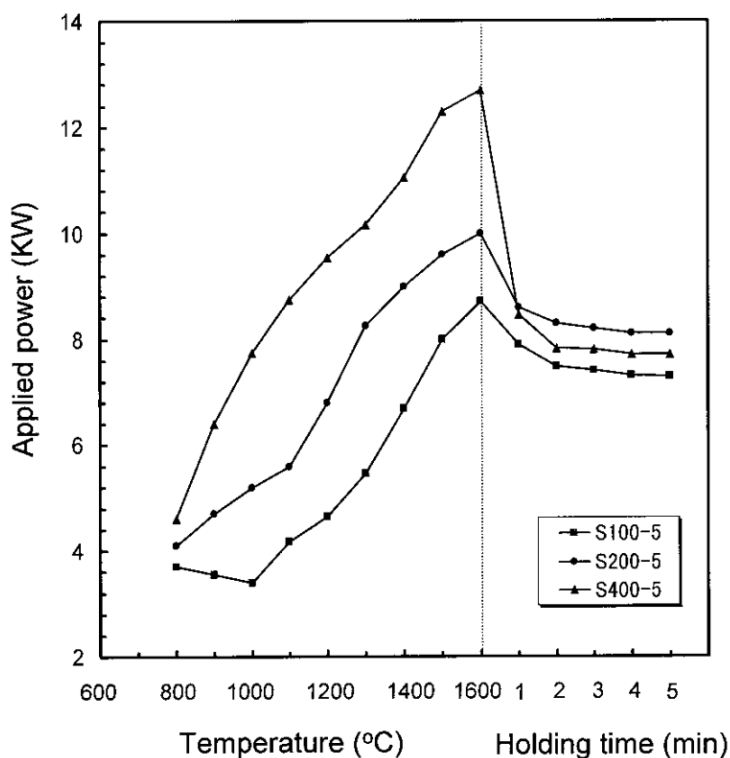


Рисунок 81 – Зависимость мощности применяемой при спекании SiC от скорости нагрева (100 °C/мин; 200 °C/мин; 400 °C/мин) [249]

Таким образом, успешное получение плотной керамики SiC методом ИПС требует оптимизации всего комплекса технологических параметров. Особое внимание должно быть уделено подбору легирующих добавок, контролю скорости нагрева и минимизации локальных перегревов, способных нивелировать преимущества наноструктурированного исходного материала.

5.2.1 Кинетика спекания различных СВС-порошков SiC

В рамках данной диссертационной работы для изучения процессов ИПС и получения керамики были синтезированы СВС-порошки SiC, различающиеся по размеру и микроструктуре частиц. Выбор карбида кремния обусловлен его универсальностью и востребованностью в различных отраслях промышленности благодаря уникальному комплексу свойств (см. главу 3), включая высокую твёрдость, низкую плотность и выдающуюся коррозионную стойкость [88]. Широко известно, что применение субмикронных и нанопорошков SiC позволяет существенно

снизить температуру и длительность спекания, а главное — повысить механические характеристики конечного материала. Так, в работе [99] показано, что использование нанопорошков обеспечивает достижение высокой плотности ($\rho = 3,17 \text{ г/см}^3$) и прочности ($\sigma = 450 \text{ МПа}$) при сравнительно низких температурах. Авторы отмечают, что нанопорошки облегчают процесс спекания и способствуют формированию однородной микроструктуры, что напрямую отражается на механических свойствах керамики.

В рамках данной работы спекание SiC также осуществлялось методом РИПС на основе реакционных гранул Si/C при скорости нагрева $200 \text{ }^\circ\text{C/мин}$. Сравнение поведения системы Si–C с Ni–Al позволяет определить реализующуюся стратегию (I или II), учитывая различие температур плавления компонентов (Al и Si), а также температуры инициирования, горения и расчетные адиабатические параметры.

На рисунке 82 представлены микроструктуры различных СВС-порошков SiC и коммерческого аналога. Во всех случаях синтезированные порошки имеют субмикронные размеры частиц, однако морфология и фазовый состав существенно различаются. Так, реакционная смесь Si–C–тефлон (продукт SiC_T, Рисунок 82а) образует агломераты частично спёкшихся частиц карбида кремния диаметром порядка 100 нм, имеет значение удельной поверхности $4 \pm 0,5 \text{ м}^2/\text{г}$. Порошок SiC, полученный с использованием механической обработки (SiC_{НЭМО}, Рисунок 82б), характеризуется сферической формой частиц и более узким распределением по размерам (50–300 нм, $20 \pm 2 \text{ м}^2/\text{г}$). При синтезе в атмосфере азота (SiC_N, Рисунок 82в) формируется смесь частиц карбида кремния и нитридных усов. Размеры частиц SiC находятся в пределах 0,1–1 мкм ($17 \pm 2 \text{ м}^2/\text{г}$), а усы представляют собой кристаллы Si₃N₄ диаметром ~50 нм и длиной до 10 мкм, образующиеся за счёт механизма направленного роста из газовой фазы. В случае реакционной смеси SiO₂–Mg–C (SiC_R, Рисунок 82г) получаются тонкие гексагональные пластинки, спёкшиеся между собой, именно этот порошок обладает наибольшей удельной поверхностью ($\sim 145 \pm 5 \text{ м}^2/\text{г}$), что отличает его от других синтезированных образцов. Для сравнения использовали коммерческий субмикронный порошок SiC_{ком} (Saint-Gobain, США), морфология которого показана на рисунке 82д ($20 \pm 0,5 \text{ м}^2/\text{г}$) [256].

Таким образом, все полученные СВС-порошки относятся к субмикронному классу, однако демонстрируют различия в морфологии, удельной поверхности и фазовом составе, что открывает возможности для их целенаправленного применения в процессах спекания и получения керамики SiC.

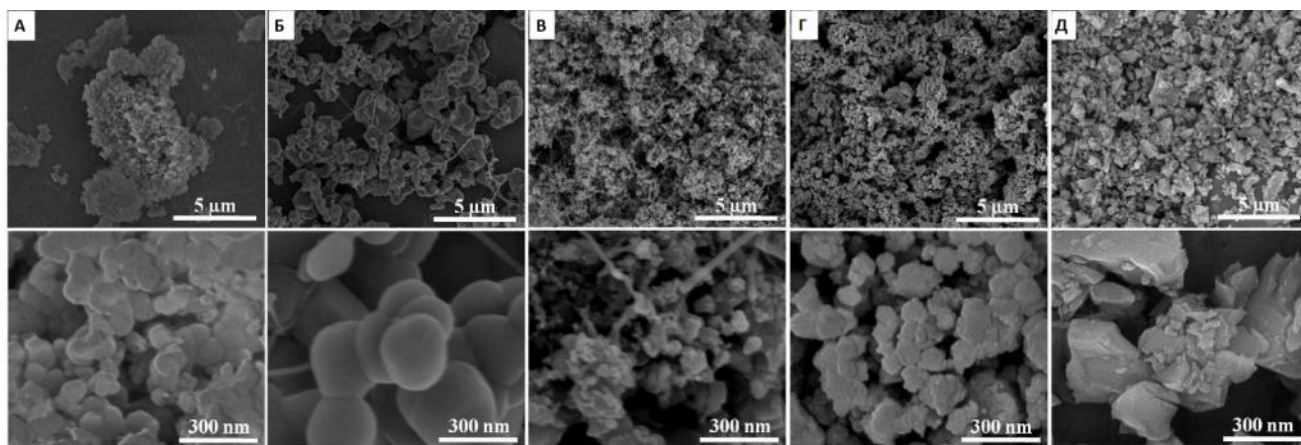


Рисунок 82 – СЭМ порошков SiC: (а) SiC_T (б) SiC_{НЭМО} (в) SiC_N (г) SiC_R (д) SiC_{ком}

На рисунке 83 показаны зависимости относительной плотности (ρ) порошков SiC от времени спекания [256]. Для всех образцов кривые усадки демонстрируют две характерные стадии:

- (I) интенсивная консолидация в процессе предварительного нагрева,
- (II) более медленное уплотнение при постоянной высокой температуре.

Показано, что динамика ИПС для СВС-порошков SiC_{НЭМО} и SiC_R значительно превышает скорость уплотнения коммерческого субмикронного аналога SiC_{ком}. Обработка кинетических кривых спекания показала, что на стадии предварительного нагрева зависимость плотности описывается экспоненциальным законом:

$$\rho = \rho_0 + A \exp(t/\tau), \quad (18)$$

где ρ – Относительная плотность, %;

ρ_0 – начальная относительная плотность, %;

t – время, с;

A – константа;

τ – константа.

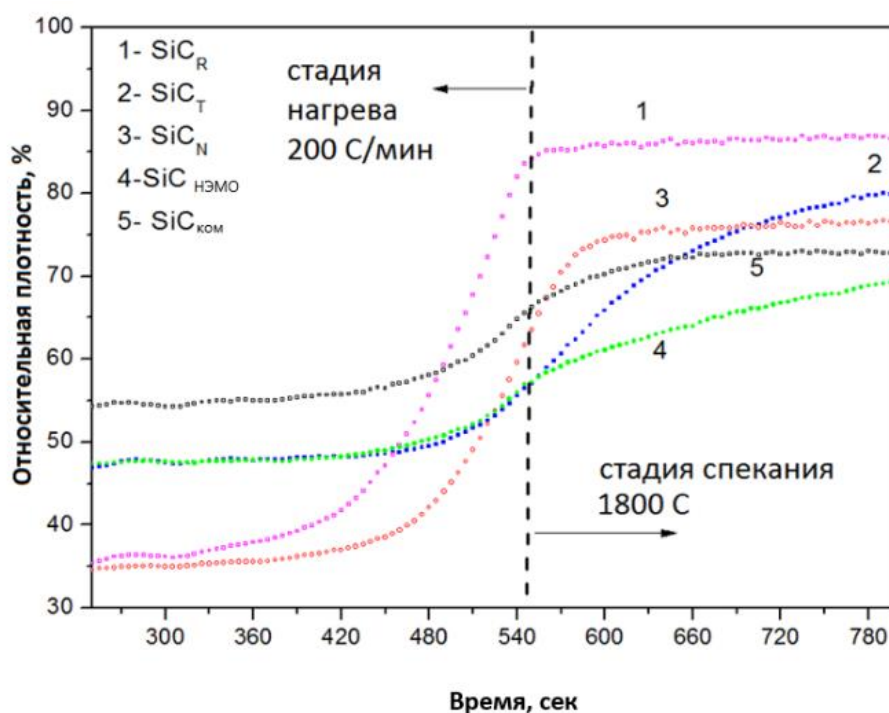


Рисунок 83 – Зависимость относительной плотности СВС-порошков SiC от продолжительности спекания

Данные, использованные для расчётов по уравнению 18, приведены в таблице 14, а аппроксимированные кривые на рисунке 84. Видно, что порошки SiC_T и SiC_{НЭМО} имеют схожие кинетические профили, тогда как пары SiC_R и SiC_N также демонстрируют близкое поведение. При этом образцы с более высокой начальной плотностью ($\rho_0 \sim 47\%$) уплотняются медленнее, чем порошки с меньшей исходной плотностью ($\rho_0 \sim 35\%$). В конце стадии предварительного нагрева образцы SiC_R и SiC_N достигают более высокой плотности, чем SiC_T и SiC_{НЭМО} [256].

Таблица 14 – Кинетические параметры ИПС порошков SiC

Образец	ρ_0	$A \cdot 10^3$	τ	A_1	A_2	τ_1	n
SiC _T	47,0	2,7	68	57	87	102	1.34
SiC _{НЭМО}	47,0	1,6	63	57	81	245	1.14
SiC _N	34,5	9,3	53	62	80	21	1.41
SiC _R	35,0	16,0	67	85	444	1.5E6	0,6
SiC _{КОМ}	54	2,2	64	54	73	528	13,2

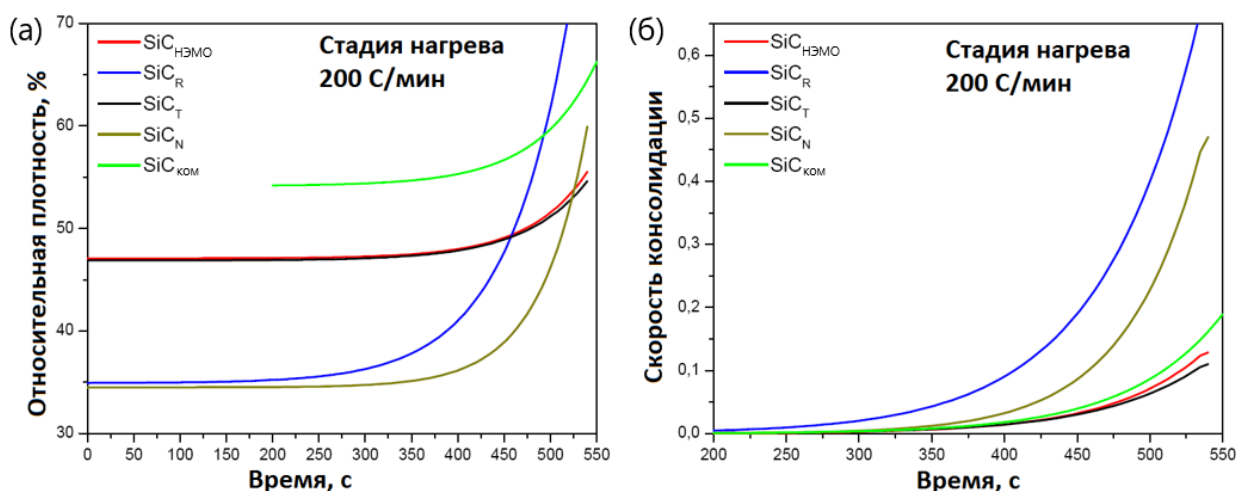


Рисунок 84 – Кинетические кривые для 1-ой стадии спекания порошков SiC: (а) относительная плотность; (б) скорость консолидации

Следует отметить, что скорость консолидации возрастает на протяжении всего этапа нагрева. Сходство кривых объясняется морфологией порошков: SiC_Н и SiC_Р (Рисунок 82в,г) состоят из агломератов мелких частиц, тогда как SiC_Т и SiC_{НЭМО} (Рисунок 82а,б) характеризуются отдельными сферическими частицами. Наибольшую скорость уплотнения демонстрирует SiC_Р, обладающий самой высокой удельной поверхностью. Поскольку стадия нагрева (~ 9 мин) коротка, а температура сравнительно невысока, консолидация связана в основном с перераспределением частиц и уменьшением пористости под действием внешнего давления. Более пористые системы (SiC_Р и SiC_Н) проявляют более выраженную динамику уплотнения. Температура начала консолидации для SiC_Р и SiC_Н составляет ~900 °С, а для SiC_Т и SiC_{НЭМО} около 1200 °С.

При достижении температуры 1800 °С скорость уплотнения резко снижается (Рисунок 84). В этом случае кинетика хорошо описывается зависимостью:

$$\rho = A_2 + \frac{(A_1 - A_2)}{(1 + (t/\tau_1)^n)} \quad (19)$$

Значения констант для всех порошков приведены в таблице 16, а соответствующие кривые на рисунке 85. Согласно уравнению (19), предельная плотность определяется параметром A_2 . Установлено, что в заданных условиях только порошок SiC_Р способен достичь практически полной плотности (беспористого состояния) примерно за 50 минут. На второй стадии порошки SiC_Т и SiC_{НЭМО} вновь демонстрируют схожее поведение, тогда как SiC_Н, несмотря на близкую кинетику с SiC_Р на первой стадии, показывает замедленное уплотнение. Это объясняется

присутствием фазы Si_3N_4 , обладающей относительно низкой температурой диссоциации, что препятствует быстрому уплотнению.

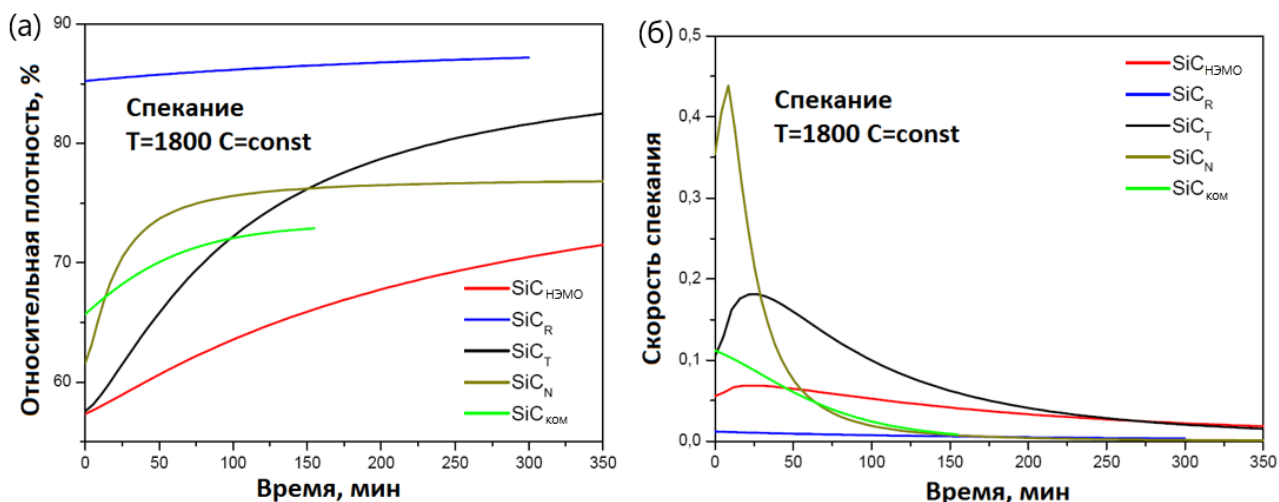


Рисунок 85 – Кинетические кривые для 2-ой стадии спекания карбида кремния: (а) относительная плотность; (б) скорость консолидации

На рисунке 86 представлены микроструктуры шлифов печённых образцов (верхний и средний ряды), а также изображения после металлографической обработки (нижний ряд). Для количественной оценки использовалась программа ImageJ, позволившая определить относительную плотность образцов. Полученные значения хорошо согласуются с результатами, рассчитанными по кинетическим кривым спекания (Рисунок 83). Дополнительно относительная плотность была определена методом гидростатического взвешивания, что подтвердило достоверность данных (Таблица 15).

Показано, что при выбранных условиях ИПС (скорость нагрева $200^\circ\text{C}/\text{мин}$, температура 1800°C , выдержка 10 мин, внешнее давление 50 МПа) максимальную плотность демонстрирует порошок SiC_R , обладающий наибольшей удельной поверхностью ($145 \pm 4 \text{ м}^2/\text{г}$). Его относительная плотность превышает 90% ($\rho = 3,2 \text{ г}/\text{см}^3$). Остальные образцы также характеризуются высокой степенью уплотнения, достигая 81–85%.

Таблица 15 – Результаты измерения относительной плотности ИПС-образцов SiC

Образец	Дилатометрия, %	Гидростатическое взвешивание, %	Металлография, %
SiC _Т	82,0	84,7	84,9
SiC _{НЭМО}	77,5	76,7	81,0
SiC _Н	79,4	86,0	80,3
SiC _Р	90,1	94,5	90,8
SiC _{КОМ}	76,0	76,3	76,1

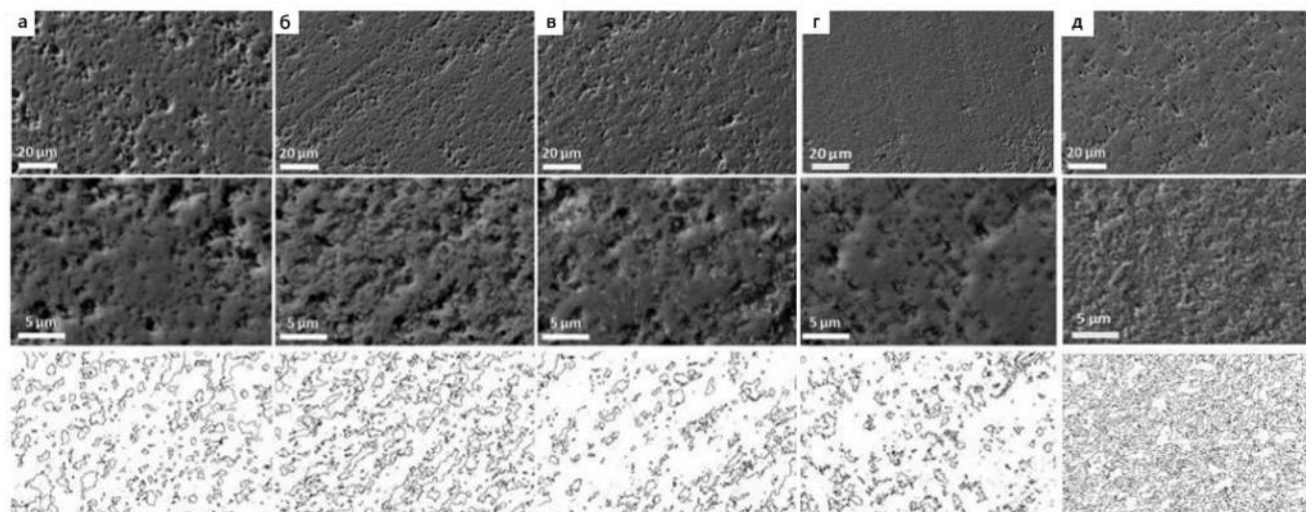


Рисунок 86 – Микроструктуры шлифов ИПС-образцов SiC (верхний и средний ряд) и обработанные с помощью программы ImageJ (нижний ряд)
(а) SiC_Т (б) SiC_{НЭМО} (в) SiC_Н (г) SiC_Р (д) SiC_{КОМ}

Результаты измерения твердости по Виккерсу образцов карбида кремния, полученных методом ИПС, приведены в таблице 16. Наивысшее значение твердости наблюдается у образца SiC_Т и составляет $20,1 \pm 0,2$ ГПа. Этот результат не коррелирует напрямую с относительной плотностью образцов: хотя плотность SiC_Р выше, чем у SiC_Т (Таблица 15), его твердость ниже ($10,2 \pm 0,3$ ГПа). Подобный эффект можно объяснить более эффективным спеканием частиц в составе СВС-порошка SiC_Т, что связано с наличием фторсодержащих примесей (~0,5 мас.%), способствующих активации массопереноса на границах зёрен. Кроме того, коммерческий порошок SiC_{КОМ}, прошедший спекание при тех же условиях, показал минимальное значение твердости — 5,6 ГПа, что значительно ниже, чем у всех исследованных СВС-порошков. Это подчёркивает преимущества СВС-порошков в контексте механических характеристик.

Таблица 16 – Твёрдость ИПС-образцов SiC

Образец	Твёрдость (H_v), ГПа
SiC _T	$20,1 \pm 0,2$
SiC _{НЭМО}	$7,2 \pm 0,2$
SiC _N	$10,1 \pm 0,1$
SiC _R	$10,2 \pm 0,3$
SiC _{КОМ}	$5,6 \pm 0,1$

5.2.2 ИПС порошков SiC

Для изучения влияния температуры на плотность спечённой керамики были проведены эксперименты по ИПС СВС-порошка SiC_{НЭМО} при 1600, 1800 и 2000 °С. На основе полученных данных построены графики зависимости относительной плотности от температуры спекания (Рисунок 87). Установлено, что повышение температуры приводит к существенному уплотнению материала, и при 2000 °С достигается относительная плотность порядка ~97%. Анализ микроструктур (Рисунок 88) показывает, что рост температуры интенсифицирует коалесценцию пор и увеличивает межчастичные контакты, что обеспечивает более высокую плотность керамики.

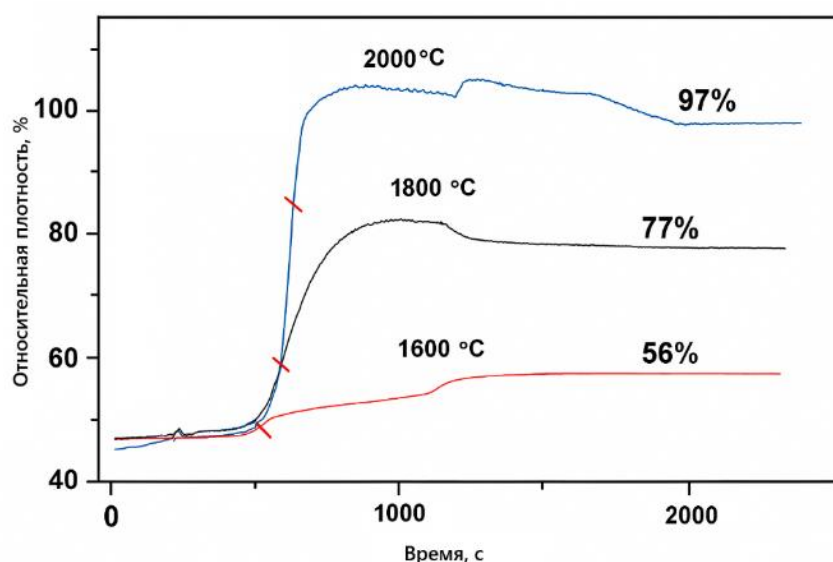


Рисунок 87 – Зависимость относительной плотности образцов от температуры ИПС СВС-порошка SiC_{НЭМО}

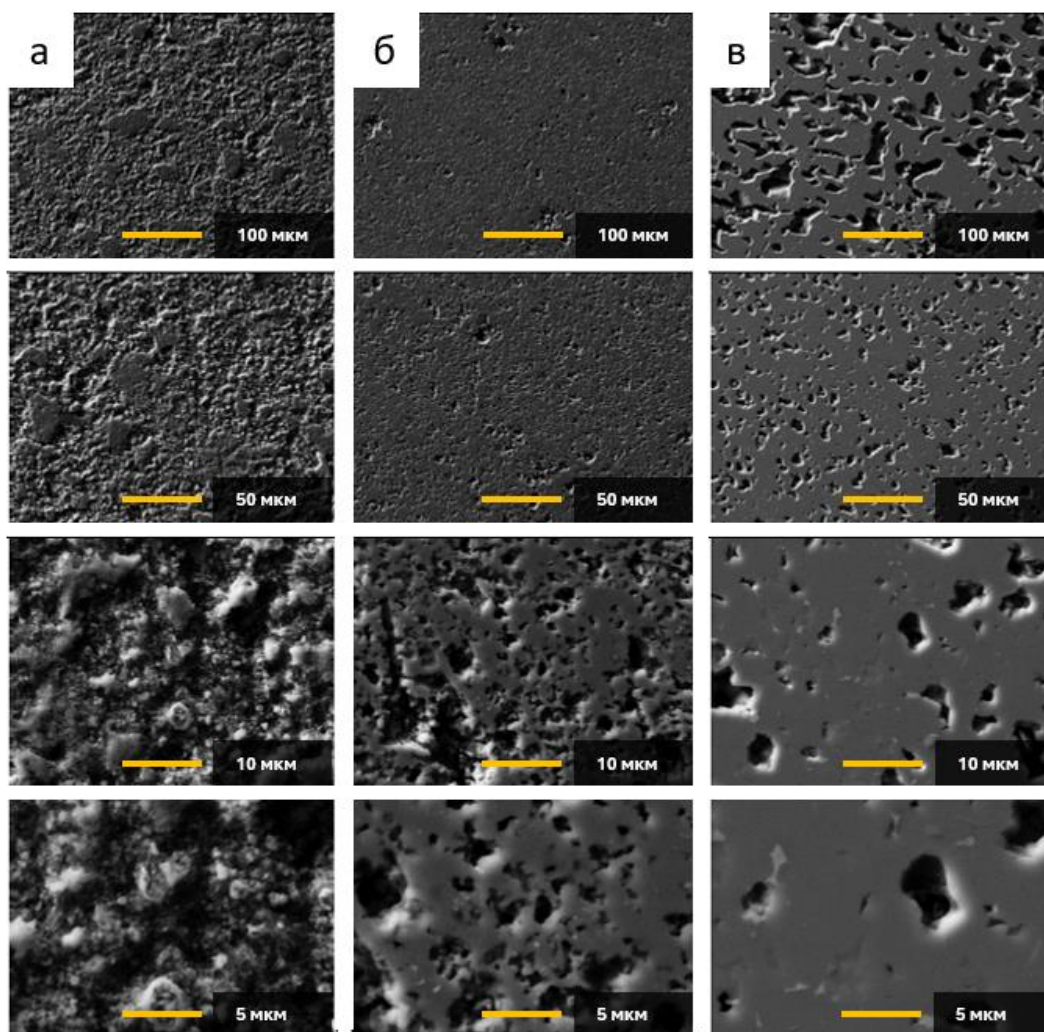


Рисунок 88 – Микроструктура ИПС-образцов $\text{SiCN}_{\text{нэмо}}$, полученных при разных температурах выдержки: (а) 1600 °C; (б) 1800 °C и (в) 2000 °C

Влияние давления прессования изучалось при фиксированной температуре 1800 °C и выдержке 10 минут. При переходе от 50 к 90 МПа наблюдается существенное снижение остаточной пористости (Рисунок 89), что также подтверждается микроструктурным анализом (Рисунок 90). Увеличение давления способствует интенсификации массопереноса, повышению степени контакта частиц и снижению порообразования, что, в свою очередь, благоприятно сказывается на свойствах полученного материала.

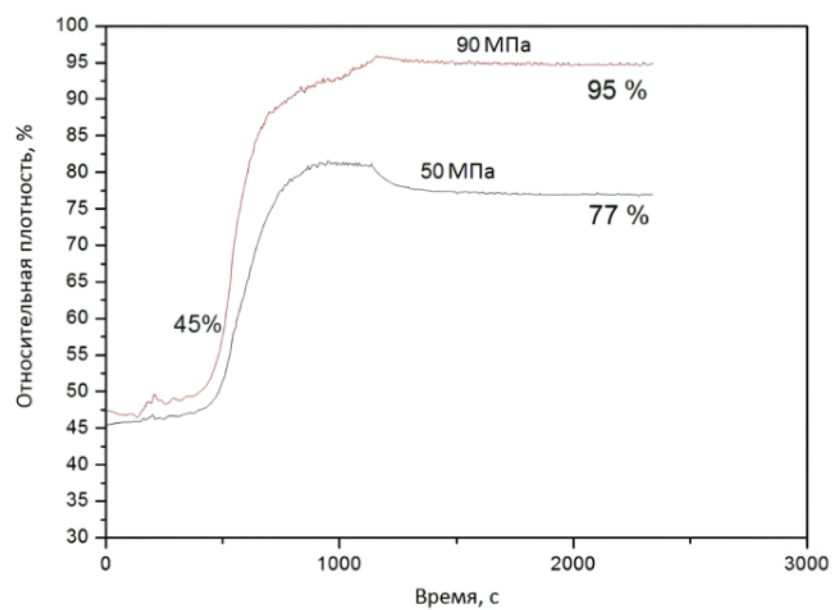


Рисунок 89 – Зависимость относительной плотности ИПС-образцов $\text{SiC}_{\text{нэмо}}$ от давления прессования

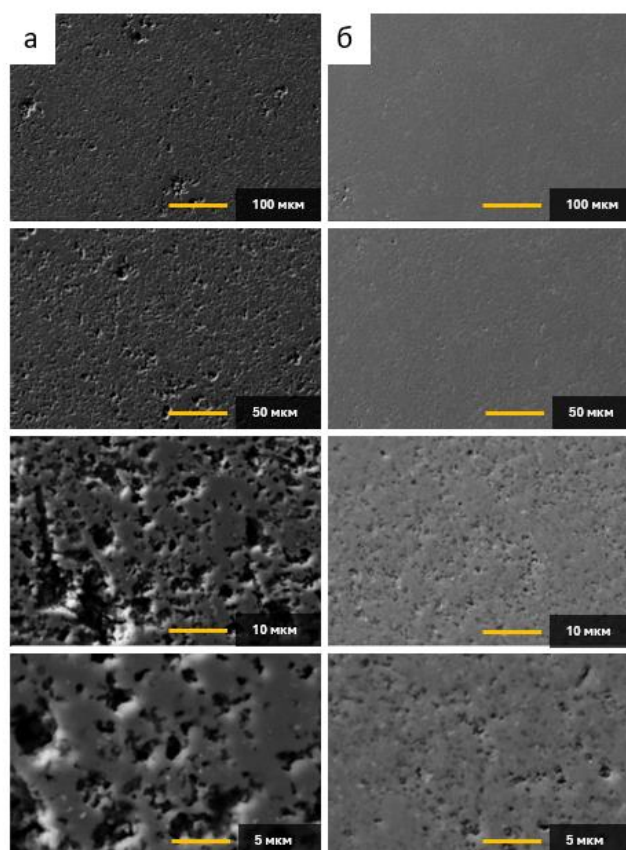


Рисунок 90 – Микроструктура ИПС-образцов $\text{SiC}_{\text{нэмо}}$, полученных при разном давлении прессования: (а) 50 МПа и (б) 90 МПа

Хорошо известно, что высокая скорость нагрева при спекании способствует более эффективному уплотнению и одновременно ограничивает рост зерен. Такой эффект объясняется различием энергий активации для процессов уплотнения и роста зерен [257]. При высокой скорости нагрева порошковая система быстро проходит промежуточные стадии, достигая условий высокой плотности, где в обычных режимах начинают активно развиваться процессы роста зерен (при $\rho > 0,85$). Благодаря сокращённому времени нахождения в этом диапазоне температур рост зерен подавляется, а уплотнение остаётся доминирующим процессом. Рисунок 91 иллюстрирует данную закономерность: при низкой скорости нагрева образец остаётся более пористым, тогда как при высокой скорости достигается плотная структура.

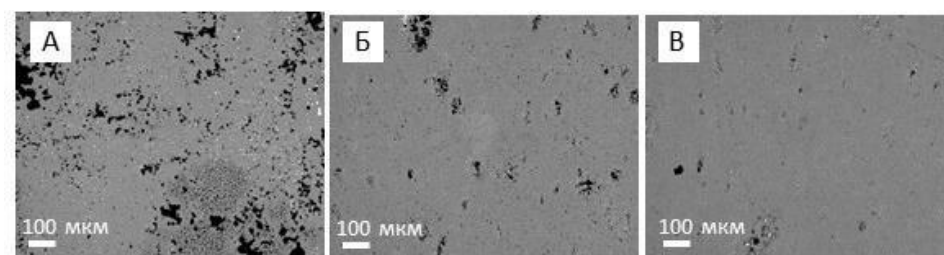


Рисунок 91 – Микроструктура керамики, полученная при различных скоростях нагрева ИПС СВС-порошка $\text{SiC}_{\text{НЭМО}}$: 50 °C/мин (а), 200 °C/мин (б) и 600 °C/мин (в)

Механические характеристики образцов определялись методом Виккерса (ГОСТ 2999–75) с использованием твердомера Durascan-70 (Struers, Австрия). В поверхность образца вдавливали алмазный индентор в форме четырёхгранной пирамиды с углом при вершине 136°. После снятия нагрузки (до 98,1 Н) измерялись диагонали отпечатка (Рисунок 92). Значение твердости HV (ГПа) определяли по формуле (20):

$$HV = 1,854 \cdot \frac{P}{d^2}, \quad (20)$$

где HV – твердость, измеренная по Виккерсу, ГПа;

P – приложенная нагрузка, Н;

d – среднеарифметическое значение двух диагоналей отпечатка, м.

Для оценки трещиностойкости (K_{IC}) применяли метод индентирования по Эвансу [258] и другим похожим работам [259–262]. Сущность метода заключается в анализе соотношения между размерами отпечатка и радиальными трещинами, возникающими у его вершин. При образовании радиальных (срединных) трещин (Рисунок 93а) расчёт K_{IC} проводился по формулам «R», в случае трещин Палмквиста (Рисунок 93б) — по формулам «P» (Таблица 17).

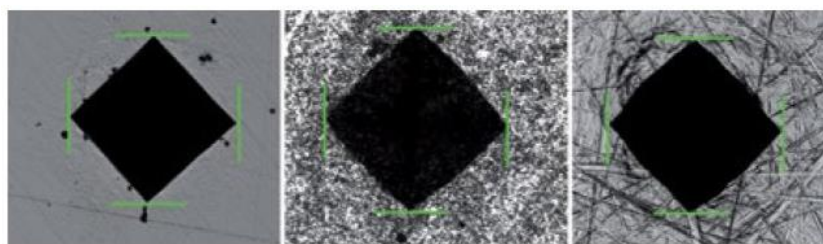


Рисунок 92 – Пример измерения диагоналей отпечатка, оставшегося после удаления нагрузки

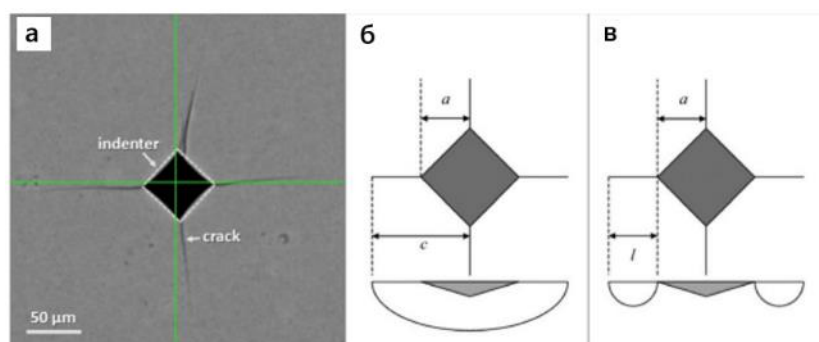


Рисунок 93 – Микроструктура ИПС керамики SiC и тип трещин после индентирования:
Микроструктура (а); радиальная (срединная) трещина (б); трещина Палмквиста (в)

Таблица 17 – Формулы для расчета трещиностойкости

Номера	Источники	Формулы*
P-1	Niihara et al. [259]	$K_{1C} = 0,0370(H_v P / l)^{1/2}$
P-2	Shetty et al. [260]	$K_{1C} = 0,0446(H_v P / l)^{1/2}$
R-1	Anstis et al. [261]	$K_{1C} = 0,016(E/H_v)^{1/2} \cdot (P/C^{3/2})$
R-2	Niihara et al. [259]	$K_{1C} = 0,033(E/H_v)^{2/5} \cdot (P/C^{3/2})$
R-3	Laugier et al. [262]	$K_{1C} = 0,0095(E/H_v)^{2/3} \cdot (P/C^{3/2})$

*где E – модуль упругости, МПа; HV – твердость по Виккерсу, ГПа; P – приложенная нагрузка, Н; d – среднеарифметическое значение длины трещин от центра отпечатка, м; l – среднеарифметическое значение длины трещин от угла отпечатка, м; K_{1C} – трещиностойкость, МПа•м^{1/2}.

Результаты испытаний показали, что твердость спечённой керамики составляет $24,1 \pm 1,4$ ГПа, модуль упругости — 450 ГПа. Расчёт K_{1C} по различным методикам дал значения в диапазоне 3–5 МПа•м^{1/2} (Таблица 18). Таким образом, полученные образцы не только соответствуют коммерческим аналогам, но и демонстрируют улучшенные характеристики K_{1C} , что указывает на их высокую конкурентоспособность. Особенно важно, что достижение таких

свойств обеспечивается исключительно за счёт оптимизации морфологии исходных СВС-порошков и условий ИПС, без использования специальных добавок – активаторов спекания.

Таблица 18 – Суммарная таблица расчета K_{IC} с помощью различных уравнений

С _{ср} или l _{ср} , м	H _v , ГПа	K _{IC} , (МПа·м ^{1/2})				
		P-1	P-2	R-1	R-2	R-3
0,00018	24,47	4,3	5,14	2,76	4,26	2,67
0,00015	23,76	4,51	5,44	3,47	5,33	3,37
0,00016	25,62	4,51	5,44	3,00	4,64	2,87
0,00017	24,71	4,30	5,19	2,80	4,32	2,70
0,00016	21,89	4,17	5,03	3,24	4,94	3,18
Средние значения		4,36 ± 0,15	5,25 ± 0,18	3,05 ± 0,30	4,70 ± 0,45	3,0 ± 0,30

5.2.3 РИПС реакционных частиц Si–C

Также в работе рассмотрен подход применения РИПС реакционных частиц Si/C(сажа). Такой способ одновременного синтеза и спекания карбида кремния позволяет получать аналогичную керамику с большей энергоэффективностью. Для проведения экспериментов РИПС подготовленные реакционные порошки Si/C помещали в цилиндрическую графитовую матрицу с внутренним диаметром 15,4 мм, наружным диаметром 30 мм и высотой 30 мм. Образец также помещали в графитовую фольгу толщиной 0,2 мм. Порошок спекали с использованием установки искрового плазменного спекания (Labox 650, Sinter Land, Япония) при следующих условиях: скорость нагрева 200 °С/мин, температура спекания 2000 °С, давление прессования 50 МПа, время выдержки 10 мин.

Для сравнения результатов был также применен стандартный метод ИПС, который включает СВС субмикронных порошков SiC с последующим спеканием. В процессе спекания (ИПС и РИПС) осуществляли контроль и регистрацию параметров температуры, тока и напряжения (Рисунок 94). Было показано, что изменение тока и напряжения связано с быстрым изменением удельного сопротивления системы из-за химической реакции. Анализируя кривые тока, можно сделать вывод, что реакция между кремнием и углеродом начинается через 347 с при температуре 1150 °С. Продолжительность реакции составляет около 20 с. Стоит отметить, что высокая скорость нагрева (≥ 200 °С/мин) крайне важна для инициирования реакции горения.

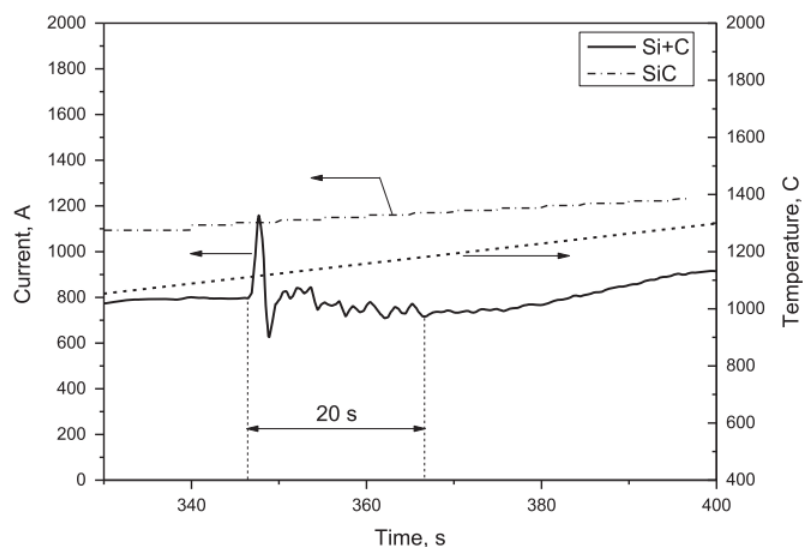


Рисунок 94 – Изменения напряжения, тока и температуры при РИПС реакционных частиц Si/C в зависимости от продолжительности процесса.

На рисунке 95 показаны микроструктуры керамики с использованием СВС-порошка $\text{SiC}_{\text{НЭМО}}$ (Рисунок 95а,б) и с использованием реакционной смеси Si/C (Рисунок 95в,г), полученной после 15 минут НЭМО. Керамика полученная при ИПС СВС-порошка $\text{SiC}_{\text{НЭМО}}$ была изготовлена с плотностью $3,1 \text{ г/см}^3$, твердостью 24 ГПа, модулем упругости 450 ГПа и трещиностойкостью от 3 до 5 МПа $\text{м}^{1/2}$ (Таблица 18). В свою очередь, если для РИПС использовать аналогичные условия спекания (давление прессования, температура спекания и выдержка), то плотность полученной керамики будет не превышать $2,8 \text{ г/см}^3$, и важно отметить, что такие эксперименты часто приводили к разрушению графитовой оснастки. Важно отметить, что аналогичный эффект наблюдался ранее при РИПС Ti–B в работе [263], в которой был сделан вывод о том, что такой одноступенчатый подход (синтез/спекание) небезопасен. Причина разрушения оснастки при РИПС связана с тем, что в условиях одностадийного синтеза–спекания протекает высокоэкзотермичная реакция, сопровождающаяся интенсивным газовыделением. Образующиеся газы (например, CO в случае Si–C или пары B_2O_3 при Ti–B) создают избыточное давление внутри пресс-формы.

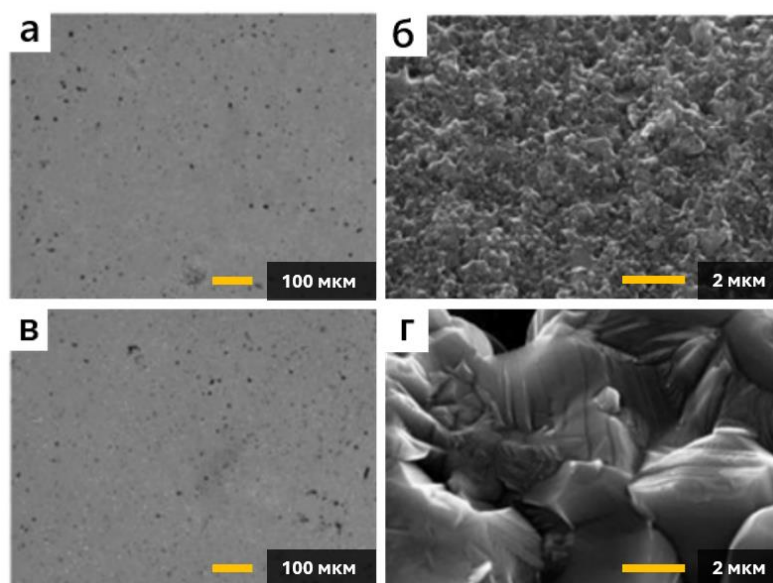


Рисунок 95 – Микроструктура (а, в) и излом (б, г) SiC: (а, б) ИПС СВС-порошка SiC_{НЭМО}; (в, г) РИПС реакционной смеси Si/C

В данной работе проведены исследования влияния приложения давления прессования на свойства получаемых SiC материалов. Было показано, что если приложить давление прессования сразу после инициирования реакции горения, то со 100% повторяемостью можно получить плотную ($3,1 \text{ г/см}^3$) керамику SiC (Рисунок 95в) без повреждения графитовых оснасток. Физико-механические свойства керамики SiC, изготовленной в этих условиях, практически идентичны свойствам керамики SiC, изготовленной методом ИПС из готового СВС-порошка SiC_{НЭМО}. Твердость РИПС керамики SiC составляет 24 ГПа, а значения трещиностойкости около $5 \text{ МПа м}^{1/2}$, что сопоставимо с ИПС керамикой SiC. Однако микроструктуры изломов различны (Рисунок 95б,г). Разрушение ИПС керамики SiC (Рисунок 95б), имеет межзеренный (*intergranular*) характер, и можно отчетливо видеть субмикронные (от 200 до 300 нм) зерна SiC. В свою очередь, РИПС керамика SiC (Рисунок 95г), имеет внутрезеренный (*intragranular*) характер разрушения и выявляет гораздо более грубую микроструктуру. Последний эффект, предположительно, связан с повышением температуры, которое произошло вследствие дополнительного тепловыделения на стадии реакции между кремнием и углеродом.

Таким образом, было продемонстрировано, что использование порошка Si/C, полученного при оптимизированных условиях механической обработки, позволяет получать керамику SiC плотностью $3,1 \text{ г/см}^3$ за одну стадию, т.е. избегать отдельной стадии синтеза СВС-порошка SiC. Это делает предлагаемый метод РИПС более эффективным (по временным и энергетическим затратам), чем двухэтапная технология СВС и ИПС.

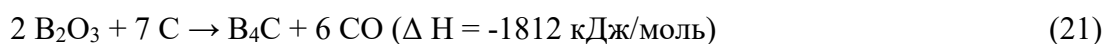
5.3 Исследование влияния ВЭМО на структуру и свойства РИПС керамики В₄С

Карбид бора (В₄С) является одним из наиболее ценных технических керамических материалов благодаря уникальному сочетанию физических и химических свойств. Обладая исключительно низкой плотностью (~2,52 г/см³) при очень высокой твёрдости (до 35 ГПа) [264], высокой температуре плавления (~2450 °С), значительным модулем упругости, выдающимися жаростойкостью и химической инертностью, а также крайне высоким сечением поглощения тепловых нейтронов. Соединение В₄С занимает лидирующее положение среди материалов для оборонной, энергетической, аэрокосмической и ядерной промышленности [265,266]. Его применение охватывает широкий спектр направлений: в составе броневой защиты лёгких транспортных средств, в качестве нейтронопоглощающих вставок в активных зонах ядерных реакторов, в виде абразивов и шлифовальных материалов в машиностроении и автомобилестроении, а также как армирующая фаза в композитах с металлической или керамической матрицей. Благодаря высокой твёрдости и низкой массе В₄С широко используется в системах индивидуальной бронезащиты.

Однако эффективное использование В₄С на практике ограничено сложностями при его уплотнении. Ковалентная связь между атомами бора и углерода приводит к низкой диффузионной подвижности при спекании, что требует экстремально высоких температур (>2200 °С) и длительного времени выдержки для достижения плотности, близкой к теоретической [264–269]. Это осложняет получение мелкозернистой и однородной микроструктуры без использования специальных добавок или современных методов, таких как ИПС, позволяющих достичь высокой степени уплотнения при сравнительно умеренных температурах и кратковременном воздействии.

Развитие эффективных технологий компактирования и модификации В₄С, включая его комбинации с наночастицами, оксидными добавками или другими керамиками, открывает перспективы расширения применения этого материала в условиях экстремальных нагрузок, высоких температур и агрессивных сред.

Также стоит упомянуть проблемы получения самого порошка карбида бора. Основным способом получения карбида бора является восстановление по реакции (21) [270].



Данным методом практически невозможно получить чистый нано- или субмикронный порошок, т.к. после восстановления В₂О₃ полученный порошок В₄С необходимо измельчать в

различных мельницах с применением стальных шаров, которые и приводят к загрязнению порошка, что неприемлемо для многих применений [265,271].

СВС является альтернативным методом получения порошков B_4C [272–279]. Прямая реакция между бором и углеродом (22) является экзотермической, но имеет относительно низкую энтальпию ($\Delta H = -71,128$ кДж/моль) и соответственно низкую адиабатическую температуру горения ($T_{ад} = 955$ К). Эти значения значительно ниже типичных температур, необходимых для устойчивого протекания СВС. В связи с этим можно заключить, что прямая СВС-реакция между бором и углеродом без внешнего активирования (например, за счёт добавок, внешнего источника тепла или инициирующего реагента) не может быть инициирована.



Для получения порошка карбида бора методом СВС в качестве исходных компонентов применяют оксид бора, магний и углерод [280]. Главной проблемой данного подхода является небольшой выход продукта, что и следует из реакции (23) – примерно 20%. Также стоит отметить, что после синтеза требуется достаточной тщательный процесс отмывки MgO . Реакция (23) имеет значительно более высокую энтальпию образования, что приводит к высокой адиабатической температуре горения ($T_{ад} = 2162$ К):



Таким СВС подходом можно получить субмикронный порошок B_4C , но требуется химическая обработка смеси после сжигания для выщелачивания оксида магния, и, следовательно, он не может быть использован для непосредственного изготовления сыпучих материалов. Таким образом, реакция (22) была использована в данной работе для прямого синтеза B_4C из элементов бора и углерода.

Для получения керамики B_4C в данной работе применяется одностадийный способ изготовления керамики – реакционное искровое плазменное спекание (РИПС) [153,281], который заключается в получение B_4C методом горения (СВС) по реакции (22) с одновременным спеканием и давлением прессования. Для подготовки смесей В/С был выбран высокоэнергетический режим механической обработки (ВЭМО) при скорости вращения барабанов 694 об/мин ($K = 1,0$) и продолжительности процесса 1, 5, 10 и 15 минут. В качестве исходных порошков использовали порошки аморфного бора (99,5%, $d < 45$ мкм, Alfa Aesar, США) и графита (99,5%, $d < 45$ мкм, Alfa Aesar, США) при соотношении В:С (4:1 моль) и порошковой навески в количестве 9 г в каждом размольном барабане мельницы. Массовое

соотношение размольных шаров (нержавеющая сталь, диаметр 6 мм) и порошковой смеси В/С составляло 40:1. Перед измельчением барабаны мельницы (нержавеющая сталь, 250 мл) вакуумируют с помощью вакуумного насоса и заполняют аргоном чистотой 99,98% до давления 0,4 МПа.

РИПС проводили на установке Labox 650 (Sinter Land, Япония) при следующих условиях: скорость нагрева 100 °С/мин, максимальная температура спекания 1950 °С, давление прессования 50 МПа, время выдержки варьировалось от 10 до 60 минут. Реакционные смеси В:С в количестве 3 г. засыпали цилиндрическую графитовую матрицу диаметром 15 мм, насыпная плотность порошка составляла 25% от теоретической плотности карбида бора. Экспериментальные параметры, такие как температура образца, приложенное давление, ток, напряжение и смещение образца (усадка), непрерывно измерялись в течение цикла спекания. Температура спекания измерялась оптическим пирометром, направленным на отверстие, просверленное в поверхности матрицы на глубину 4-5 мм. Использовалось значение коэффициента излучения 0,9, которое было получено в ходе калибровочных экспериментов с двухцветным пирометром.

Микроструктуру порошка исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией Magellan 400 (FEI, Хиллсборо, США). Фазовый состав определяли методом дифракции рентгеновских лучей на установке Difray 401 (Scientific Instruments, Россия). Химический состав образцов был охарактеризован методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии спектральным разрешением 130 эВ (INCA, Oxford Instruments). Микротвердость керамики измеряли методом Виккерса (LECO, США). Для расчета твердости использовали формулу (20), представленную в 5.3.2. Измерения проводили при нагрузке 49 Н и продолжительности вдавливания 20 с. Для каждого образца керамики было сделано не менее 10 измерений. Значения трещиностойкости рассчитывали по уравнению Анстиса [261], которое представлено в таблице 17.

Как упоминалось выше, для получения реакционных частиц В/С использовали процесс ВЭМО продолжительностью 1, 5, 10 и 15 минут. Дифрактограммы для исходных смесей В+С и после ВЭМО показаны на рисунке 96. Видно, что исходная смесь содержит графит и следы оксида бора (B_2O_3). Стоит отметить, что использованный порошок бора был аморфным с содержанием кислорода около 0,5 мас.%. После 1 минуты ВЭМО высота графитовых пиков значительно уменьшилась, при увеличении продолжительности обработки до 5 минут обработки данные пики стали сравнимы с пиками B_2O_3 . Эти результаты можно объяснить относительно быстрой аморфизацией графита за счет разрушения его кристаллической структуры. Размер кристаллов графита, рассчитанный по формуле Шеррера [282], для порошков после 1, 5 и 10 минут составил 15, 8 и 6 нм соответственно. Следует отметить, что ранее в данной

диссертационной работе сообщалось об аналогичных эффектах, например, полной аморфизации углерода после ВЭМО для системы Si–C (раздел 2.3 и 3.1-3.2). Это означает, что бор имеющий твердость по шкале Мооса $\sim 9,5$, будучи тверже кремния (твердость по шкале Мооса ~ 7), замедляет процесс аморфизации графита в сформированной частице В/С композита. Такое поведение может быть связано с рядом факторов: высокой хрупкостью аморфного бора, ограниченной эффективностью передачи механической энергии при соударениях, а также с низкой химической активностью бора по отношению к углероду в условиях механической обработки. В отличие от кремния, который способен частично взаимодействовать с графитом и эффективно передавать деформирующие импульсы при ВЭМО, бор может поглощать значительную часть энергии сам, разрушаясь на более мелкие фрагменты, что снижает уровень локальной деформации, необходимой для деструктуризации графитовой решётки. В результате в системе В–С графит сохраняет кристаллическую упорядоченность дольше, чем в других реакционных системах, например, Si–C.

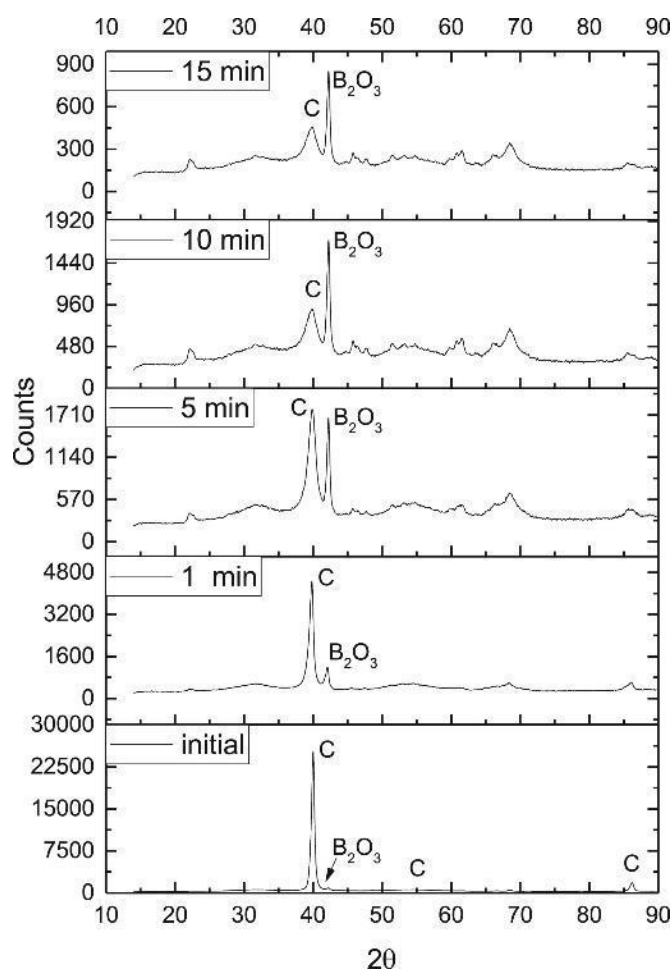


Рисунок 96 – Рентгенограммы исходной смеси В+С и В/С после ВЭМО различной продолжительности

Микроструктура исходной смеси В+С представлена на рисунке 97а. Видно, что близкие к сферическим частицам бора имеют субмикронный размер, в то время как размер пластинчатых частиц графита может достигать 5 мкм. Стоит отметить, что после смешивания на валковой мельнице морфология исходных порошков не меняется, т.е. сферический аморфный бор просто покрывает поверхность графитовых пластин. Однако после ВЭМО образуются относительно крупные (до 20 мкм) частицы с большой площадью поверхности (Рисунок 97б). Анализ шлифа таких частиц В/С (Рисунок 97б,в) показывает, что они содержат как бор, так и углерод, при этом характерный размер обеих фаз составляет менее 500 нм. Анализ ЭДС подтвердил заданное соотношение 4:1 между бором и углеродом (Таблица 19).

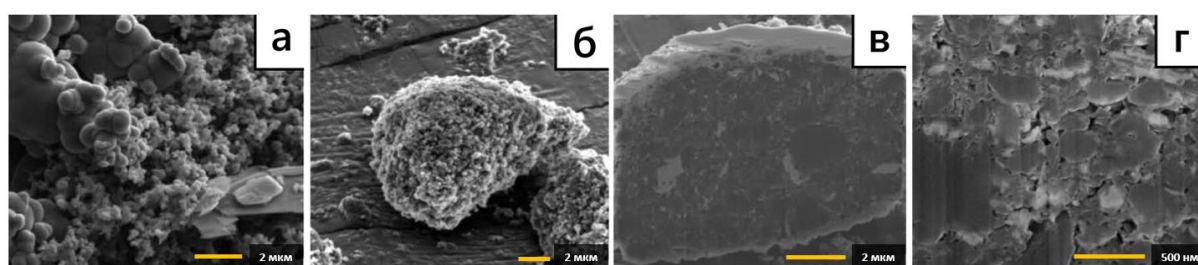


Рисунок 97 – СЭМ исходной смеси порошка В+С (а), реакционных гранул В/С после ВЭМО (б) и шлифа гранул В/С (в, г)

Таблица 19 – ЭДС анализ шлифа частиц В/С

Элемент	Атомный номер	Количество, масс. %	Количество, ат. %	Ошибка, %
В	5	74,50	77,50	10,0
С	6	22,92	21,60	7,3
О	8	0,30	0,21	0,2
Si	14	0,19	0,19	0,0
Ir	77	2,09	0,12	0,1
Всего:		100	100	

Важно, что такая механическая обработка значительно повышает реакционную способность системы. Как упоминалось выше, реакция (22) имеет относительно низкую энтальпию образования, и инициировать самоподдерживающуюся реакцию в смеси В+С без обработки невозможно (кривая 1, Рисунок 98), в то время как после 10 мин ВЭМО происходит воспламенение при ~ 1200 °С (кривая 2, Рисунок 98).

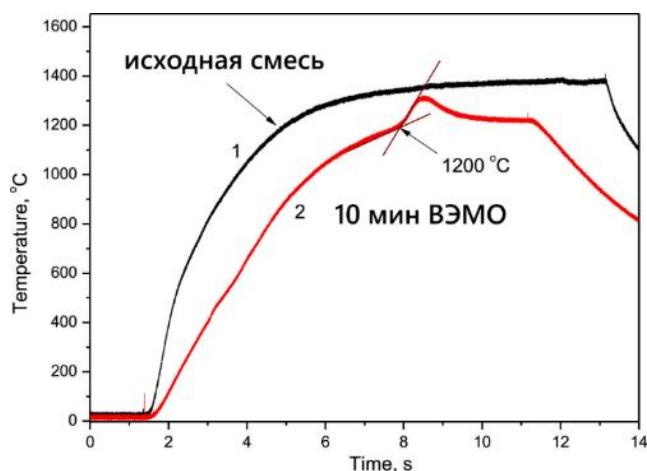


Рисунок 98 – Температурный профиль СВС процесса при внешнем предварительном нагреве для смеси В+С и реакционной смеси В/С полученной после 10 минут ВЭМО

Полученные порошки В/С были использованы для изготовления керамики из карбида бора методом РИПС. Фундаментальная концепция РИПС была подробно описана в разделе 5.1 данной работы. На рисунке 99 показаны значения температуры и давления газа в рабочей камере при РИПС. Фиксирование температуры процесса возможно только после 570 °С, что обусловлено особенностью технических характеристик пирометра. Как видно из рисунка представленный температурный профиль не позволяет идентифицировать СВС реакцию. Это может быть объяснено низкой экзотермичностью реакции в системе бор–углерод. Однако в интервале температур от 1200 до 1400 °С наблюдается повышение давления газа (Рисунок 99), что может свидетельствовать о начале реакции [153].

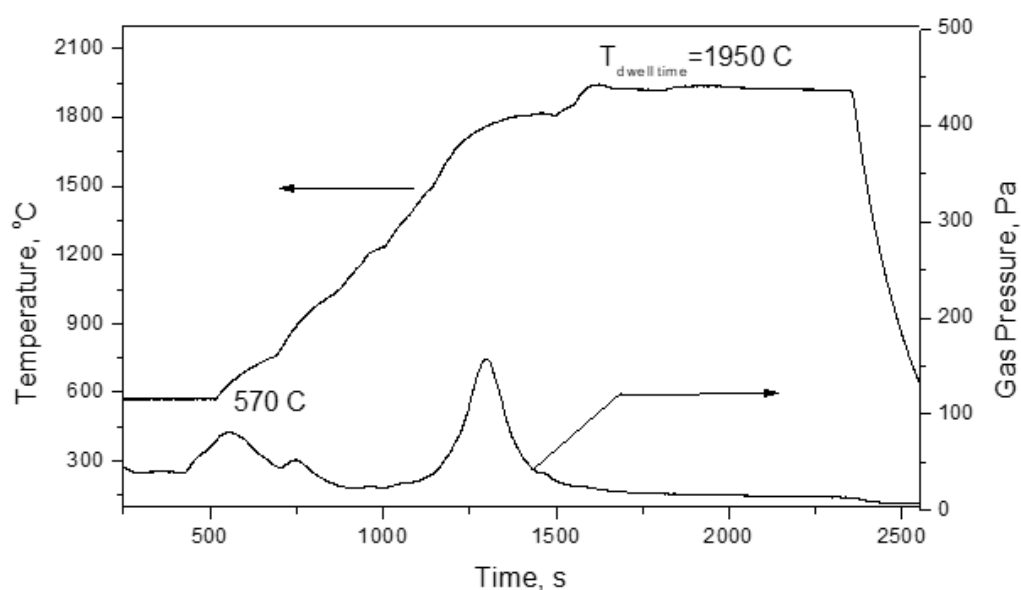


Рисунок 99 – Параметры РИПС для В/С при давлении прессования 50 Мпа

Данные рентгеноструктурного анализа образцов, полученных методом РИПС с использованием частиц В/С и исходной смеси В+С, приведены на рисунке 100. Во всех случаях дифрактограммы однозначно подтверждают формирование фазы карбида бора, при этом основные пики соответствуют структуре $B_{13}C_2$. Это свидетельствует о том, что в условиях РИПС даже при относительно короткой выдержке происходит полное протекание реакции синтеза карбида бора, как из предварительно активированного В/С-композиата, так и из исходной смеси бор+углерод. Важно подчеркнуть, что в образцах не были зафиксированы какие-либо побочные или нежелательные фазы, такие как оксид бора (B_2O_3), карбиды железа (Fe_3C) или бора (FeB), что указывает на высокую чистоту процесса и отсутствие загрязнения из-за износа мельничной среды. $B_{13}C_2$ представляет собой одну из структурных модификаций карбида бора, обладающую ромбоэдрической симметрией и близким к стехиометрическому соотношением В:С. Эта фаза отличается высокой химической и термической стабильностью, а также характерной борной кластерной структурой. Для сравнения, B_4C является более часто упоминаемой составной формулой карбида бора, однако фактически представляет собой обобщённое обозначение материала с переменным соотношением В:С. Фактически, карбид бора представляет собой твердый раствор, стабильный в диапазоне концентраций от 8 до 20 ат.% С [283]. Таким образом, обнаружение фазы $B_{13}C_2$ указывает на формирование конкретной кристаллической модификации с высокой степенью упорядоченности, что может положительно сказаться на механических и физико-химических свойствах полученной керамики.

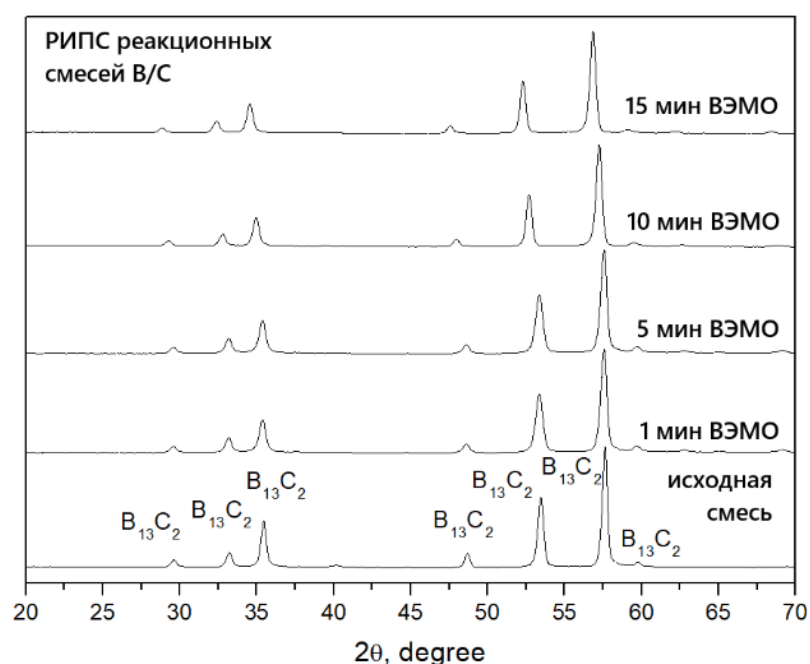


Рисунок 100 – Рентгенограммы РИПС образцов полученных из исходной смеси В+С и В/С смесей полученных с помощью ВЭМО различной продолжительности

Микроструктуры РИПС образцов полученных из исходной смеси В+С смесей полученных с помощью ВЭМО показаны на рисунке 101. Можно видеть, что характерный размер зерен $\text{В}_4\text{С}$ значительно изменяется в зависимости от условий приготовления смесей. Керамика, полученная из смеси В+С (Рисунок 101а,г), имеет средний размер порядка 50 мкм. В свою очередь, керамика полученная из частиц В/С, имеет гораздо меньший размер, который составляет 6 (Рисунок 101б,д) и 3 мкм (Рисунок 101в,е), соответственно для образцов полученных после 5 и 15 минут ВЭМО. Таким образом, было показано, что, изменяя условия смешивания, можно эффективно управлять микроструктурой получаемой керамики.

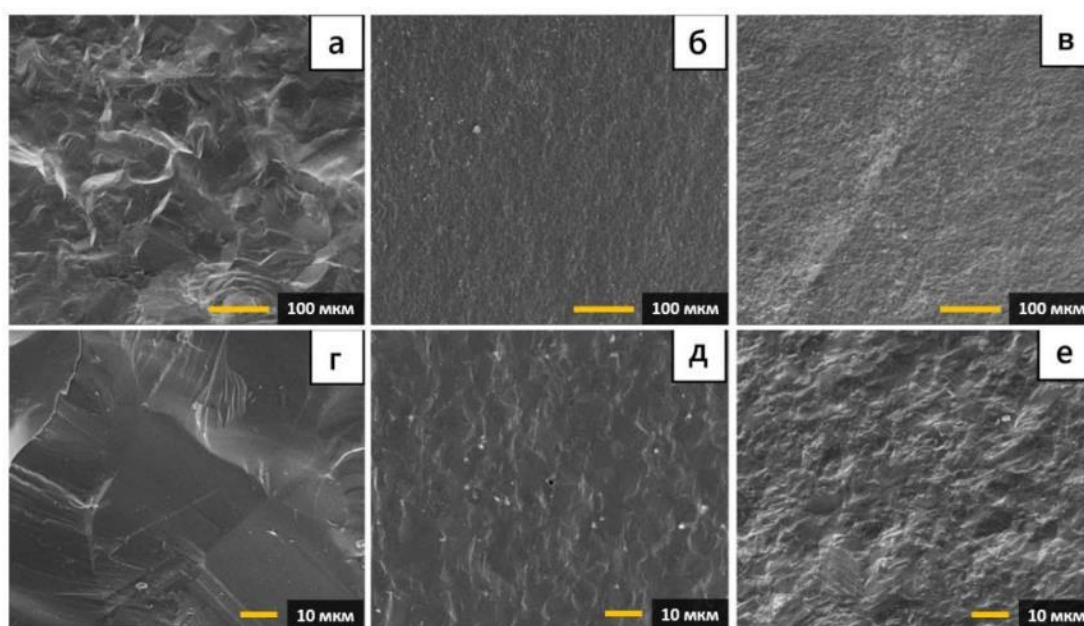


Рисунок 101 – Микроструктуры РИПС образцов полученных из исходной смеси В+С (а, г) и В/С смесей полученных с помощью ВЭМО различной продолжительности: 5 минут (б, д) и 15 минут (в, е)

Условия получения реакционных частиц для РИПС существенно не влияют на общую пористость получаемого материала (Таблица 20). Видно, что при выдержке 30 минут РИПС для всех порошковых смесей (В+С и В/С) конечная плотность керамики составляет около 95 %. Важно отметить, что при одинаковой плотности средний размер зерен $\text{В}_4\text{С}$ определяет механические свойства, такие как трещиностойкость и твердость. Для образцов, полученных из смеси В+С, $K_{1C} \sim 3,4 \text{ МПа м}^{1/2}$, в то время как для образца РИПС полученного после 15 минут ВЭМО трещиностойкость значительно выше и составляет $\sim 4,5 \text{ МПа м}^{1/2}$. Аналогичная тенденция наблюдается и в отношении твердости полученных керамик $\text{В}_4\text{С}$. Увеличение продолжительности выдержки при РИПС приводит к уменьшению пористости керамики и повышению ее твердости, но трещиностойкость не изменяется в диапазоне точности измерений.

Таблица 20 – Характеристики керамики В₄С полученной с помощью РИПС: температура 1950 °С, скорость нагрева 100 °С/мин, давление прессования 50 Мпа

Образец	Продолжительность ВЭМО, мин	Выдержка при спекании, мин	Твердость, ГПа	Трещиностойкость, МПа м ^{1/2}	Относительная плотность, %
1	0	30	26,95 ± 0,11	3,40 ± 0,10	95,5 ± 0,6
2	5	30	31,64 ± 0,26	3,42 ± 0,18	95,1 ± 0,3
3	15	10	33,21 ± 0,32	3,51 ± 0,21	92,5 ± 0,6
4	15	30	33,82 ± 0,17	4,52 ± 0,19	95,2 ± 0,4
5	15	60	36,34 ± 0,32	4,34 ± 0,26	98,1 ± 0,4

Анализ данных полученных механических свойств позволяет сделать вывод, что полученные РИПС образцы обладают сопоставимыми механическими свойствами. Например, в работе [284] авторы сообщили о получении керамики В₄С с твердостью ~ 37 ГПа и K_{1C} 2,8 МПа м^{1/2}. ИПС порошков В₄С со средним размером ~ 500 нм сообщалось в [285], в которой было показано, что температура ИПС контролирует средний размер зерен и механические свойства спеченных материалов без пор. Увеличение температуры спекания с 1600 до 1800 °С приводит к соответствующему увеличению среднего размера зерен с 688 нм до 50 мкм, в то время как твердость и K_{1C} снижаются с 36 до 28 ГПа и с 3,66 до 1,88 МПа м^{1/2} соответственно.

Сравнение этих параметров с параметрами, представленными в таблице 20, показывает, что керамика В₄С, изготовленная одностадийным методом РИПС, без использования каких-либо добавок, обладает механическими свойствами на том же уровне, что и наилучшие значения, указанные в литературе для материалов, полученных традиционными методами спекания, включая ИПС.

5.4 Керамические композиты SiC–Ti₃SiC₂

Как было сказано ранее в данной работе спекание чистого SiC без добавок представляет серьезную проблему из-за ковалентного характера связи Si–C и низкого коэффициента самодиффузии [286,287]. Например, для формирования плотной керамики методом твердофазного спекания требуется температура около выше 2000 °С [238,239,287].

Тем не менее, в методе LPS температура спекания может быть существенно снижена за счёт образования жидкой фазы, возникающей в результате плавления добавок (чаще всего оксидов металлов), которые ускоряют спекание. Такая жидкая фаза играет роль среды массопереноса, облегчая процессы частичного растворения, перекристаллизации и перемещения зёрен SiC [286,288,289]. Более того, насыщенная жидкая фаза способна заполнять поры между зёрнами, повышая плотность итогового материала. Однако число подходящих добавок,

обеспечивающих спекание SiC без ухудшения его свойств, ограничено. Наиболее часто применяются оксиды магния, алюминия, иттрия и редкоземельных элементов. Согласно литературным данным, при их использовании температура спекания может быть снижена до 1850 °C [288,289].

Следует отметить, что выпадение оксидных фаз на границах зёрен в керамике, полученной методом LPS, ухудшает её твёрдость и ползучесть при высоких температурах по сравнению с керамикой, синтезированной методом SSS, что ограничивает области её практического применения [289,290]. Эти ограничения частично устраняются в процессе реакционного спекания, в котором происходит взаимодействие расплавленного кремния с углеродом с образованием вторичной SiC-фазы [290–292]. Такой подход позволяет снизить температуру спекания и даёт больше гибкости в выборе формы и размеров изделий, однако плотность полученной керамики оказывается ниже, а её высокотемпературные прочностные характеристики ограниченными из-за неполноты формирования фазы SiC [293,294].

Возрастающий спрос на высококачественные материалы для эксплуатации в экстремальных условиях, наряду с необходимостью повышения энергоэффективности технологий их получения (в частности, снижения температуры и времени спекания), стимулирует активное развитие и модификацию современных методов, таких как ГП и ИПС, для синтеза SiC-керамики.

Для обеих технологий — ГП и ИПС — введение добавок, таких как оксиды, бор или углерод, позволяет снижать температуру спекания. В совокупности с преимуществами этих методов это обеспечивает получение плотной SiC-керамики при более низких температурах [295–298]. Однако даже плотные керамические материалы с оксидными добавками зачастую демонстрируют пониженные механические характеристики по сравнению с чистым SiC, что указывает на необходимость разработки новых добавок, способных снижать температуру спекания без ущерба для прочности.

Одной из перспективных альтернатив традиционным добавкам являются соединения из семейства MAX-фаз, имеющих общую формулу $M_{n+1}AX_n$, где M — металл переходной группы, A — элемент из группы III или IV (чаще Al или Si), X — C, N или их комбинации [299–301]. Благодаря уникальному сочетанию свойств MAX-фазы, такие как Ti_3SiC_2 (далее по тексту TSC), представляют интерес в качестве эффективных добавок к SiC. TSC обладает высокой температурой плавления, хорошей окислительной стойкостью и высокой прочностью при повышенных температурах, что делает его подходящим кандидатом для использования в качестве керамического связующего или наполнителя в условиях высокотемпературной эксплуатации [302,303]. Кроме того, химическая близость Ti_3SiC_2 к SiC облегчает их совместное спекание и потенциально может способствовать улучшению термомеханических свойств SiC-керамики.

В настоящей работе подробно исследовано спекание SiC-керамики методом ИПС с использованием добавки на основе системы Ti–Si–C. Особое внимание уделено in-situ формированию МАХ-фазы Ti_3SiC_2 в процессе спекания, а также её влиянию на процесс уплотнения, фазовый состав, микроструктуру и механические свойства полученной керамики [304].

Для синтеза стехиометрической фазы Ti_3SiC_2 порошки Ti, Si и C смешивали в мольном соотношении 3:1,3:2 с добавлением карбида кремния. Избыточное количество кремния использовалось для компенсации его испарения. Состав исходных порошков подбирали таким образом, чтобы массовая доля фазы Ti_3SiC_2 в конечном материале на основе SiC составляла 0, 5, 10, 15, 20 и 30 мас. % (соответственно образцы TSC-0, TSC-5, TSC-10, TSC-15, TSC-20 и TSC-30). Смешивание порошков проводили в среде изопропанола в планетарной мельнице Retch PM-200 (Германия) при скорости вращения 350 об/мин. Для измельчения использовали барабаны с футеровкой из диоксида циркония (ZrO_2) и мелющие тела в виде шаров диаметром 5 мм из того же материала. Продолжительность смешивания составляла 15 минут, соотношение порошок:жидкость:шары составляли 1:2:1,5. После этого суспензию сушили в вакуумной печи при температуре 120 °C до полного удаления жидкости. Высушенный порошок загружали в графитовую матрицу диаметром 15 мм. Спекание проводили на установке искрового плазменного спекания SPS (Labox 650, Sinter Land INC, Япония) при вакууме 10 Па, скорости нагрева 100 °C/мин и давлении 50 МПа. Температуры спекания составляли 1400, 1500, 1600 и 1700 °C при времени выдержки 10 минут для всех температур.

На рисунке 102 представлены рентгенограммы исходных порошков после этапов смешивания и сушки. Анализ дифракционных пиков всех приготовленных порошковых смесей показал наличие лишь пяти кристаллических фаз: карбида кремния двух полиморфных модификаций — 6H и 15R (PDF 01–072–0018 и PDF 22–1301 соответственно), титана (PDF 02–089–0373), кремния (PDF 01–075–0589) и углерода (PDF 00–026–1080). Образования каких-либо новых фаз, которые могли бы возникнуть в результате механической обработки в режиме НЭМО, зафиксировано не было. Этот факт, наряду с высокой однородностью порошковой смеси, её хорошей механической обработкой, отсутствием вторичных фаз и примесей, может оказывать существенное влияние на процессы спекания методом ИПС и, как следствие, на качество полученной керамики.

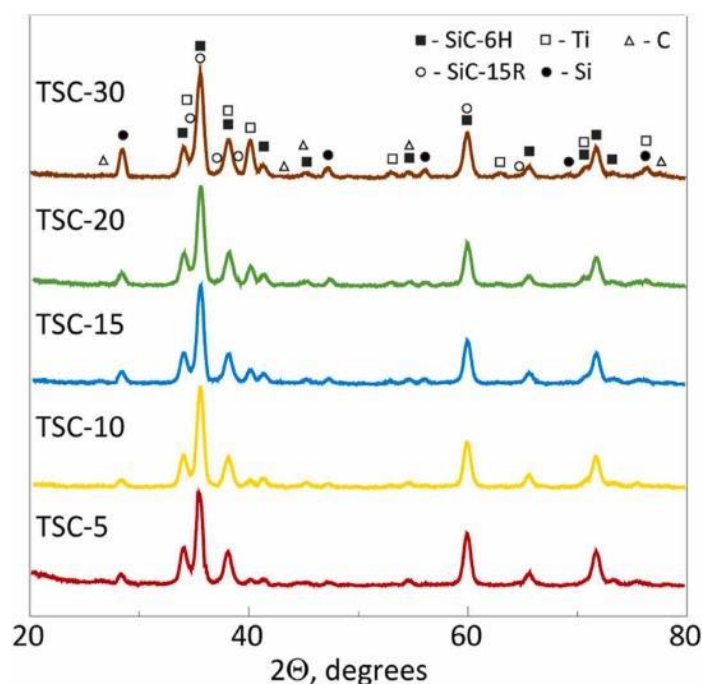


Рисунок 102 – РФА исходных порошков после смешивания в режиме НЭМО

Типичные профили основных параметров процесса ИПС для образца TSC–10, спечённого при температуре 1600 °С, показаны на рисунке 103. Эти параметры включают смещение верхнего пуансона, уровень вакуума, температуру и давление прессования.

Первая основная стадия уплотнения материала, примерно на 0,4 мм, наблюдалась в температурном диапазоне от 600 до 920 °С (временной интервал процесса $t = 420\text{--}580$ с) и сопровождалась снижением вакуума на 17 Па. Это указывает на дегазацию исходных компонентов при нагреве и их уплотнение под действием внешнего давления. Вторая стадия интенсивного уплотнения, составляющая ~0,27 мм, сопровождалась падением вакуума на ~20 Па и происходила в температурном диапазоне от 1380 до 1600 °С ($t = 870\text{--}1100$ с). Эта стадия уплотнения связана с процессом спекания компонентов порошковой смеси, а также их частичным разложением/испарением. Например, кремний плавится и начинает испаряться уже при температуре 1410 °С. Кроме того, для материалов, содержащих Ti–Si–C, необходимо учитывать образование карбида титана и MAX фазы типа Ti_3SiC_2 . Последняя также может способствовать падению вакуума вследствие быстрого разложения с образованием TiC и паров Si. Эти процессы будут подробно рассмотрены далее.

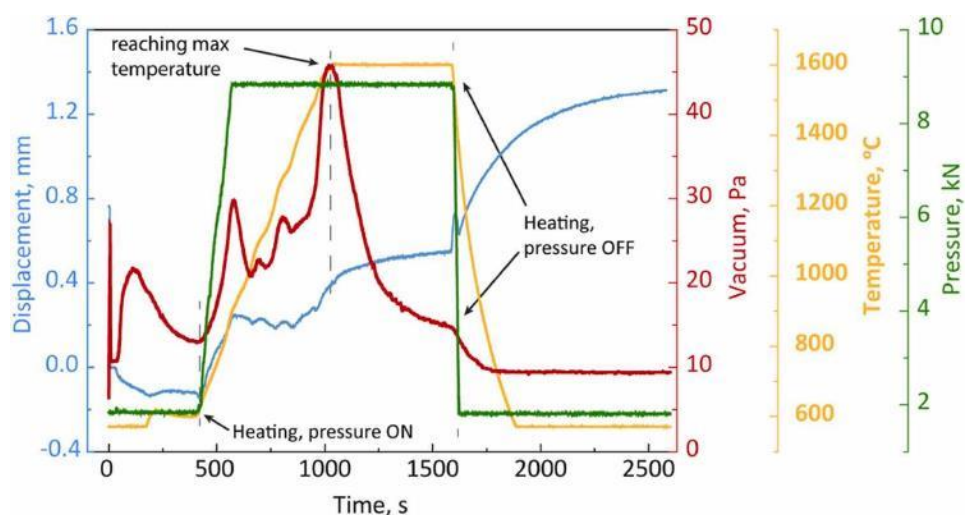


Рисунок 103 – Кривые перемещения пуансона, вакуума, температуры и приложенного давления для образца TSC–10 при выдержке 1600 °С

Характеристики полученной керамики существенно различаются в зависимости от состава и выбранных параметров ИПС. Так, полученные образцы могут быть почти неспечёнными или лишь слегка уплотнёнными, либо, наоборот, обладать высокой плотностью с минимальной открытой пористостью, либо быть сильно пористыми из-за выгорания компонентов. Подробные результаты измерений плотности и пористости методом Архимеда представлены в таблице 21.

Согласно данным, образец чистого SiC, спечённый при температуре 1700 °С, обладает сильно пористой структурой с открытой пористостью около 28% и относительной плотностью всего ~69,7%. Это значение в дальнейшем рассматривается как базовое, ниже которого добавление Ti–Si–C негативно влияет на спекаемость, а выше — улучшает её (Рисунок 104).

Отмечено, что образцы, спечённые при температуре 1400 °С, имеют более высокую относительную плотность по сравнению с образцами, обработанными при 1500 °С. Это указывает на то, что активное уплотнение, связанное со спеканием, начинается выше 1400 °С, после плавления кремния. Однако температура 1500 °С хоть и достаточна для инициации процессов спекания, оказывается недостаточной для полной реакции между компонентами и их консолидации. В результате механически уплотнённая, но лишь частично спечённая смесь исходных порошков SiC и добавки Ti–Si–C имеет большую плотность, чем керамика на основе SiC, термообработанная при температуре, достаточной для начала фазовых превращений, но ещё недостаточной для полного взаимодействия компонентов.

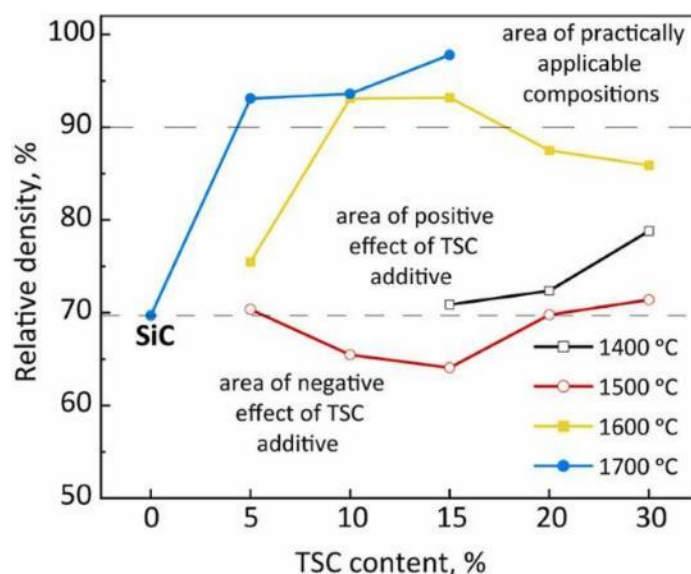


Рисунок 104 – Плотность ИПС-образцов с различным содержанием добавки Ti–Si–C при температурах 1400–1700 °C

Тем не менее, независимо от содержания добавки, керамика, полученная при 1400 и 1500 °C, характеризуется высокой пористостью и низкой плотностью. Примечательно, что добавление 10–15 мас.% Ti–Si–C при спекании при 1500 °C оказывает более негативное влияние на плотность керамики, чем добавление 5 мас.%. Однако при повышении концентрации добавки до 20–30 мас.% наблюдается небольшое улучшение плотности и уменьшение пористости. Это может быть связано с тем, как расплавленный кремний влияет на структуру керамики и подвижность зёрен в процессе ИПС. Например, в образцах TSC-10 и TSC-15 жидкая фаза кремния увеличивает подвижность зёрен, но поскольку температура была недостаточно высокой, а время выдержки коротким, новые кристаллические фазы только начинают формироваться. Обнаруженный эффект можно объяснить перераспределением мелких зёрен, приводящим к образованию новых пор, заполняемых расплавленным кремнием лишь частично. В случае образцов с низким содержанием Ti–Si–C (5 мас.%) количество жидкой фазы недостаточно для интенсификации диффузионных процессов и подвижности зёрен, что минимизирует образование пор. В то же время в образцах с высоким содержанием добавки (20–30 мас.%) расплавленный кремний эффективно заполняет межзёренные поры в матрице SiC, что приводит к повышению плотности.

Таблица 21 – Плотность и открытая пористость ИПС-образцов, полученных при различных температурах

Образец	Температура спекания, °С											
	1400			1500			1600			1700		
	Плотность		Открытая пористость, %	Плотность		Открытая пористость, %	Плотность		Открытая пористость, %	Плотность		Открытая пористость, %
	кг/м ³	ρ_{rel}^* , %		кг/м ³	ρ_{rel} , %		кг/м ³	ρ_{rel} , %		кг/м ³	ρ_{rel} , %	
TSC–0	n/d**	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	n/d	2,236	69,7	28,09
TSC–5	n/d	n/d	n/d	2304	70,4	30,39	2472	75,5	19,10	3054	93,1	1,35
TSC–10	n/d	n/d	n/d	2214	65,5	32,48	3099	93,1	1,41	3108	93,6	1,54
TSC–15	2057	70,9	38,52	2222	64,1	33,33	3139	93,2	1,39	3266	97,8	0,00
TSC–20	2336	72,4	31,82	2480	69,8	28,00	2951	87,5	11,11	n/d	n/d	n/d
TSC–30	2562	78,8	27,08	2660	71,4	24,47	2938	85,9	12,35	n/d	n/d	n/d

* ρ_{rel} – относительная плотность

**n/d – нет данных, так как образцы не спекались или были разрушены

Повышение температуры спекания до 1600 °С приводит к значительному увеличению плотности полученной керамики. Например, добавление всего 5 мас.% Ti–Si–C (образец TSC–5) обеспечивает прирост плотности на 7,7% по сравнению с образцом чистого SiC (TSC–0), спечённым при более высокой температуре 1700 °С. При содержании добавки 10 мас.% (TSC–10) и 15 мас.% (TSC–15) относительная плотность достигает 93,1% и 93,2% соответственно, при этом открытая пористость составляет всего 1,41% и 1,39%. Близкие значения плотности у TSC–10 и TSC–15 могут быть связаны с тем, что в последнем образце имеется избыточное количество кремния, который ещё не полностью вступил в реакцию при данной температуре спекания. Кроме того, это может быть обусловлено образованием вторичного свободного кремния в результате частичного разложения Si-содержащих фаз.

Такая закономерность прослеживается и для образцов с более высоким содержанием добавки: увеличение концентрации смеси Ti–Si–C свыше 15 мас.% приводит к росту открытой пористости более чем на 10%, что вызывает заметное снижение плотности. Например, относительная плотность керамики TSC–20 составляет 87,5%, а у TSC–30 — лишь 85,9%. Хотя эти значения всё ещё выше, чем у TSC–0, столь высокая пористость резко ограничивает сферу практического применения материала.

Максимальные значения плотности были достигнуты при температуре спекания 1700 °С для образцов с добавкой от 5 до 15 мас.%. В этих условиях керамика, полученная методом ИПС, отличается исключительно низкой открытой пористостью — вплоть до ~0% для TSC–15. Образцы TSC–5, TSC–10 и TSC–15, спечённые при 1700 °С, показали относительную плотность 93,1%, 93,6% и 97,8% соответственно, что на ~23–30% выше, чем у TSC–0, спечённого при той же температуре. Однако дальнейшее увеличение содержания добавки до 20–30 мас.% приводит к разрушению образцов в результате разложения вторичных фаз и испарения кремния.

Резкое изменение свойств материала при переходе от температур 1400–1500 °С к 1600–1700 °С объясняется тем, что кремний в составе Ti–Si–C плавится при температурах выше 1410 °С. При 1400 °С кремний ещё твёрдый, и жидкая фаза не образуется, что ограничивает подвижность зёрен и тормозит образование МАХ-фазы. При 1500 °С кремний уже находится в жидком состоянии, но его высокая вязкость не позволяет обеспечить интенсивное взаимодействие с титаном и углеродом. Напротив, при температурах 1600–1700 °С жидкая фаза с пониженной вязкостью активно вступает во взаимодействие, способствуя формированию Ti_3SiC_2 и уплотнению материала. Под действием внешнего давления и в присутствии жидкой фазы усиливается подвижность зёрен SiC, что способствует их взаимному перераспределению и эффективному уплотнению.

После завершения синтеза в материале должны присутствовать только фазы SiC и TSC. Однако при повышении температуры фаза Ti_3SiC_2 может разлагаться с выделением паров кремния [305,306], что приводит к потерям массы и росту пористости. Это объясняет появление высокопористой структуры в образцах с содержанием добавки выше 15%.

Рентгенофазовый анализ образцов TSC–15, спечённых при различных температурах, подтверждает описанные различия в поведении керамики при спекании и предложенные механизмы фазообразования (Рисунок 105).

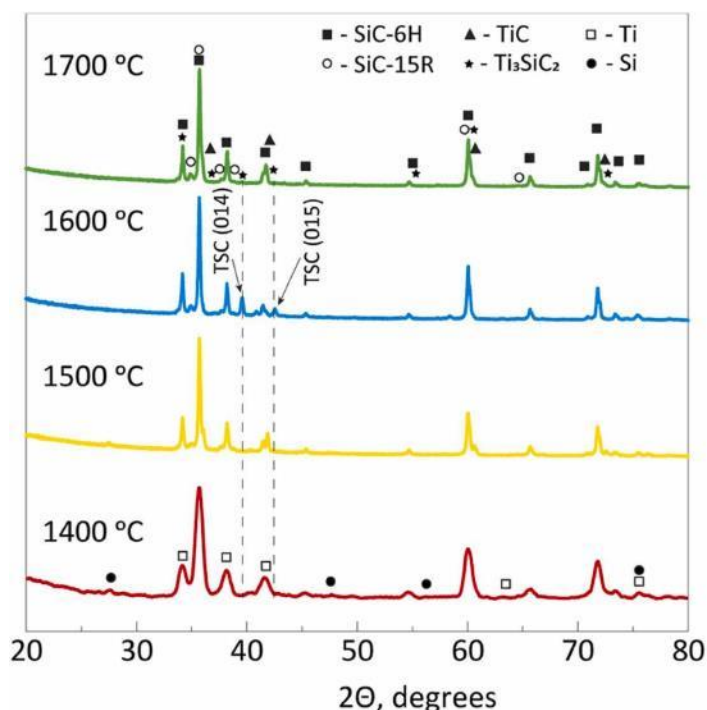


Рисунок 105 – РФА ИПС-образца TSC–15 полученного при разных температурах ИПС

Как видно, основными кристаллическими фазами в образце, спечённом при 1400 °С, являются SiC–6H и SiC–15R, а также элементы Ti, Si и C, которые присутствовали в материале

до спекания. При повышении температуры спекания до 1500 °C в рентгенограммах наблюдается образование фазы TiC и исчезновение пиков кремния. Дальнейшее повышение температуры до 1600 °C приводит к формированию кристаллической фазы TSC (Ti_3SiC_2), которая при 1700 °C почти полностью исчезает, что указывает на её разложение.

Следует также отметить, что относительная плотность образцов TSC–15, спечённых при 1700 °C, составляет около 98%, что примерно на 4% выше по сравнению с плотностью образцов TSC–5 и TSC–10, полученных при той же температуре. Это расхождение может быть связано с погрешностями при измерении плотности и расчётах теоретической плотности на основе фазового состава. Высокая плотность образца может указывать на то, что дальнейшее повышение температуры спекания не приведёт к существенному улучшению свойств керамики, а может, наоборот, вызвать разложение компонентов и рост пористости.

В целом можно заключить, что эффективное получение плотных керамик на основе SiC с добавкой Ti–Si–C методом ИПС требует температур в диапазоне от 1600 до 1700 °C [304]. Учитывая приведённые выше результаты, дальнейшие исследования образцов, полученных при 1400–1500 °C, не проводились.

Для оценки фазообразования и трансформаций, происходящих в процессе ИПС, был проведён рентгенофазовый анализ образцов с добавкой, спечённых при 1600 °C и 1700 °C. Результаты приведены на рисунке 106. Обработка рентгенограмм методом Ритвельда представлена в таблице 22. Следует отметить, что из-за низкого содержания карбида титана его дифракционные пики обнаруживаются с трудом, поэтому в некоторых случаях эта фаза не была определена при расчётах.

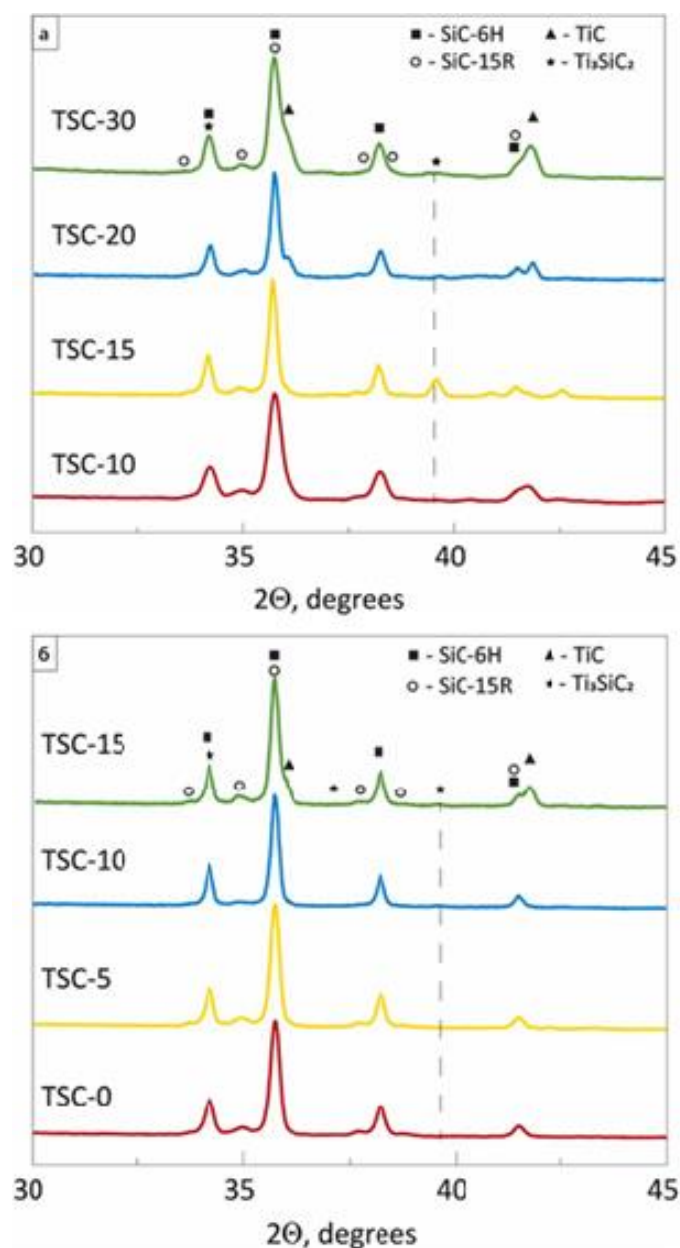


Рисунок 106 – РФА ИПС-образцов полученных при температуре ИПС 1600 °С (а) и 1700 °С (б)

Таблица 22 – Содержание основных кристаллических фаз РФА согласно Ритвельд расчетам

Образец	TSC-0	TSC-5	TSC-10		TSC-15		TSC-20	TSC-30
Температура спекания, °С	1700	1700	1600	1700	1600	1700	1600	1600
SiC-6H, мас.%	84,3	83,2	80	79,3	76,0	79,6	77,0	73,6
SiC-15R, мас.%	15,7	13,9	12,4	13,9	12,1	12,7	12,4	13,1
TiC, мас.%	-	2,9	4,7	5,2	1,0	7,2	5,8	9,3
Ti ₃ SiC ₂ , мас.%	-	-	2,9	1,6	10,9	0,5	4,8	4,0

Согласно результатам рентгенофазового анализа, основными кристаллическими фазами исследованных материалов являются полиморфы карбида кремния — SiC-6H и SiC-15R. Карбид титана также был обнаружен во всех образцах, спечённых при обеих температурах. Однако

следует отметить, что общее содержание TiC выше в образцах, спечённых при 1600 °С, достигая 9,3 мас.% в образце TSC–30. Формирование MAX-фазы TSC (Ti₃SiC₂) было зафиксировано в образцах TSC–10, TSC–15, TSC–20 и TSC–30 при обеих температурах, при этом максимальное содержание TSC-фазы (10,9 мас.%) наблюдалось в образце TSC–15, спечённом при 1600 °С.

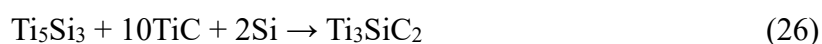
Низкое содержание фазы TSC в образцах, обработанных при 1700 °С, связано с возможным локальным перегревом во время процесса спекания, который может достигать 50–100 °С. Такой перегрев вызывает разложение фазы TSC с образованием свободного кремния и карбида титана. Важно подчеркнуть, что фаза TiC была также обнаружена в некоторых образцах, полученных при температуре 1500 °С. При дальнейшем увеличении температуры спекания наблюдается сначала снижение количества TiC (при 1600 °С), а затем его повторный рост (при 1700 °С). Это указывает на то, что при нагреве карбид титана сначала образуется напрямую из смеси исходных материалов по следующей реакции:



Одновременно возможно протекание реакции между титаном и кремнием с образованием силицида титана:



Далее взаимодействие TiC и Ti₅Si₃ приводит к образованию MAX-фазы Ti₃SiC₂:



Ранее сообщалось, что данная реакция сопровождается образованием промежуточных силицидов титана, карбида кремния и TiC в качестве побочных фаз [307]. При высокой температуре взаимодействие смеси 3TiC/2Si сначала приводит к образованию промежуточной фазы TiSi₂. На втором этапе силицид расходуется на формирование фазы Ti₃SiC₂ и SiC. По данным [307], реакция между 3TiC и 2Si начинается при температуре около 1340 °С, а разложение фазы TSC происходит при дальнейшем нагреве до 1700 °С согласно уравнению:



Таким образом, на основании приведённых данных можно заключить, что фаза TSC образуется в образцах, спечённых при 1600 °С, но при повышении температуры частично разлагается. Кроме того, установлено, что оптимальное содержание Ti–Si–C для получения максимального количества фазы TSC составляет 15 мас.% [304].

Для дальнейшего анализа была проведена сравнительная микроструктурная оценка образцов TSC–10 и TSC–15, поскольку они продемонстрировали наивысшую плотность при 1600 °С и 1700 °С, при этом значительно различаются по содержанию TSC-фазы.

Типичные изображения, полученные методом сканирующей электронной микроскопии с ЭДС картированием для образцов TSC–10 и TSC–15, спечённых при 1600 °С и 1700 °С, представлены на рисунке 107. Сравнительный анализ показал, что все образцы состоят из двух основных фаз: тёмно-серой матрицы SiC и светло-серых включений, содержащих титан. В целом, в образцах TSC–10 (Рисунок 107а,б) наблюдается меньше фаз на основе титана (таких как TiC и TSC), чем в образцах TSC–15 (Рисунок 107в,г), что обусловлено более высоким исходным содержанием Ti–Si–C добавки. Также можно заметить мелкие тёмные включения — поры, которые относительно равномерно распределены в микроструктуре образцов.

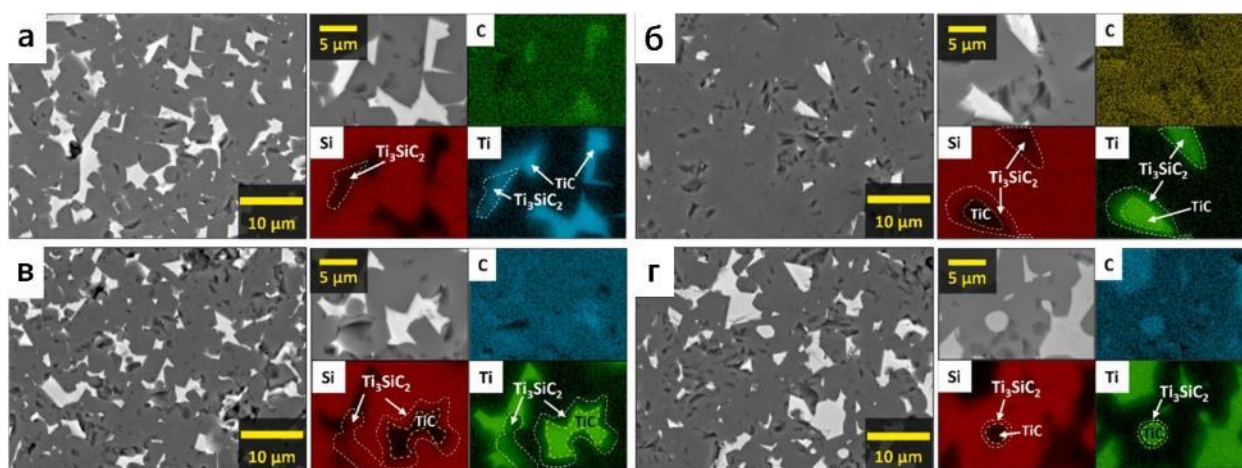


Рисунок 107 – СЭМ-изображения и элементное картирование ЭДС для ИПС-образцов с содержанием добавки Ti–Si–C: 10 мас.% (а,б), и 15 мас.% (в,г), полученных при температурах: 1600 °С (а,в) и 1700 °С (б,г)

Тем не менее, по их вытянутой форме и острым краям можно заключить, что поры образовались в процессе полировки в результате выкрашивания зёрен, а не из-за недостаточного уплотнения или неполного спекания. Косвенным подтверждением этого служит также сравнение микроструктур образцов TSC–10, спечённых при 1600 °С и 1700 °С (Рисунок 107а,б). Видно, что в образце, полученном при 1700 °С, количество фаз, содержащих титан, существенно ниже, чем в образце при 1600 °С, однако число пор выше. Это указывает на то, что поры формируются в

результате удаления соединений на основе титана, которые, по-видимому, имеют более слабую связь с матрицей SiC по сравнению с самими зёрнами SiC.

С другой стороны, сравнение образцов TSC–10 и TSC–15 показывает, что в последнем фаза на основе титана распределена более равномерно, а воздействие полировки на неё минимально. Это, в свою очередь, может свидетельствовать о более прочной межфазной связи, вероятно обусловленной формированием большего количества МАХ-фазы TSC при более низких температурах спекания. В целом механизм процесса можно описать следующим образом: при температуре около 1410 °С плавится кремний, что способствует подвижности зёрен под действием внешнего давления и образованию кристаллов TiC, одновременно ускоряя взаимодействие кремния с другими компонентами смеси. Однако прямая реакция кремния с углеродом протекает медленно. Кроме того, за счёт взаимодействия TiC с кремнием на границах зёрен формируется МАХ-фаза TSC, что подтверждается анализом распределения элементов на картограммах (Рисунок 107). Видно, что в большинстве случаев фаза TSC образуется в виде оболочки на поверхности кристаллов TiC, что отражено на картограммах по кремнию и титану как области жёлтого цвета (фаза TiC) и белого цвета (фаза TSC).

Фаза TSC термодинамически нестабильна выше 1450 °С и начинает разлагаться с образованием TiC и Si [308]. При дальнейшем повышении температуры скорость разложения возрастает. Сравнение выделенных областей TSC в образцах TSC–10 и TSC–15 показывает, что повышение температуры ИПС приводит к уменьшению толщины слоя TSC-фазы в 4–7 раз, что также согласуется с результатами рентгенофазового анализа (Таблица 22). Кроме того, в присутствии углерода разложение TSC-фазы может способствовать образованию вторичного карбида кремния. В этом случае реакция разложения может быть описана уравнением [307]:



В результате таких фазовых превращений и высоких температур спекания формируются плотные керамические структуры в образцах с оптимальным содержанием добавки Ti–Si–C (10–15 мас.%) и при температурах спекания 1600–1700 °С. Итоговая микроструктура керамики включает исходный карбид кремния (SiC–6H и SiC–15R), зёрна TiC, вторичный карбид кремния, фазу TSC, а также следы непрореагировавших Si, C и Ti. Тем не менее, при высоком содержании добавки Ti–Si–C наблюдается рост пористости, обусловленный выделением примесных газов, разложением TSC с образованием газообразного кремния и эффектом Киркендалла.

Таблица 23 – Сравнение характеристик керамики на основе SiC

Материал	Метод спекания	Плотность, г/см ³ (ρ_{rel} , %)	Твердость HV, ГПа	Прочность на сжатие σ , МПа	Модуль упругости E, ГПа	Ссылки
RSiC	Спекание рекристаллизованного SiC при 2500 °C	2,60	20 – 25	100	250	[309,310]
RbSiC ~10 мас.% свободного Si	Реакционноспеченный SiC + (Si + C) 1500–1600 °C	2,60	20 – 25	250	250	[311,312]
SiSiC ~10 мас.% свободного Si	SiC + (Si (избыток) + C) 1500–1600 °C	3,12	23 – 26	350	400	[313–315]
SSiC	Твердофазное спекание SiC 2000–2200 °C	3,15	22 – 30	430	410	[316]
LPSSiC YAG	Жидкофазное спекание SiC + (YAG) 1850–1950 °C	3,21	16 – 20	350 – 530	420	[317,318]
LPSSiC Al ₂ O ₃ –CeO ₂	Жидкофазное спекание SiC + 7 мас.% Al ₂ O ₃ –CeO ₂ 1840 °C	(99,1 %)	23,04 ± 1,67 GPa	437	-	[319]
HPSiC SiC	Горячее прессование SiC 1800–1900 °C	3,20	28 – 30	640	450	[320]
SiC	ИПС 2150 °C	3,18	32 ± 0,7	490	440	[321]
SiC + 10% (Ti+Si+C)	РИПС 1700 °C	~ 3,10 (93,6%)	32 ± 0,6	550 ± 11	470 ± 10	данная работа
SiC + 15% (Ti+Si+C)	РИПС 1700 °C	~ 3,27 (97,8%)	25 ± 0,4	460 ± 9	420 ± 10	данная работа

Из представленных данных видно, что общее повышение температуры спекания с 1600 °C до 1700 °C приводит к увеличению предела прочности на сжатие σ (Рисунок 108а), модуля упругости E (Рисунок 108б) и твёрдости HV (Рисунок 108в) для обеих исследуемых композиций. Например, образцы с минимальной (345 МПа) и максимальной (550 МПа) прочностью содержат одинаковое количество добавки (10 мас.%, TSC–10), но получены при разных температурах — 1600 °C и 1700 °C соответственно. В то же время образцы TSC–15, синтезированные при 1600 °C и 1700 °C, демонстрируют промежуточные значения прочности — 410 МПа и 450 МПа соответственно.

Значения модуля упругости E следуют аналогичной тенденции: наименьшее значение 415 ГПа зафиксировано для TSC–10 (1600 °C), далее следуют TSC–15 (1600 °C) — 425 ГПа, TSC–15 (1700 °C) — 438 ГПа и, наконец, TSC–10 (1700 °C) — 485 ГПа. Аналогичная закономерность наблюдается и для твёрдости: оба образца TSC–10 показывают более высокие значения (30 ГПа

и 32 ГПа при 1600 °С и 1700 °С соответственно), чем TSC–15 (23 ГПа и 25 ГПа при тех же температурах), превышая их примерно на 30 %.

Различия в механических свойствах образцов, спечённых при 1600 °С и 1700 °С, можно объяснить изменением фазового состава и микроструктуры. Согласно данным РФА и СЭМ (Рисунок 106, Рисунок 107, Таблица 22), образцы, полученные при 1600 °С, содержат максимальное количество фазы TSC. Известно, что данная МАХ-фаза обладает сравнительно низкой твёрдостью (4–7 ГПа [322]) и модулем упругости (325 ГПа [323]). В то же время, в образцах, полученных при 1700 °С, фаза TSC практически отсутствует, что объясняется её разложением при повышенной температуре и ростом доли более твёрдых фаз — карбидов SiC и TiC. Дополнительно формирование межфазных границ SiC–TiC играет ключевую роль в упрочнении, такие границы выступают эффективными барьерами для распространения трещин. При нагружении трещина либо отклоняется вдоль границы, либо вынуждена огибать зерно TiC, что увеличивает её путь и требует большей энергии для дальнейшего роста. Кроме того, высокая твёрдость ($HV = 29\text{--}32$ ГПа) и модуль упругости ($E = 440$ ГПа) TiC [324] усиливают сопротивление локальной деформации, обеспечивая дополнительное повышение прочности материала.

Другими важными факторами, влияющими на механические характеристики, являются пористость керамики и содержание вторичного карбида кремния, который обладает менее прочной связью с основной SiC-матрицей. Вторичный SiC осаждается на границах зерен или в порах, и обычно имеет другую морфологию (например, более рыхлую или игольчатую), также может быть менее упорядочен и не образовывать плотного контакта с основной матрицей. Так, более высокая доля вторичного SiC в образце TSC–15 (1700 °С) по сравнению с TSC–10 (1700 °С) приводит к снижению его механических свойств. С другой стороны, образец TSC–10 (1600 °С) демонстрирует наибольшую пористость среди всех четырёх композиций, что также существенно снижает его прочность и модуль упругости. Таким образом, механические свойства исследуемых керамик логично коррелируют с их плотностью и определяются их микроструктурой и фазовым составом.

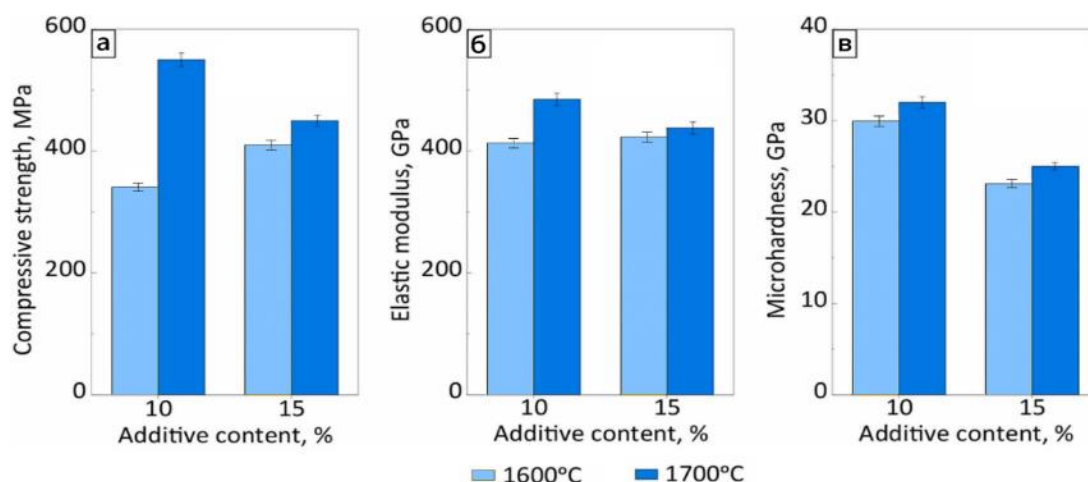


Рисунок 108 – Прочность при сжатии (а), модуль упругости (б) и твёрдость (в) ИПС-образцов TSC–10 и TSC–15, полученных при 1600 °С и 1700 °С.

Согласно представленным данным, ранее спекание керамических материалов на основе SiC преимущественно проводилась при температурах выше 1900 °С. В тех случаях, когда температура была ниже (1500–1600 °С), в материале, как правило, сохранялось значительное количество нежелательных свободных элементов, таких как кремний или углерод. В отличие от них, образцы, описанные в данной работе, характеризуются сравнительно низкой температурой спекания, высокой плотностью и механическими свойствами, сопоставимыми с лучшими из ранее полученных образцов SiC-керамик.

В настоящем исследовании была получена плотная керамика на основе SiC методом РИПС с добавкой реакционной порошковой смеси Ti–Si–C в количестве от 0 до 30 мас.%. Были исследованы фазовый состав, микроструктура и механические свойства полученных образцов. Ниже приведены основные выводы и результаты:

1. Повышение температуры спекания от 1400 до 1700 °С значительно улучшает качество керамики при содержании добавки Ti–Si–C в диапазоне 5–15 мас.%. При этом температура не ниже 1600 °С необходима для достижения плотности выше 90% для образцов с 10–15 мас.% добавки, а для получения плотной керамики (>93%) с содержанием добавки 5–15 мас.% требуется температура 1700 °С. Температуры ниже 1600°C не позволяют получать высококачественную керамику ни в одном из исследованных диапазонов содержания добавок. Кроме того, значения плотности чистого SiC, изготовленного при температуре 1700 °С, и образцов, содержащих 20-30 мас.% добавки Ti–Si–C, изготовленных при температуре 1600°C, не превышают ~70% и ~88%, соответственно. В свою очередь, повышение температуры спекания образцов TSC–20 и TSC–30 до 1700°C приводит к разрушению керамики вследствие разложения и испарения компонентов.

2. Изначальное уплотнение в образцах с добавками связано с плавлением кремния при 1410 °С, что улучшает спекаемость за счёт повышения подвижности зёрен и заполнения пор жидкой фазой. При более высоких температурах (1600–1700 °С) основным фактором становится образование МАХ-фазы Ti_3SiC_2 по границам зёрен, что способствует лучшему сцеплению частиц SiC . Наибольшее содержание Ti_3SiC_2 (10,9 мас.%) было обнаружено в образце с 15 мас.% добавки, спечённом при 1600 °С (~ 93,2%). Дальнейшее повышение температуры до 1700 °С приводит к разложению МАХ-фазы с образованием TiC , вторичного SiC , а также к испарению кремния.

3. Керамика с 10 мас.% добавки (1700 °С) показала прочность на сжатие 550 МПа и твёрдость 32 ГПа. В то же время композит с содержанием МАХ-фазы (15 мас.%, 1600 °С) демонстрировал прочность 410 МПа и твёрдость 23 ГПа. Повышенные механические характеристики объясняются сложной фазовой композицией и микроструктурой, эффективно препятствующей распространению трещин за счёт рассеивания напряжений на структурных элементах композита.

В данном разделе показано, что применение метода РИПС с реакционной добавкой Ti-Si-C позволяет получать плотные SiC -керамики с относительной плотностью 93,6–97,8% и высокими механическими характеристиками. При этом температура спекания существенно ниже, чем у аналогичных материалов с сопоставимыми свойствами, полученных ранее. Результаты имеют высокий потенциал практического применения для изготовления конструкционной SiC -керамики и могут служить основой для дальнейшего развития технологий спекания тугоплавких керамических материалов.

5.5 Керамические композиты $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$

Керамика на основе $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$ одновременно обладает свойствами карбида и нитрида кремния. Карбид кремния является не только легким, но и одним из самых твердых керамических материалов, а также обладает отличной теплопроводностью, низким коэффициентом теплового расширения и крайне высокой устойчивостью к воздействию кислот и щелочей. Нитрид кремния в свою очередь обладает превосходным сочетанием следующих свойств: он практически такой же легкий, как карбид кремния, но в то же время его микроструктура обеспечивает отличную устойчивость к тепловым ударам, а высокая трещиностойкость придает ему высокое сопротивление ударным нагрузкам.

Также стоит отметить, что традиционные технологии создания керамики обладают рядом существенных недостатков, среди которых следует отметить высокие временные и энергетические затраты. В основном данная технология состоит из двух основных этапов: (1)

получение керамических порошков: длительность синтеза порошка 10-30 часов; (2) горячее прессование: полный цикл (нагрев-спекание-остывание) длится ~24 часа. В связи с этим, для повышения экономических показателей (себестоимость, трудоёмкость, удельные расходы материалов и ТЭР) актуальным является разработка новых нетрадиционных технологических подходов для получения таких материалов. В этой части проекта предлагается исследование и совмещение трех уникальных методов: ВЭМО, СВС и ИПС/РИПС.

Для получения керамики $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$ использовали порошковую смесь состава $\text{SiC-20 об.}\%$ Si_3N_4 (Рисунок 109а,в). Смесь готовили с помощью ВЭМО в планетарной мельнице при 694 об/мин ($K = 1,0$) в течение 5 минут. Такая короткая длительность была выбрана с целью минимизации загрязнения порошков железом от размольных тел.

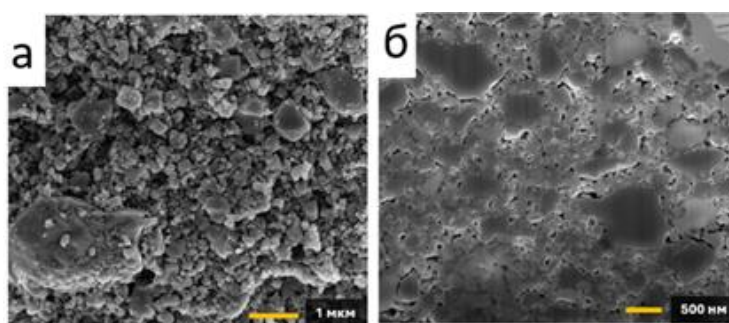


Рисунок 109 – Морфология порошков (а) и шлифа (б) для $\text{SiC-20 об.}\%$ Si_3N_4

На рисунке 109а представлена морфология порошков после ВЭМО, видно, что в смеси $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$ (Рисунок 109а) частицы имеют размерный диапазон (от субмикронных до нескольких микрон), с характерной угловатой морфологией и признаками агломерации. На рисунке 109б показан шлиф данной смеси. Данные изображения позволяют оценить внутреннюю структуру и распределение компонентов в агломерате $\text{SiC/Si}_3\text{N}_4$ после ВЭМО. В агломератах $\text{SiC/Si}_3\text{N}_4$ (Рисунок 109б) видна развитая внутренняя микропористость и относительно рыхлая структура. Это указывает на неполную плотность отдельных частиц $\text{SiC/Si}_3\text{N}_4$ после механической обработки, а также сохраняющийся гетерогенный характер смеси.

Компактные материалы $\text{SiC-20}\%\text{Si}_3\text{N}_4$ получали методом ИПС при скорости нагрева 100 °C/мин и температурах спекания 1550–1700 °C. РФА порошковых смесей $\text{SiC-20}\%\text{Si}_3\text{N}_4$ и ИПС-образцов $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$ показаны на рисунке 110. При спекании композитов на основе нитрида кремния методом ИПС ключевым фактором, определяющим стабильность фазы Si_3N_4 , является термодинамическое равновесие между процессами уплотнения и разложения. В системе $\text{SiC-20}\%\text{Si}_3\text{N}_4$ при температуре ИПС 1600 °C и 1700 °C, давлении 50 МПа и выдержке 10 минут наблюдается соответственно частичное и полное разложение нитрида кремния. Это подтверждается отсутствием его характерных пиков на дифрактограммах (Рисунок 110,

оранжевая и синяя кривые). При снижении температуры спекания до 1550 °С нитрид кремния частично сохраняется (Рисунок 110, сиреневая кривая). Однако наличие дифракционных пиков, соответствующих элементарному кремнию, указывает на частичное разложение Si_3N_4 и выделение свободного кремния как одного из продуктов разложения

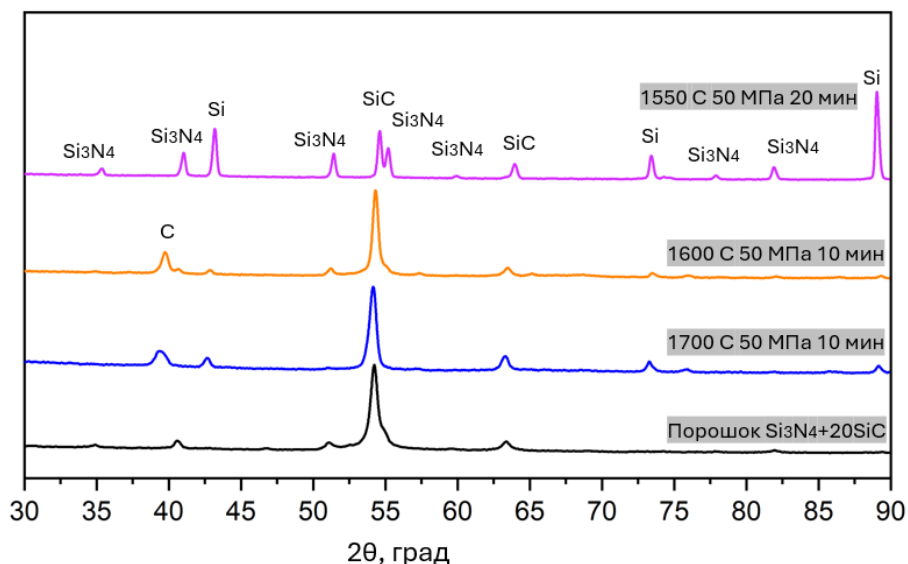


Рисунок 110 – РФА порошковой смеси SiC –20% Si_3N_4 после ВЭМО длительностью 5 минут и ИПС-образцов SiC - полученных при температурах спекания от 1550 до 1700 °С

Рентгеноструктурные параметры порошковой смеси SiC –20% Si_3N_4 и ИПС-образца полученного при 1550 °С представлены в таблице 24. Обработку спектров проводили методом Le-Bail, уточняли такие параметры, как: Zero shift, параметры решеток, W, V, U. Структурные модели брали из открытой базы Crystallography Open Database (COD). Абсолютная ошибка в определении параметров решеток составляет $\pm 0,01$ анг.

Таблица 24 – Рентгеноструктурные параметры SiC –20% Si_3N_4

Образец	Фаза	Структурный тип	Параметры решетки, анг.	Rw, %
Порошок SiC – Si_3N_4	Beta- Si_3N_4	P6 ₃ /m	a = 7,59 c = 2,90	7,16
	3C-SiC	F-43m	a = 4,34	
ИПС-образец 1550 °С SiC – Si_3N_4	Beta- Si_3N_4	P6 ₃ /m	a = 7,59 c = 2,90	18,75
	3C-SiC	F-43m	a = 4,34	
	Si	Fd-3m	a = 5,43	

В системе SiC – Si_3N_4 наблюдается интенсивное разложение нитрида кремния, что связано с его термодинамической неустойчивостью при повышенных температурах в условиях низкого

парциального давления азота — типичного для ИПС, проводимого либо в вакууме (обычно от 10 до 40 Па), либо в инертной атмосфере (при давлении менее 1 атм). Разложение происходит по уравнению $\text{Si}_3\text{N}_4 \leftrightarrow 3\text{Si} + 2\text{N}_2\uparrow$. Такая реакция существенно ускоряется при температурах выше 1500 °С. Это связано с рядом факторов, во-первых, в системе отсутствует жидкая фаза, способная герметизировать поры и затруднить выход азота. Во-вторых, под действием импульсного тока в процессе ИПС усиливается джоулевый нагрев и возрастает диффузионная подвижность атомов [325,326], что способствует ускорению α - β -превращения и тем самым дестабилизирует кристаллическую решётку Si_3N_4 . Подобный эффект подтверждён в работе [327], где показано, что в токопроводящих композитах Si_3N_4 -TiN интенсивный ток приводит к более быстрому уплотнению и фазовым превращениям по сравнению с монокристаллическим Si_3N_4 . Также важно отметить, что в условиях ИПС может быть локальный перегрев образца. Наконец, короткое время выдержки (порядка 10 минут) не позволяет завершить уплотнение до начала активного разложения нитрида. В результате на дифрактограммах (Рисунок 110) фиксируются фазы SiC и свободный кремний, образующийся в результате термического распада Si_3N_4 .

Согласно литературным данным, при спекании нитрида кремния при высоких температурах обычно формируется стеклообразная фаза [328–330]. Эта фаза образуется за счёт поверхностного слоя диоксида кремния (SiO_2), который возникает в результате испарения азота (Si-N) и взаимодействия с оксидными добавками (Y_2O_3 и Al_2O_3). Поверхностный слой SiO_2 эффективно смачивает зёрна нитрида кремния, способствуя образованию жидкой фазы, которая распределяется по границам зёрен и активирует процессы спекания. Таким образом, введение оксидных добавок, таких как Y_2O_3 и Al_2O_3 , может радикально изменить поведение системы SiC- Si_3N_4 за счёт образования при температурах выше 1500 °С жидкой фазы в системе Y-Al-Si-O-N [331]. Может формироваться фаза $\text{Y}_2\text{SiAlO}_5\text{N}$, возникающая в результате взаимодействия Y_2O_3 и Al_2O_3 с поверхностным SiO_2 или за счёт частичного разложения нитрида и взаимодействия с выделяющимся кремнием [331]. Такая жидкая фаза играет сразу несколько ролей. Во-первых, она способствует герметизации поверхности частиц Si_3N_4 , эффективно заполняя поры, и тем самым ограничивает выход азота, смещая равновесие разложения в сторону сохранения нитрида. Во-вторых, она ускоряет процессы уплотнения за счёт действия капиллярных сил способствуя эффективной консолидации даже при температурах около 1600 °С. Кроме того, растворённый азот стабилизируется в виде оксинитридных комплексов, что дополнительно снижает вероятность его выделения в газовую фазу и сохраняет Si_3N_4 в составе материала.

Как видно из рентгенограммы (Рисунок 111) ИПС продолжительностью 20 минут при 1600 °С обеспечивает получение композита SiC–Si₃N₄ с сохранением нитрида, на дифрактограмме отчётливо идентифицируются фазы β-Si₃N₄ и SiC, что подтверждает успешное стабилизирующее воздействие оксидных добавок. Иттрий-алюминиевый гранат Y₃Al₅O₁₂ [332] или Y₂SiAlO₅N [331] не обнаружены. Рентгеноструктурные параметры порошковой смеси SiC–20%Si₃N₄ с добавлением 5% Y₂O₃ и 2% Al₂O₃ и ИПС-образца полученного при 1600 °С представлены в таблице 25.

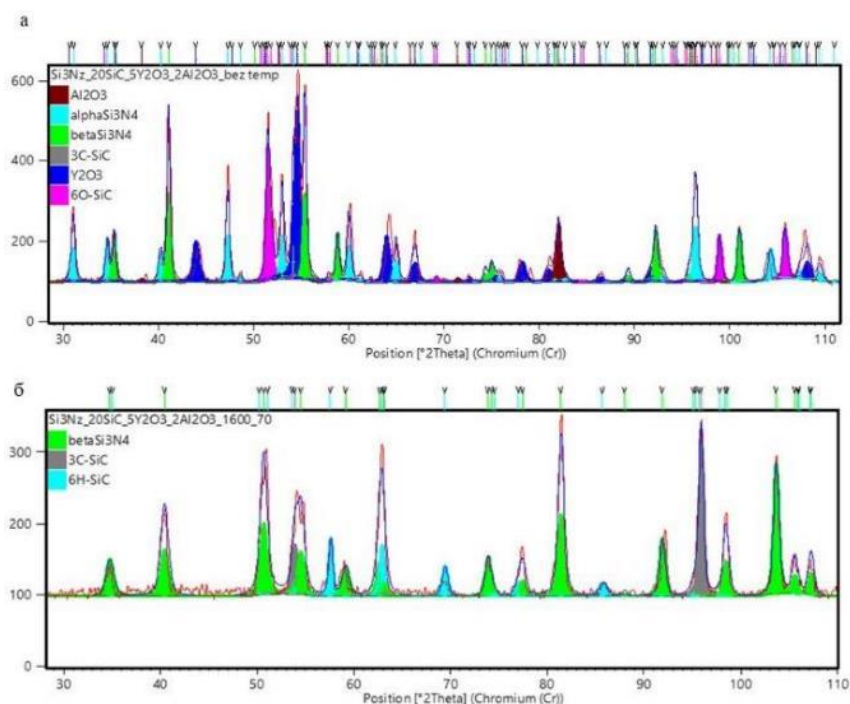


Рисунок 111 – РФА порошковой смеси (а) SiC–20%Si₃N₄ с добавлением 5% Y₂O₃ и 2% Al₂O₃ после ВЭМО длительностью 5 минут и (б) ИПС-образцов полученных при 1600 °С

Таблица 25 – Рентгеноструктурные параметры SiC–20%Si₃N₄ с добавлением 5% Y₂O₃ и 2% Al₂O₃

Образец	Фаза	Структурный тип	Параметры решетки, анг.	R _w , %
Порошок SiC–Si ₃ N ₄ –Al ₂ O ₃ –Y ₂ O ₃	Beta-Si ₃ N ₄	P6 ₃ /m	a = 7,51 c = 2,96	11,3
	Alpha-Si ₃ N ₄	P3 ₁ C	a = 7,66 c = 5,55	
	3C-SiC	F-43m	a = 4,35	
	6O-SiC	CmC21	a = 3,08 b = 5,30 c = 15,46	
	Al ₂ O ₃	R-3C	a = 4,73 c = 13,22	
	Y ₂ O ₃	Ia-3	a = 10,57	
ИПС-образец 1600 °С SiC–Si ₃ N ₄ –Al ₂ O ₃ –Y ₂ O ₃	Beta-Si ₃ N ₄	P6 ₃ /m	a = 7,59 c = 2,90	7,31
	3C-SiC	F-43m	a = 4,35	
	6H-SiC	P6 ₃ /mc	a = 3,09 c = 15,06	

Таким образом, применение оксидных добавок не только предотвращает разложение нитрида кремния, но и существенно ускоряет процесс уплотнения и способствует формированию стабильной и плотной микроструктуры (Рисунок 112), пригодной для использования в условиях высоких температур и агрессивных сред. После оптимизации спекания получены керамические материалы с относительной плотностью выше 99%, с максимальной твердостью по Виккерсу $21,7 \pm 0,3$ ГПа. Измеренные значения трещиностойкости составили $4,7\text{--}5,6$ МПа·м^{1/2}, что также подтверждает высокое качество полученных материалов.

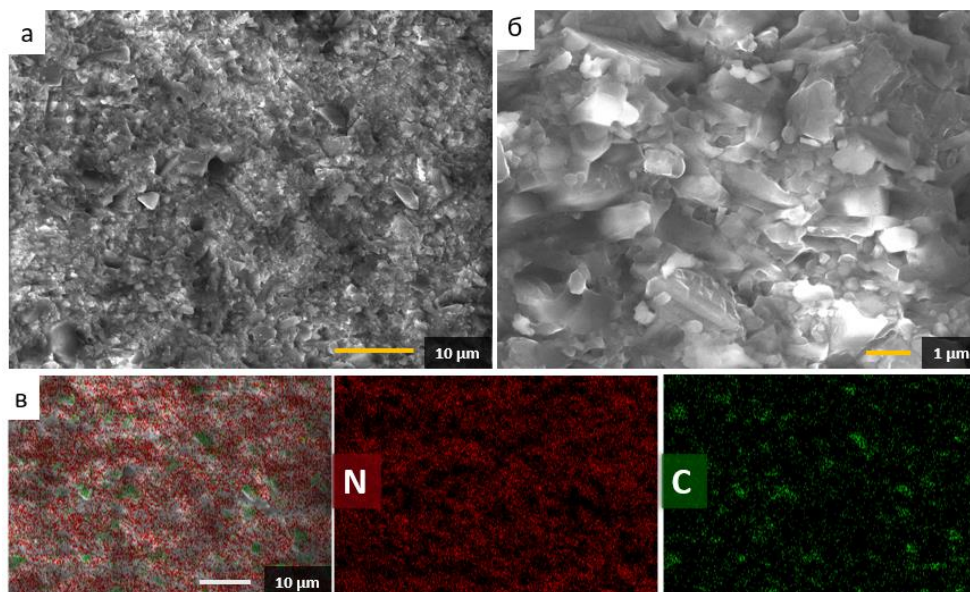


Рисунок 112 – Излом керамики SiC–Si₃N₄

Разработанная керамика на основе модельного состава SiC–20%Si₃N₄ демонстрирует потенциал для расширения областей применения. За счёт варьирования соотношения между фазами SiC и Si₃N₄ возможно целенаправленно регулировать объемное электрическое сопротивление материала. Это открывает возможность подбора оптимального состава, обладающего электрофизическими характеристиками, соответствующими требованиям керамики для специализированных применений — в частности, для газонаполненных времяпролетных детекторов с заданным сопротивлением порядка $\sim 5 \times 10^9$ Ом·см. Подобные материалы представляют интерес для реализации проектов, осуществляемых в рамках НИЦ «Курчатовский институт» и ЦЕРН.

Электрическое сопротивление керамических композитов на основе Si₃N₄–SiC представляет собой чувствительный параметр, зависящий от множества факторов. К ним относятся кристаллографическая модификация и чистота исходных порошков, размеры и морфология частиц, плотность и микроструктура спечённого тела, температура и условия спекания, наличие и распределение вторичных фаз, а также режим измерения электрических

характеристик. В данной работе исследованы два состава, содержащие 15 и 25 мас.% SiC, с целью оценки возможности управления объемным сопротивлением. На рисунке 113 представлены ИПС-образцы и установка измерения удельного сопротивления.

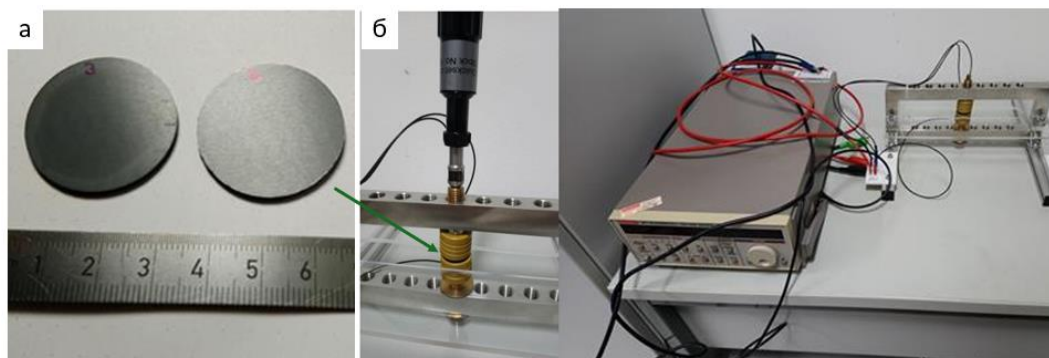


Рисунок 113 – (а) ИПС-образцы $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ и (б) установка измерения удельного сопротивления

Образец с 15 мас.% SiC показал сопротивление $2,59 \times 10^{12} \text{ Ом} \cdot \text{см}$, что превышает целевой уровень более чем на три порядка и указывает на диэлектрическое поведение. Вероятно, в этом случае частицы SiC распределены изолированно, не образуя проводящих цепочек, что не позволяет реализовать механизмы электронного транспорта через весь объём материала. В противоположность этому, образец с 25 мас.% SiC продемонстрировал резкое снижение сопротивления до $2,29 \times 10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, что на уже в свою очередь три порядка ниже требуемого диапазона. Подобное снижение объясняется формированием непрерывной проводящей сети, типичной для перколяционного перехода [333], при котором проводящие частицы SiC начинают формировать сквозные каналы в диэлектрической матрице Si_3N_4 , обеспечивая эффективную электропроводность.

Таким образом, полученные результаты демонстрируют классическое поведение композитной системы вблизи перколяционного порога. Это подчёркивает высокую чувствительность сопротивления к содержанию проводящей фазы. Для достижения целевого уровня электросопротивления ($\sim 10^9 \text{ Ом} \cdot \text{см}$) требуется более точная настройка массовой доли SiC — предположительно в интервале 18–22 мас.%. Дополнительную роль может играть оптимизация спекания и микроструктурной однородности, обеспечивающая стабильную морфологию и контакт между фазами. Полученные данные позволяют сформировать стратегию по управлению проводящими свойствами керамики на основе $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ и представляют практический интерес для функциональных приложений, включая компоненты детекторных систем и инженерную керамику с контролируруемыми электрическими характеристиками.

5.6 Керамические композиты SiC–HfCN

За последние десятилетия интерес к ультравысокотемпературным керамикам (УВТК) значительно возрос в связи с их потенциалом для работы в экстремальных условиях. К данному классу относятся бориды, карбиды и нитриды тугоплавких металлов, а также более сложные соединения, например карбонитриды и многокомпонентные карбиды переходных металлов, характеризующиеся температурами плавления выше 3000 °С [334–337]. Однако для эксплуатации в высокотемпературных окислительных средах одних только рекордных температур плавления недостаточно. Материалы должны обладать фазовой стабильностью, высокими механическими характеристиками, стойкостью к окислению и абляции. Именно эти требования ограничивают использование УВТК в аэрокосмической отрасли.

Большинство соединений данного класса интенсивно окисляются уже в диапазоне 400–1200 °С, формируя пористые оксидные плёнки [338,339], которые не способны защитить поверхность от дальнейшего разрушения. Так, карбид гафния начинает активно взаимодействовать с кислородом при ~800 °С [340], образуя слой HfO_2 , склонный к растрескиванию и утрате целостности. Это облегчает диффузию кислорода и ускоряет деградацию материала.

Другим слабым местом однофазных УВТК является низкая трещиностойкость, что делает их чувствительными к термическому удару [341]. Для повышения окислительной стойкости и эксплуатационных характеристик в диапазоне 400–1600 °С разрабатываются композиционные материалы, в состав которых вводят кремнийсодержащие компоненты (SiC , MoSi_2 , SiBCN и др.). Эти соединения способны формировать плотные оксидные слои при 1000–1200 °С, эффективно ограничивающие диффузию кислорода [342–345].

Например, в работе [346] показано, что при окислении композиции SiBCN/HfC при 1500 °С в течение 5 часов формируется плотный слой HfSiO_4 за счёт взаимодействия HfO_2 и SiO_2 . Образовавшийся слой HfSiO_4 имеет гораздо меньший коэффициент диффузии кислорода по сравнению с SiO_2 и $\text{B}_2\text{Si}_2\text{O}_3$ [347], что обеспечивает более надёжную защиту. Согласно [348], покрытие HfC с добавкой 10 масс.% SiC на основе углеграфитового композита эффективно предотвращает разрушение в пламени ацетилена, благодаря образованию защитного оксидного слоя системы Hf-Si-O , препятствующего проникновению кислорода и повышающего стойкость к абляции. Аналогичные результаты получены и при исследовании покрытий HfC/SiC на углеграфитовых материалах, где защитная роль HfSiO_4 была также подтверждена [349].

Отдельно следует отметить положительное влияние SiC при введении его в количестве 10–20 об.% в состав УВТК: он способствует ускорению уплотнения, снижению температуры консолидации [350], улучшению механических свойств и почти двукратному уменьшению

плотности материала. В совокупности эти факторы делают такие композиты особенно перспективными для использования в конструкциях космических аппаратов [351,352].

Карбид гафния и керамические материалы на его основе активно исследуются благодаря высокому потенциалу для применения в условиях сверхвысоких температур, высокой фазовой стабильности, хорошим химическим и термомеханическим характеристикам [340,353–357]. Одним из подходов к улучшению свойств таких материалов является образование карбонитридов путём замещения атомов углерода атомами азота в неметаллической подрешётке. Такая подстановка изменяет концентрацию валентных электронов, что позволяет повысить твёрдость и трещиностойкость [358]. Также было предсказано, что $\text{HfC}_{0.5}\text{N}_{0.38}$ может иметь даже более высокую температуру плавления, чем HfC [359]. Эти данные были экспериментально подтверждены работе [360], где методом СВС были получены порошки $\text{HfC}_{0.5}\text{N}_{0.35}$ с более высокой температурой плавления по сравнению с коммерческим HfC . Керамика на основе карбонитрида гафния, полученная из синтезированного порошка, также показала более высокую твёрдость и трещиностойкость по сравнению с карбидом гафния. Однако сам по себе карбонитрид гафния обладает недостаточной окислительной стойкостью для применения при ультравысоких температурах. При окислении, как и в случае с HfC , на поверхности образуется хрупкий оксид HfO_2 , который не обеспечивает надёжной защиты материала в окислительной среде.

Поэтому, для повышения окислительной стойкости данного соединения необходимо его модифицирование соединениями, способными образовывать плотные слои с низкой кислородной проницаемостью. В связи с этим, в настоящей работе в качестве добавки к порошку карбонитрида гафния был использован порошок SiC для изучения его влияния на спекаемость УВТК HfCN .

Перед ИПС порошки были перемешаны в режиме НЭМО (347 об/мин, $K = 1,0$) в течение 10 минут. Компактные образцы HfCN и композиты HfCN с добавкой SiC были получены методом ИПС на установке Labox 650 (SinterLand, Япония). В качестве матрицы композиционного материала использовали СВС-порошок карбонитрида гафния ($\text{HfC}_{0.5}\text{N}_{0.35}$, средний размер частиц около 60 мкм), полученный методом СВС из смеси $\text{Hf} + 0,5\text{C}$ в атмосфере азота, как описано в работе [360]. В качестве второй фазы использовали порошок карбида кремния со средним размером частиц около 5 мкм, который добавляли в количестве 10 и 20 мас.% к порошку карбонитрида гафния. В процессе ИПС применяли скорость нагрева 100 °С/мин, выдержка при максимальной температуре 20 минут и давление прессования 50 МПа. Температура спекания 1600–1900 °С для образцов HfCN-SiC , а также 1800 и 2000 °С для HfCN . Методом ИПС были получены керамические диски диаметром 12,7 мм и толщиной до 3 мм.

Для определения минимальной температуры спекания образцов HfCN с добавкой SiC было проведено уплотнение при температурах 1700, 1800 и 1900 °С. ИПС-образцы демонстрировали схожие значения плотности и механических характеристик (Таблица 26).

Таблица 26 – Плотность, твердость и трещиностойкость ИПС-образцов HfCN-SiC

ИПС-образцы	Температура, °С	Относительная плотность, (%)	Твердость HV ₅ , (ГПа)	Трещиностойкость K _{1C} , (МПа·м ^{1/2})*
HfCN	2000	98,1 ± 0,2	21,3 ± 0,55	4,7 ± 0,3
HfCN-10 мас.% SiC	1700	88 ± 0,3	18,3 ± 0,7	5,1 ± 0,1
	1800	98 ± 0,5	18,4 ± 0,4	5,3 ± 0,2
	1900	98 ± 0,6	18,6 ± 0,2	5,4 ± 0,1
HfCN-20 мас.% SiC	1700	92,1 ± 0,5	19,3 ± 0,2	5,4 ± 0,5
	1800	99 ± 0,8	20,2 ± 0,2	5,1 ± 0,2
	1900	99 ± 0,9	19,7 ± 0,4	5,0 ± 0,4

*Для расчета трещиностойкости были использованы следующие значения модулей упругости: для HfCN-10 мас.% SiC 335 ГПа; для HfCN-20 мас.% SiC 342 ГПа.

На рисунке 114 представлены микроструктуры ИПС-образца HfCN, а также композитов HfCN-SiC [361]. HfCN спеченный при 2000 °С (Рисунок 114а) имеет относительную плотность 98% и твердость 21,3 ГПа. На рисунках 114б,в представлены микроструктуры ИПС-образцов HfCN-SiC. Фаза карбида кремния (тёмные области) равномерно распределена в матрице карбонитрида гафния (светлые области). Повышение температуры выше 1800 °С не приводило к существенному увеличению твёрдости и плотности для HfCN-SiC, поэтому все последующие исследования проводились на образцах, спечённых при 1800 °С.

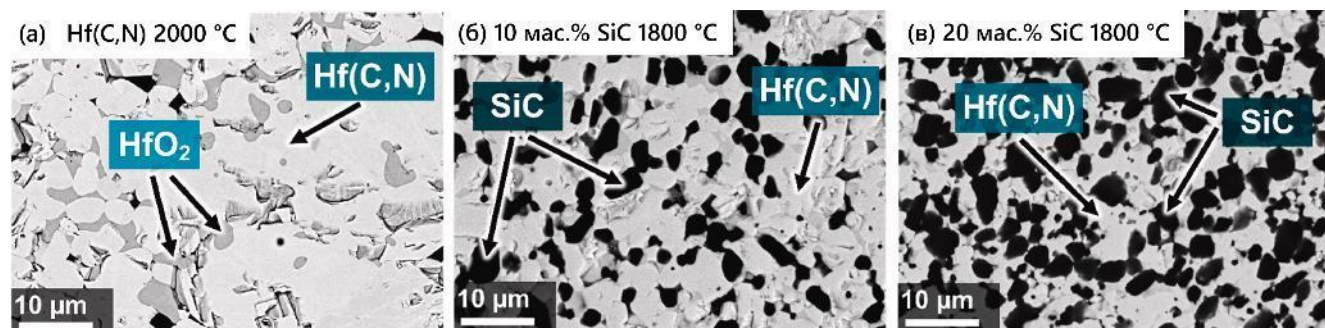


Рисунок 114 – Микроструктура ИПС-образцов: а - HfCN 2000 °С; б - HfCN-10 мас.% SiC 1800 °С; в – HfCN-20 мас.% SiC 1800 °С

ЭДС-картирование распределения элементов для HfCN-SiC представлено на рисунках 115 и 116 [361]. Все элементы, включая кислород и азот, распределены равномерно, а отдельные включения фазы HfO₂ отсутствуют.

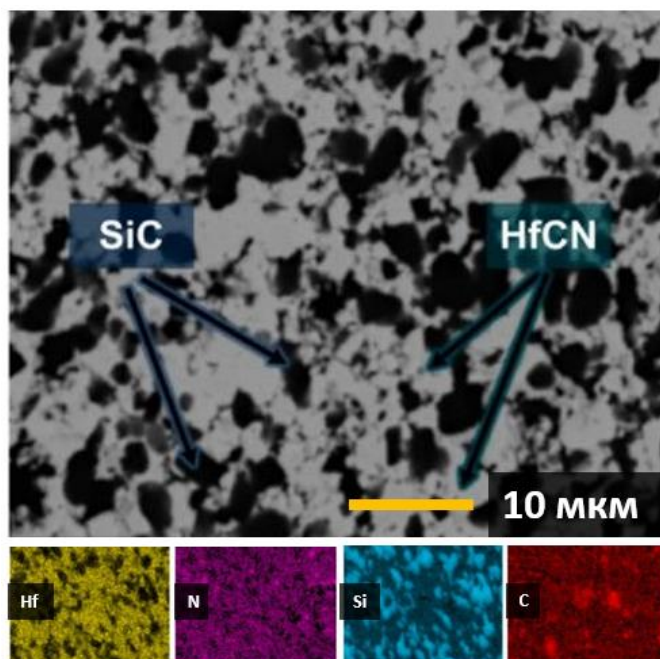


Рисунок 115 – Микроструктура ИПС-образца HfCN-10 мас.% SiC, полученного при 1800 °С, и соответствующее ЭДС-картирование

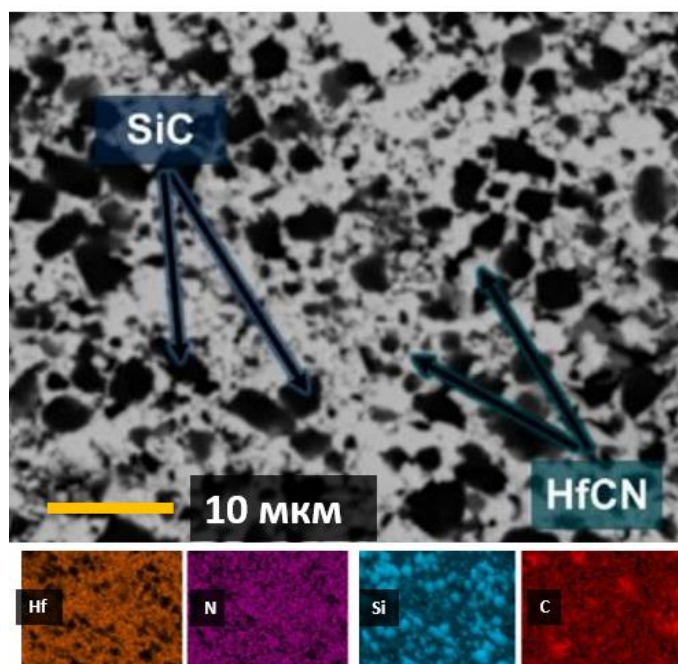


Рисунок 116 – Микроструктура ИПС-образца HfCN-20 мас.% SiC, полученного при 1800 °С, и соответствующее ЭДС-картирование

Согласно результатам РФА (Рисунок 117) для всех трёх образцов доминируют дифракционные пики, соответствующие фазе HfCN с типом структуры NaCl (пространственная группа Fm3m (225)). Межплоскостные расстояния для ИПС-образцов HfCN и HfCN-SiC приведены в таблице 27 [361]. Близкие значения параметров решётки подтверждают сохранение химического состава HfCN после спекания, даже при добавлении 10 и 20 мас.% SiC.

В образце HfCN, спечённом при 2000 °С, дополнительно зафиксированы рефлексы, соответствующие оксиду гафния в тетрагональной (P42/nmc (137)) и моноклинной (P21/c (42)) модификациях. В HfCN-SiC такие фазы отсутствуют, что свидетельствует о положительном влиянии SiC на термостабильность системы. При этом в образцах с содержанием SiC появляются пики кубической модификации карбида кремния (SiC, F43m (216)), интенсивность которых возрастает пропорционально концентрации SiC [361].

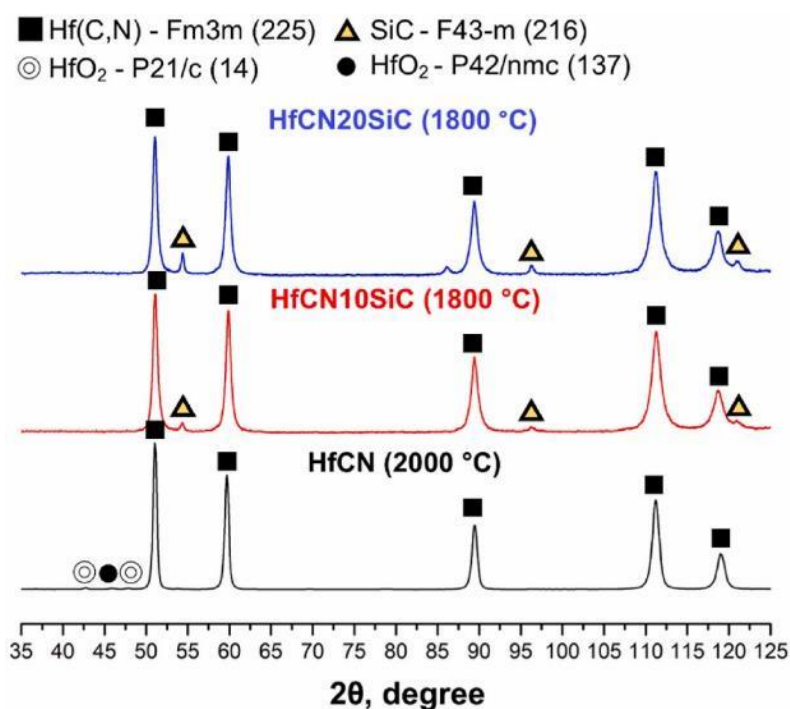


Рисунок 117 – РФА данные ИПС-образов HfCN и HfCN-SiC

Таблица 27 – Межплоскостные расстояния для ИПС-образцов HfCN и HfCN-SiC

Материал	(NaCl) Fm-3m (225)				
	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)
HfCN [360]	2,6570	2,2995	1,6270	1,3875	1,3275
HfCN-10 мас.% SiC	2,6516	2,2916	1,6251	1,3849	1,3290
HfCN-20 мас.% SiC	2,6546	2,2958	1,6277	1,3879	1,3314

В таблице 28 приведены значения плотности, твёрдости и трещиностойкости для образцов HfCN (2000 °C) и HfCN-SiC. В целом, полученные керамики демонстрируют механические характеристики, сопоставимые с аналогичными материалами [362–365]. При этом образец с 20 мас.% SiC показал наилучшие показатели: твёрдость 20,2 ГПа и трещиностойкость 5,1 МПа·м^{1/2}. Кроме повышения механических свойств, введение SiC позволяет существенно снизить удельный вес материала — практически в 1,5 раза.

Таблица 28 – Механические свойства и относительная плотность чистого HfCN, HfCN-SiC и композитов HfC-SiC

Материал	Температура спекания, °C	Твердость HV, ГПа	Трещиностойкость K _{1c} , МПа м ^{1/2}	Относительная плотность, %
HfCN [360]	2000	21,3 ± 0,55	4,7 ± 0,3	98,1
HfCN-10 мас.% SiC [361]	1800	18,4 ± 0,4	5,3 ± 0,2	98,0 ± 0,5
HfCN-20 мас.% SiC [361]	1800	20,2 ± 0,2	5,1 ± 0,2	99,0 ± 0,8
HfC–30 об.% SiC [365]	1900	23,14 ± 0,4	3,0 ± 0,18	100
HfC-20 об. % SiC [365]	1850	21,1	2,4	97,6
HfC+30 об. % SiC [366]	1750	23,9 ± 0,6	-	97,0

В рамках проведённого исследования изучено влияние добавки карбида кремния (SiC) на спекание и механические свойства керамики на основе гафний карбонитрида HfCN. Установлено, что введение 10–20 мас.% SiC приводит к снижению температуры консолидации HfCN на ~200 °C по сравнению с чистым карбонитридом, а также способствует формированию более мелкозернистой структуры [361].

Полученные материалы характеризуются механическими свойствами, сопоставимыми с аналогичными ультравысокотемпературными керамическими материалами. При этом ИПС-образец HfCN–20 мас.% SiC продемонстрировал наибольшую трещиностойкость — 5,1 МПа·м^{1/2}, что в сочетании с уменьшением удельного веса почти в два раза относительно HfCN повышает перспективность таких композитов для применения в высокотемпературной технике.

5.7 Выводы по Главе 5

В главе 5 диссертационной работы проведён комплексный анализ процессов ИПС и его модификаций — реакционного ИПС (РИПС) — применительно к широкому спектру

конструкционных керамик. Полученные результаты позволяют проследить общие закономерности спекания и структурообразования в условиях различных скоростей нагрева и температур ИПС/РИПС, а также выявить специфику поведения отдельных систем.

1. СВС-порошки SiC_T , $\text{SiC}_{\text{НЭМО}}$, SiC_N и SiC_R были консолидированы методом ИПС в идентичных модельных условиях (нагрев $200\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ до $1800\text{ }^\circ\text{C}$, выдержка 10 мин). Несмотря на близкий (субмикронный) размер частиц, порошки продемонстрировали различную кинетику ИПС. Наивысшая спекаемость наблюдалась у порошка SiC_R , который имел максимальную удельную поверхность ($\sim 145 \pm 5\text{ м}^2/\text{г}$). В результате при ИПС ($2000\text{ }^\circ\text{C}$, 90 МПа, 10 мин) получена SiC керамика пористостью менее 1%, твердостью 24 ГПа и трещиностойкостью до $5\text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$.

2. В реакционноспособных системах Si–C и B–C реализация экзотермических реакций непосредственно в процессе спекания (РИПС) позволяет совмещать синтез и консолидацию в одном технологическом цикле. Оптимальные результаты достигаются при приложении давления в момент протекания СВС, что обеспечивает равномерное уплотнение и предотвращает разрушение графитовой пресс-формы. Керамика SiC, полученная методом РИПС, характеризуется твердостью 24 ГПа и трещиностойкостью $5\text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$, что сопоставимо с материалами, изготовленными традиционным ИПС из СВС-порошков. Аналогичная методика применима к системе B–C, где получаемая керамика B_4C демонстрирует высокую твердость (36 ГПа) и трещиностойкость $4,5\text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$, подтверждая эффективность РИПС для получения керамических материалов.

3. Для SiC– Ti_3SiC_2 установлено, что оптимальное содержание МАХ-фазы (15 мас. %) и температура $1600\text{--}1700\text{ }^\circ\text{C}$ обеспечивают плотность до 97,8 % и высокие механические характеристики. МАХ-фаза Ti_3SiC_2 формируется по границам зёрен, повышая трещиностойкость за счёт пластической деформации и рассеяния энергии трещин на межфазных границах. При повышенных температурах наблюдается её разложение с образованием TiC, что требует точного подбора режимов.

4. Система SiC– Si_3N_4 без модифицирующих добавок подвержена интенсивному разложению нитрида кремния при $T \geq 1600\text{ }^\circ\text{C}$ в условиях ИПС. Введение Y_2O_3 и Al_2O_3 стабилизирует Si_3N_4 за счёт образования жидкой фазы на основе Y–Al–Si–O–N, ускоряющей уплотнение. Это позволило получить плотность $> 99\%$, высокую твёрдость (21,7 ГПа) и трещиностойкость ($4,7\text{--}5,6\text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$). Также варьирование соотношением SiC: Si_3N_4 даёт возможность управлять электропроводностью вблизи перколяционного порога, что перспективно для функциональных применений.

5. В системе SiC–HfCN введение 10–20 мас.% SiC позволило снизить температуру консолидации на $200\text{ }^\circ\text{C}$ и почти вдвое снизить удельный вес, сохранив высокие механические

характеристики. Твёрдость на уровне 21 ГПа и трещиностойкость $5,1 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, что сопоставимо или превосходит показатели базового HfCN.

Сравнение полученных данных с литературными источниками показывает, что выявленные закономерности хорошо согласуются с известными механизмами влияния размеров частиц, химической активности и экзотермических реакций на процессы ИПС. В то же время для ряда систем SiC–Ti₃SiC₂, SiC–Si₃N₄ и SiC–HfCN, получены новые экспериментальные данные, устанавливающие взаимосвязь между оптимизацией состава, способов приготовления смесей и режимов ИПС, с одной стороны, и комплексом механических и функциональных характеристик с другой.

Проведённые исследования демонстрируют, что переход от ИПС к РИПС открывает дополнительные возможности для снижения температур консолидации, регулирования структуры и свойств керамических материалов. Полученные в работе результаты позволяют не только углубить понимание механизмов ИПС в различных системах, но и предложить практические рекомендации по выбору режимов и составов для получения плотных и высокопрочных керамик с заданными эксплуатационными характеристиками.

ГЛАВА 6. ВЫСОКОЭНТРОПИЙНАЯ КЕРАМИКА: МАТЕРИАЛЫ С УЛУЧШЕННЫМИ СВОЙСТВАМИ

Карбиды переходных металлов — это уникальный класс материалов, отличающийся исключительной твёрдостью и высокой температурой плавления, достигающей 3000°C и выше. Благодаря этому они широко востребованы в областях, где критически важны высокая износостойкость и устойчивость к окислению. Сочетание таких свойств делает их незаменимыми для производства режущего инструмента, бурового оборудования и жаропрочных покрытий. Их способность сохранять прочность в экстремальных условиях обеспечивает надёжность и длительный срок службы конечных изделий [367]. Последнее время интерес проявляют к таким новым материалам, как средне- и высокоэнтропийные карбиды (СЭК и ВЭК), из-за их превосходного набора механических и высокотемпературных свойств. Такие многокомпонентные карбиды состоят из 3-9 металлических элементов IV, V и VI групп с содержанием отдельных элементов в диапазоне 5-35 ат.%. Такое объединение атомов с существенно отличающимися атомными радиусами в одной подрешетке приводит к ее сильному искажению [368]. Эти структурные особенности замедляют термодиффузию составляющих компонентов, что определяет отличные характеристики СЭК и ВЭК при сверхвысоких температурах, давлениях и нагрузках [369–375], что делает их пригодными, например, для применения в аэрокосмической отрасли [376]. Уникальные свойства также делают СЭК и ВЭК эффективными покрытиями для защиты функциональных деталей и механизмов от агрессивных сред при высоких температурах.

На сегодняшний день для получения порошков ВЭК и СЭК с целью изучения их потенциала использовали ряд методов. Например, порошки ВЭК и СЭК были синтезированы посредством карботермического восстановления оксидов [377,378], самораспространяющегося синтеза [114,379] или высокоэнергетической механической обработки металлов с углеродом [117,380,381]. Обычно для получения материалов высокой плотности используют два метода уплотнения: ИПС [382–386] и горячее прессование [378,387]. Среди других методов для получения объемных СЭК и ВЭК без стадии приготовления порошков применяют реакционное спекание чистых металлов с углеродом [382,383] и спекание промышленных бинарных карбидов [384–388]. Вышеупомянутые технологии позволяют изготавливать СЭК и ВЭК для характеристики таких новых материалов, оценки их перспектив и особенностей.

6.1 ИПС СВС-порошков ($\text{Ta}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{Nb}_{0,25}\text{Zr}_{0,25}\text{C}$) и ($\text{Ta}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{X}_{0,2}\text{C}$) ($\text{X}=\text{Hf}$, Mo и W)

Для спекания использовали СВС-порошки полученные в разделе 4.2. Порошки СЭК и ВЭК спекали методом ИПС с использованием установки Labox 650 (SinterLand, Япония), внешний вид которой представлен на рисунке 68. Параметры процесса были следующими: температура спекания 2000°C , приложенное давление 50 МПа, скорость нагрева $50^\circ\text{C}/\text{мин}$, время выдержки 10 мин. ИПС-Образцы получали в виде дисков диаметром 12,7 мм и высотой 2-3 мм. Образцы обозначали следующими сокращениями: СЭК для ($\text{Ta}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{Nb}_{0,25}\text{Zr}_{0,25}\text{C}$), ВЭК-Hf для ($\text{Ta}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Hf}_{0,2}\text{C}$), ВЭК-Mo для ($\text{Ta}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Mo}_{0,2}\text{C}$) и ВЭК-W для ($\text{Ta}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{W}_{0,2}\text{C}$).

Рентгенограммы карбидов, синтезированных с использованием СВС показаны на рисунке 60, для удобства анализа на рисунке 118 представлены рентгенограммы, как спеченных образцов, так и порошковых карбидов до спекания. Результаты рентгеноструктурного анализа показывают, что материалы в основном состоят из фазы ВЭК с гранцентрированной кубической (ГЦК) решёткой [377,389]. Следует отметить, что СВС-порошки содержат небольшое количество чистых металлов (Ta, Ti, Nb, Hf) из-за неполной диффузии в процессе синтеза, поскольку продолжительность процесса довольно коротка. Кроме того, дифракционные пики некоторых оксидов наблюдаются около $32\text{--}37^\circ$. Однако в процессе ИПС недореагировавшие металлы полностью переходят в карбидную фазу. Характеристики материалов ВЭК, полученных с помощью ИПС, представлены в таблице 29.

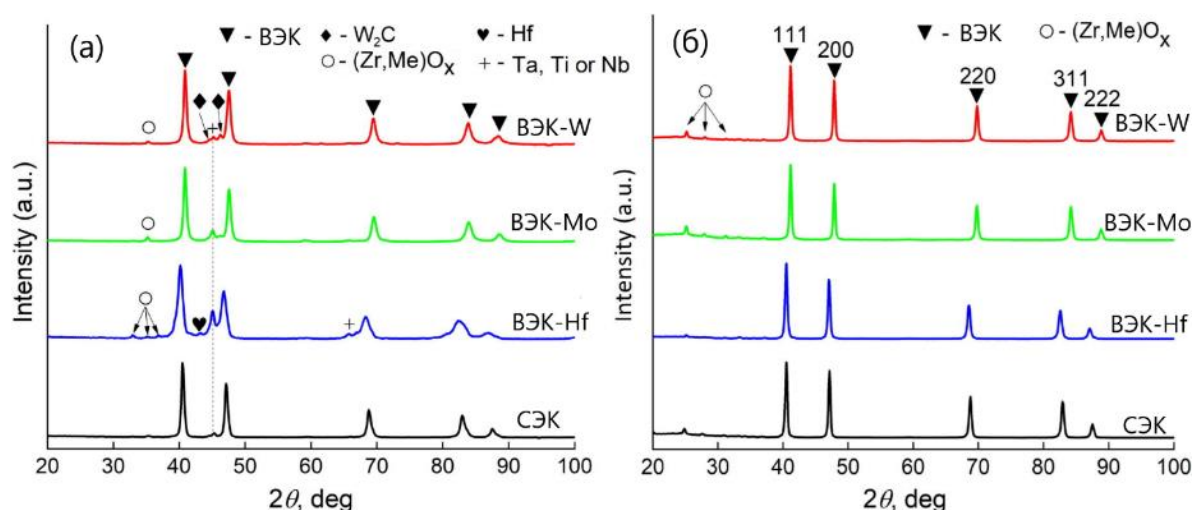


Рисунок 118 – Рентгенограммы полученных материалов: СВС-порошки (а) и ИПС-образцы (б)

Таблица 29 – Характеристика спеченных СЭК и ВЭК методом ИПС

Характеристика	СЭК	ВЭК-Мо	ВЭК-W	ВЭК-Hf
Параметр решетки, А	4,4829	4,4401	4,4191	4,4902
Теоретическая плотность, г/см ³	8,4	8,8	9,7	9,2
Относительная плотность, %	96,8	96,2	98,9	97,7
Средний размер зерна, мкм	3,5 ± 0,5	5,0 ± 1,0	3,0 ± 0,7	2,0 ± 0,5
HV ₁₀ , ГПа	19,9 ± 0,4	17,8 ± 0,5	19,1 ± 0,3	22,1 ± 0,5
Трещиностойкость K _{1C} , МПа·м ^{1/2}	5,4	4,8	5,8	4,8
Модуль Юнга E (индентирование), ГПа	379 ± 5	314±5	391±5	406±5
σв (изгиб), МПа	249	296	251	262
Модуль Юнга E (изгиб), ГПа	356	396	342	362
σв (сжатие), МПа	2316	2452	2381	2880
Модуль Юнга E (сжатие), ГПа	313	368	328	388

На рисунке 119 представлена микроструктура керамики после ИПС, на снимках видны различные типы микроструктурных элементов, такие как матрица ВЭК, оксидные включения и поры. Содержание оксидной фазы в СЭК оказалось менее 3 об. %, для других материалов средняя объемная доля оксидных включений не превышает 6 об.%. Оксидные включения имеют характерные размеры, варьируются в зависимости от состава материала. Например, керамики СЭК (рисунок 119а) и ВЭК-Hf (рисунок 119г) содержат включения субмикронного размера, а ВЭК-Мо (рисунок 119б) и ВЭК-W (рисунок 119в) присутствуют более крупные, удлиненные частицы размером около 10 мкм. Однако, несмотря на эти визуальные различия, элементный анализ (рисунки 120 - 123) показал равномерное распределение составляющих элементов в карбидных матрицах и подтвердил наличие оксидов и пор.

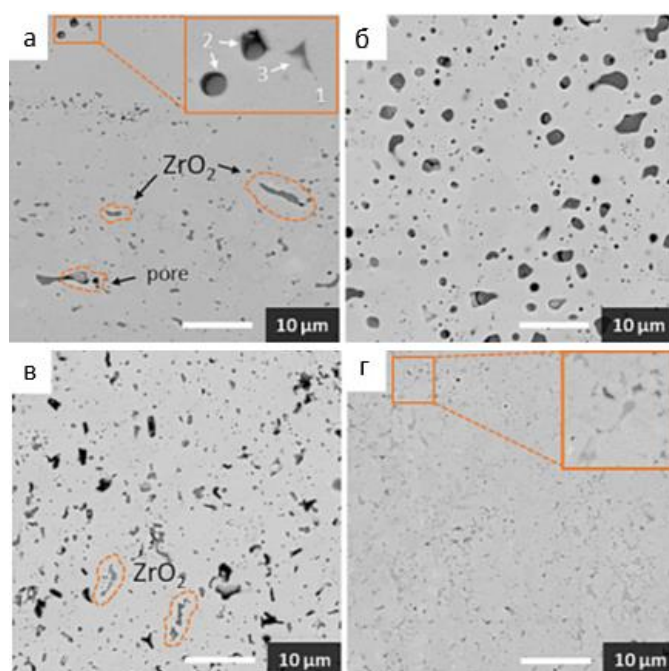


Рисунок 119 – СЭМ-изображения спеченных карбидов (а) СЭК, (б) ВЭК-Mo, (в) ВЭК-W, (г) ВЭК-Hf после ИПС. Приведены примеры различных микроструктурных особенностей карбидов на изображении (а) следующим образом: 1) матрица светло-серые области; 2) оксидные включения темно-серые области; 3) поры темные области

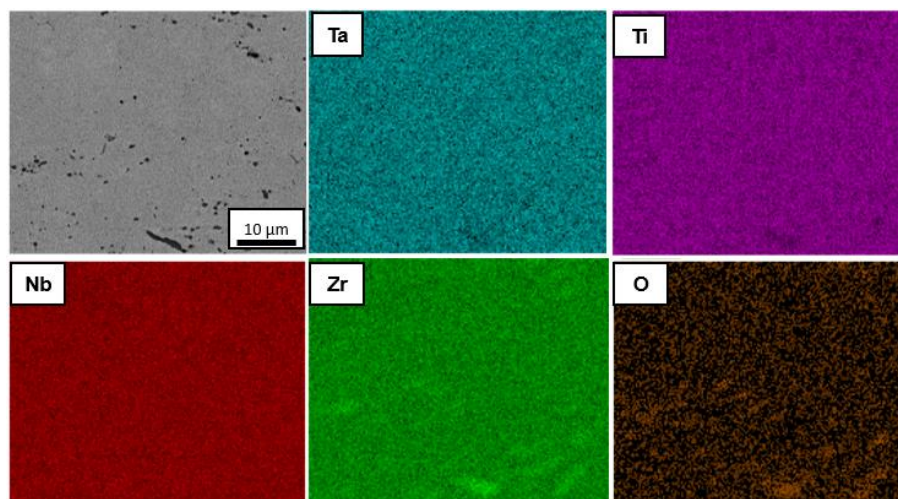


Рисунок 120 – Распределение элементов в СЭК

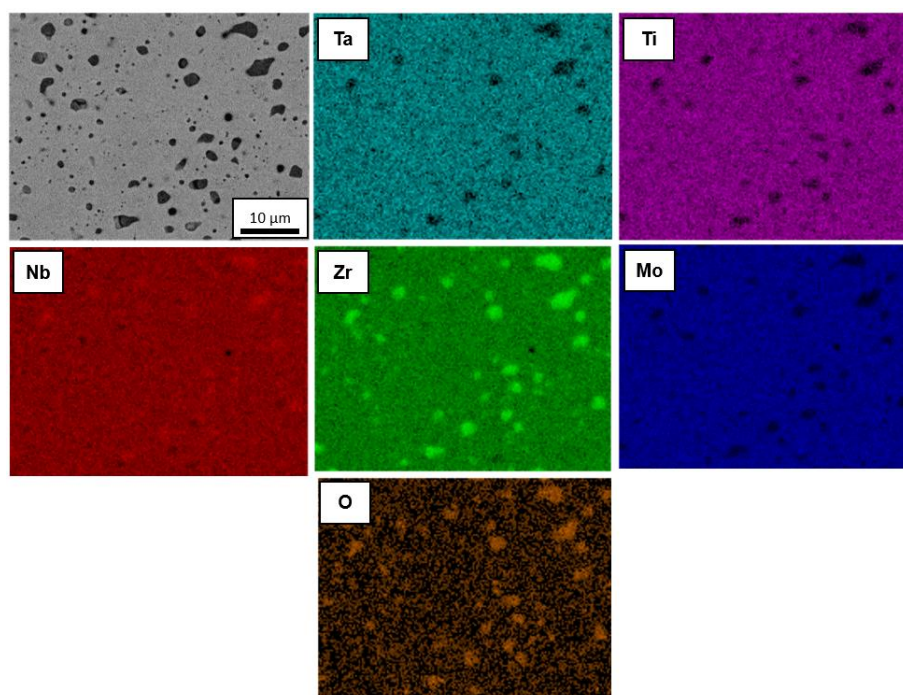


Рисунок 121 – Распределение элементов в ВЭК-Mo

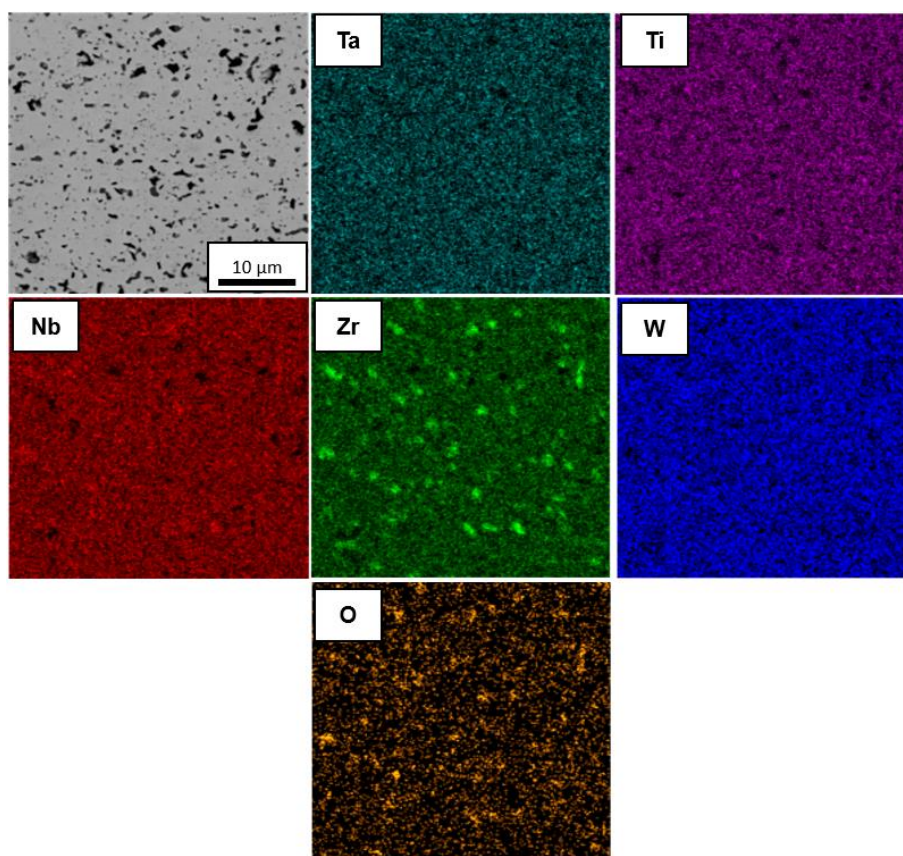


Рисунок 122 – Распределение элементов в ВЭК-W

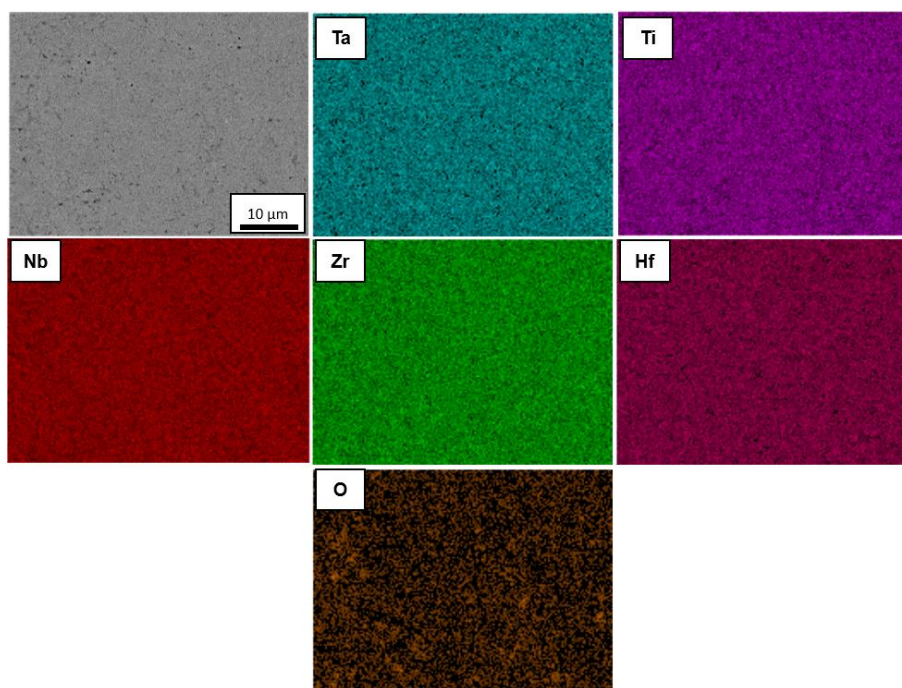


Рисунок 123 – Распределение элементов в ВЭК-Hf

Результаты измерений методом гидростатического взвешивания показали, что образцы, консолидированные ИПС, представляют собой плотную керамику с пористостью менее 4%. Средние размеры зерен исследованных образцов находятся в диапазоне от 1,5 до 5 мкм. Измеренные значения твёрдости находятся в диапазоне 17,8–22,1 ГПа, причём наибольшая твёрдость HV_{10} измерена для образцов ВЭК-Hf ($22,1 \pm 0,5$ ГПа). Трещиностойкость варьируется от 4,8 до 5,8 МПа·м^{1/2}, что сопоставимо или даже превосходит значения для традиционных однофазных карбидов [378,390]. Модуль Юнга, определённый по методу индентирования, составляет 314–406 ГПа, при этом значения, полученные при трёхточечном изгибе и сжатии, находятся в хорошем согласии, подтверждая высокую однородность структуры.

Исследование прочностных характеристик показало, что полученные СЭК и ВЭК обладают высокой устойчивостью к механическим нагрузкам. Прочность при сжатии варьируется от 2316 до 2880 МПа в зависимости от состава, что существенно превосходит типичные значения для однофазных карбидов переходных металлов (например, HfC или ZrC, где прочность обычно не превышает 1500–2000 МПа). Наибольшая прочность зафиксирована у системы Hf-содержащего ВЭК (2880 МПа), что согласуется с его более высокой плотностью и мелкозернистой структурой ($2,0 \pm 0,5$ мкм). Важно отметить, что высокая прочность сохраняется при сохранении достаточного уровня трещиностойкости (до 5,8 МПа·м^{1/2}), что свидетельствует о сбалансированности механических свойств. Сочетание высокой плотности, мелкой микроструктуры и наличия высокоэнтропийного твердого раствора обеспечивает эффективное препятствие развитию микротрещин и пластической деформации, что делает данные материалы

перспективными для применения в условиях экстремальных механических и температурных нагрузок.

6.2 Влияние вакуумного отжига на фазовый состав, структуру и механические свойства керамики ($\text{Ta}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Hf}_{0,2}\text{C}$)

Как показывают литературные данные и результаты настоящего исследования, материалы на основе переходных металлов неизбежно содержат оксидные примеси. Эти примеси образуются как при использовании смесей чистых карбидов, так и при взаимодействии порошков графита с оксидами металлов или технического углерода с металлическими компонентами. Для минимизации содержания кислорода в материалах широко применяется метод введения избытка неметаллических порошков. Ярким примером успешного применения этого подхода является работа [391], где добавление избытка бора в процессе СВС позволило получить высокоэнтропийный борид $(\text{HfMoTaNbTi})\text{B}_2$ с пониженным содержанием оксидов. Однако проблема точного дозирования компонентов остается нерешенной. Дополнительную сложность создает присутствие свободного углерода в материалах, полученных методом СВС, который не удаляется в процессе последующего спекания [114,379], этот остаточный углерод может играть положительную роль, выступая в качестве восстановителя остаточных оксидов при высоких температурах благодаря своему высокому сродству к кислороду.

Процесс in-situ восстановления, хотя и приводит к образованию карбидов и изменению распределения металлических элементов, одновременно способствует оптимизации микроструктуры и улучшению механических характеристик материалов. В рамках настоящего исследования высокоэнтропийный карбид $(\text{TaTiNbZrHf})\text{C}$, полученный комбинацией методов СВС и ИПС (разделы 4.2 и 6.1), подвергали отжигу при температурах 2000°C и 2100°C. Для данного исследования получали ИПС-образцы в виде цилиндров диаметром 30 мм и высотой 6–8 мм. Комплексный анализ микроструктуры и состава позволил оценить влияние термической обработки на модификацию материала. Также были измерены нанотвердость и модуль упругости при нагрузке 10 мН.

Полученный ВЭК подвергали отжигу [392] в графитовой печи (Baoshan LONGi, Китай) с максимальной температурой 2100°C. До достижения 1500°C в печи поддерживали вакуум, после чего подавали аргон под давлением от 3 до 4 кПа. Параметры термической обработки представлены в таблице 30, где обозначения НТ2000-1, НТ2000-6, НТ2100-1 и НТ2100-6 соответствуют образцам, отожженным при 2000°C и 2100°C с выдержкой 1 и 6 часов соответственно.

Таблица 30 – Температура и время выдержки при отжиге различных образцов ВЭК полученных методом СВС-ИПС

Обозначение образцов	Температура, °С	Выдержка, час
НТ2000-1	2000	1
НТ2000-6	2000	6
НТ2100-1	2100	1
НТ2100-6	2100	6

На рисунке 124а представлены рентгенограммы исходного и отожженных образцов ВЭК, а на рисунке 124б показано увеличенное изображение выделенной области. Анализ дифракционной картины исходного образца подтверждает образование высокоэнтропийного карбида с кристаллической структурой типа NaCl (Fm-3m), что свидетельствует об успешном синтезе материала комбинированным методом СВС-ИПС [114,124]. Однако наряду с основной фазой наблюдаются пики оксида (Hf,Zr)O₂ при углах 29°, 32° и 37°, что характерно для различных методов синтеза и обусловлено примесями в исходных материалах и загрязнением атмосферы спекания.

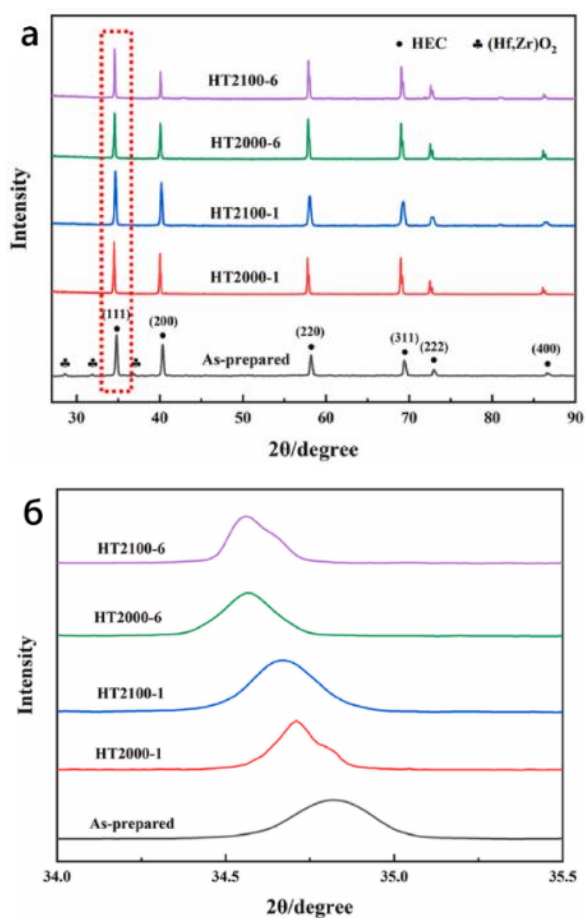


Рисунок 124 – Рентгенограммы исходных и отожженных образцов ВЭК (а) и увеличенное изображение выделенной области (б)

После отжига при 2000°C и 2100°C с выдержкой от 1 до 6 часов оксидные пики исчезают, а дифракционные максимумы основной фазы смещаются в область меньших углов (Рисунок 124б). Это указывает на растворение оксидов гафния и циркония в решетке ВЭК с одновременным снижением содержания кислорода. Расчет параметров элементарной ячейки (Таблица 31) показывает увеличение постоянной решетки с $4,478 \pm 0,013 \text{ \AA}$ для исходного образца до $4,502\text{--}4,504 \text{ \AA}$ для образца после отжига, что согласуется с расчетным значением $0,45154 \text{ нм}$ по правилу смесей [393].

Смещение дифракционных пиков в область меньших углов (Рисунок 124б) объясняется большими атомными радиусами Hf ($1,564 \text{ \AA}$) и Zr ($1,590 \text{ \AA}$) по сравнению с Ti ($1,429 \text{ \AA}$), Nb ($1,448 \text{ \AA}$) и Ta ($1,430 \text{ \AA}$) [384]. Растворение этих крупных атомов в матрице ВЭК приводит к расширению гранецентрированной кубической решетки.

Таблица 31 – Кристаллографическая информация, основные данные о микроструктуре и механические свойства (HV и E) ВЭК до и после отжига

Параметры	Исходный ВЭК	НТ2000-1	НТ2100-1	НТ2000-6	НТ2100-6
Параметр решетки, $\text{\AA}$	$4,478 \pm 0,013$	$4,504 \pm 0,007$	$4,504 \pm 0,005$	$4,504 \pm 0,008$	$4,502 \pm 0,006$
Размер зерна, мкм	$1,95 \pm 0,88$	$4,03 \pm 1,98$	$6,13 \pm 2,43$	$7,64 \pm 2,32$	$10,38 \pm 3,28$
Пористость, %	$0,69 \pm 0,02$	$6,60 \pm 1,44$	$5,92 \pm 1,84$	$9,45 \pm 0,35$	$8,00 \pm 0,82$
HV, ГПа	$26,36 \pm 4,69$	$33,08 \pm 2,45$	$34,04 \pm 1,49$	$31,87 \pm 0,69$	$32,09 \pm 1,23$
E, ГПа	$460,15 \pm 18,01$	$494,37 \pm 20,94$	$525,82 \pm 14,51$	$421,11 \pm 7,96$	$463,68 \pm 8,6$

На рисунке 125 представлены СЭМ-изображение и соответствующие карты элементного состава исходного ВЭК. В микроструктуре исходного образца наблюдаются три фазы, различающиеся по контрасту: светло-серая, темно-серая и черная. Основную часть материала ($\sim 84\%$) занимает светло-серая фаза, тогда как черная ($\sim 7\%$) и темно-серая ($\sim 9\%$) фазы распределены внутри зерен и по границам зерен.

Результаты элементного анализа показывают равномерное распределение пяти металлических элементов и углерода в матрице ВЭК, за исключением локальной сегрегации Hf, Zr и O (указано желтой стрелкой), а также участков с повышенной концентрацией углерода (отмечено красной стрелкой). На основании данных ЭДС и ранее представленных результатов рентгенофазового анализа (Рисунок 124) можно заключить, что светло-серая фаза соответствует матрице ВЭК, а темно-серая фаза представляет собой оксид $(\text{Hf,Zr})\text{O}_2$.

Черная фаза, не проявляющаяся на дифрактограммах, аналогично другим карбидам и карбонитридам, полученным методом СВС с последующим ИПС [394,395], идентифицирована

как аморфный углерод, что было подтверждено в ходе исследований методом ПЭМ. Также следует отметить, что поверхность исходного ВЭК относительно ровная, хотя и содержит отдельные поры (указаны белыми стрелками). Относительная плотность материала, определенная методом Архимеда, составляет 99,31% (Таблица 31).

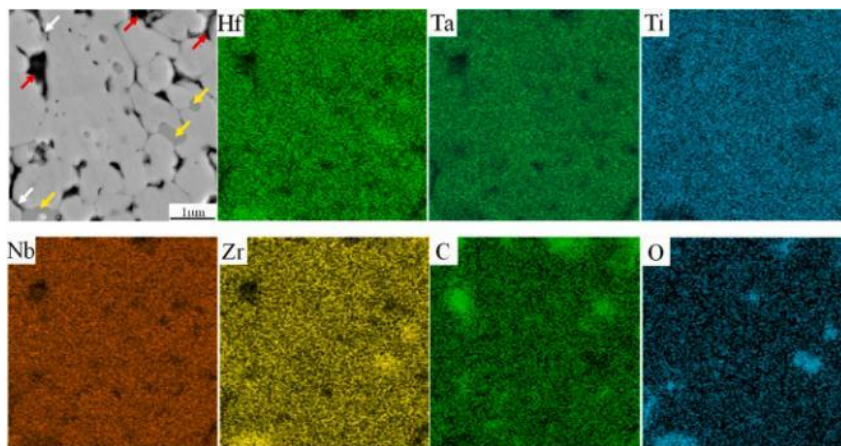


Рисунок 125 – Микроструктура и соответствующие ЭДС-карты ВЭК. Желтыми, красными и белыми стрелками обозначены $(\text{Hf,Zr})\text{O}_2$, фаза с высоким содержанием углерода и поры, соответственно

На рисунке 126 представлены СЭМ-изображения и карты элементного состава отожженных образцов ВЭК, демонстрирующие существенную модификацию микроструктуры в результате термической обработки [392]. В отличие от исходного состояния, после отжига наблюдается исключительно однородная светло-серая фаза, соответствующая монолитной матрице ВЭК, тогда как темно-серая $(\text{Hf,Zr})\text{O}_2$ и черная углеродсодержащая фазы полностью исчезают. Параллельно отмечается образование новых пор, размер которых закономерно увеличивается с ростом температуры и продолжительности отжига, что объясняется процессами коалесценции и проявлением эффекта Киркендалла. Количественная оценка показывает увеличение пористости на 5,91% (НТ2000-1), 5,23% (НТ2100-1), 8,76% (НТ2000-6) и 7,31% (НТ2100-6), что связано преимущественно с выделением СО в ходе реакции между остаточными оксидами и углеродом. Важно отметить, что элементный анализ фиксирует полное устранение первоначальной локальной сегрегации Hf и Zr при сохранении равномерного распределения всех пяти металлических компонентов, хотя в области отдельных пор наблюдается повышенная концентрация кислорода, что служит косвенным подтверждением присутствия аморфного углерода в исходном материале.

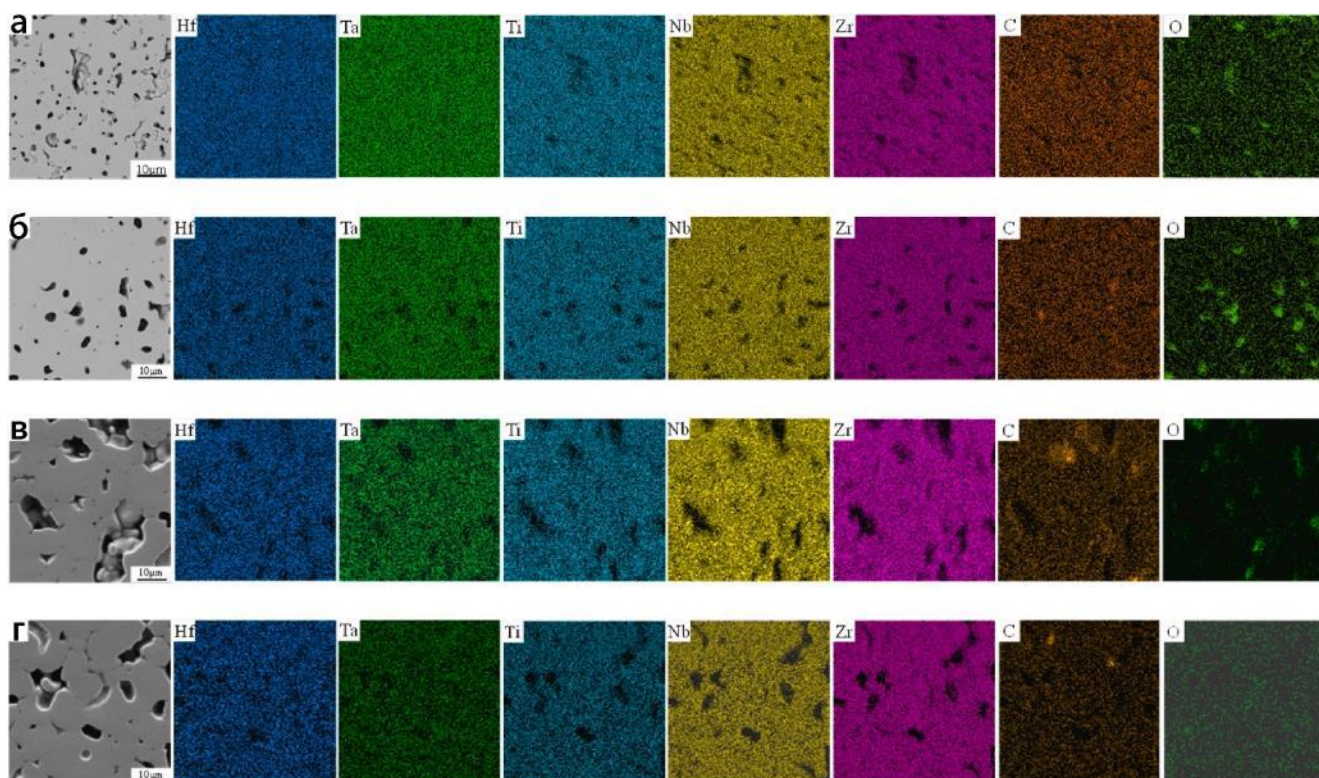


Рисунок 126 – Микроструктура и соответствующие ЭДС-карты ВЭК.: (а) НТ2000-1, (б) НТ 2100-1, (в) НТ2000-6, (г) НТ 2100-6

В таблице 32 представлен элементный состав металлических компонентов в матричной фазе ВЭК, определенный методом ЭДС. Исходный образец демонстрирует пониженное содержание Hf (16,4 ат.%) и Zr (14,3 ат.%) по сравнению с другими тремя элементами. Как показывают данные РФА (Рисунок 124) и элементного картирования (Рисунок 125), часть этих элементов присутствует в виде оксидов, а не карбидов, что объясняет их меньшую концентрацию в матрице ВЭК.

После отжига содержание Hf и Zr увеличивается на 2,2 - 4,4 ат.% в различных образцах, тогда как концентрация остальных трех элементов пропорционально снижается. В результате достигается практически равномерное атомное соотношение всех пяти металлических компонентов. Это свидетельствует о переходе металлов из оксидной фазы в матрицу ВЭК в процессе термической обработки.

Наблюдаемое увеличение содержания Hf и Zr хорошо согласуется со смещением дифракционных пиков в область меньших углов и не значительным увеличением параметра решетки в отожженных образцах. Эти изменения подтверждают эффективность термической обработки для гомогенизации состава и устранения оксидных примесей в высокоэнтропийных карбидах.

Таблица 32 – Элементный состав фазы ВЭК по данным ЭДС и относительное содержание фаз в материалах

Образец	Элементный состав, ат.%					Относительное содержание, %		
	Hf	Ta	Ti	Nb	Zr	ВЭК	(Hf,Zr)O ₂	Поры
Исходный	15,73±0,91	22,78±1,75	19,34±0,56	27,77±1,29	14,39±1,23	91,54	4,14	4,32*
НТ2000-1	18,58±1,16	21,39±1,21	18,90±0,68	23,94±0,88	17,19±0,85	95,82	0,21	3,97
НТ2100-1	19,25±0,45	20,56±0,40	18,46±0,29	23,70±0,38	18,03±0,22	95,24	0,20	4,56
НТ2000-6	19,55±0,42	20,84±0,21	19,04±0,45	21,89±0,33	18,67±0,41	84,78	0,17	15,05
НТ2100-6	19,41±0,45	20,67±0,41	18,91±0,27	22,71±0,43	18,30±0,34	82,25	0,19	17,56

*Поры+углерод

На рисунке 127 представлены типичные фазовые карты EBSD и соответствующие СЭМ-изображения ВЭК, при этом относительное содержание фаз приведено в таблице 32. Поскольку результаты EBSD для образцов, отожженных в различных условиях, оказались схожими, на рисунке показана только структура материалов после 1-часового отжига. На картах EBSD матричная фаза ВЭК и оксид (Hf,Zr)O₂ обозначены синим и красным цветом соответственно, тогда как белые области соответствуют порам и углероду. В исходном ВЭК белый цвет указывает на углеродсодержащую фазу или поры, тогда как в отожженных образцах исключительно на поры.

Анализ выявил существенные изменения в содержании и распределении оксидных фаз. В исходном материале оксиды преимущественно локализованы по границам зерен (Рисунок 127а), с незначительным количеством внутри зерен, при этом их распределение неоднородно, содержание достигает ~4%. Эти данные согласуются с результатами ЭДС (Рисунок 125) и наличием соответствующих пиков на дифрактограммах (Рисунок 124). После отжига при 2000°C и 2100°C содержание (Hf,Zr)O₂ резко снижается до ~0,2%, что значительно ниже исходного значения.

Относительное содержание белых участков остается практически неизменным после отжига в течение 1 часа, что позволяет предположить, что атомы углерода с меньшими энергиями активации диффузии диффундируют в области (Hf,Zr)O₂ и вступают с ними в реакцию с образованием карбидов. Относительное содержание матричной фазы ВЭК значительно возрастает с 91% до 96% после 1 часа отжига, а затем снижается до 85% при увеличении времени отжига до 6 часов. Незначительное увеличение доли матричной фазы ВЭК после 1 часа отжига связано с удалением оксидных примесей и образованием вторичных карбидов. Однако при дальнейшем повышении времени выдержки до 6 часов наблюдается снижение содержания ВЭК на 10–12%. Этот эффект, предположительно, обусловлен совокупным действием процессов окисления, дегазации и неравномерной диффузии компонентов (эффект Киркендалла),

приводящих к образованию дополнительных пор и частичной деградации карбидной матрицы (Таблица 32).

Таким образом, оптимально подобранный режим термической обработки позволяет практически полностью устранить оксидные примеси, одновременно обеспечивая гомогенизацию микроструктуры и состава ВЭК, синтезированного комбинированным методом СВС-ИПС. Полученные результаты демонстрируют возможность управления фазовым составом и структурой высокоэнтропийных карбидов за счет варьирования параметров отжига.

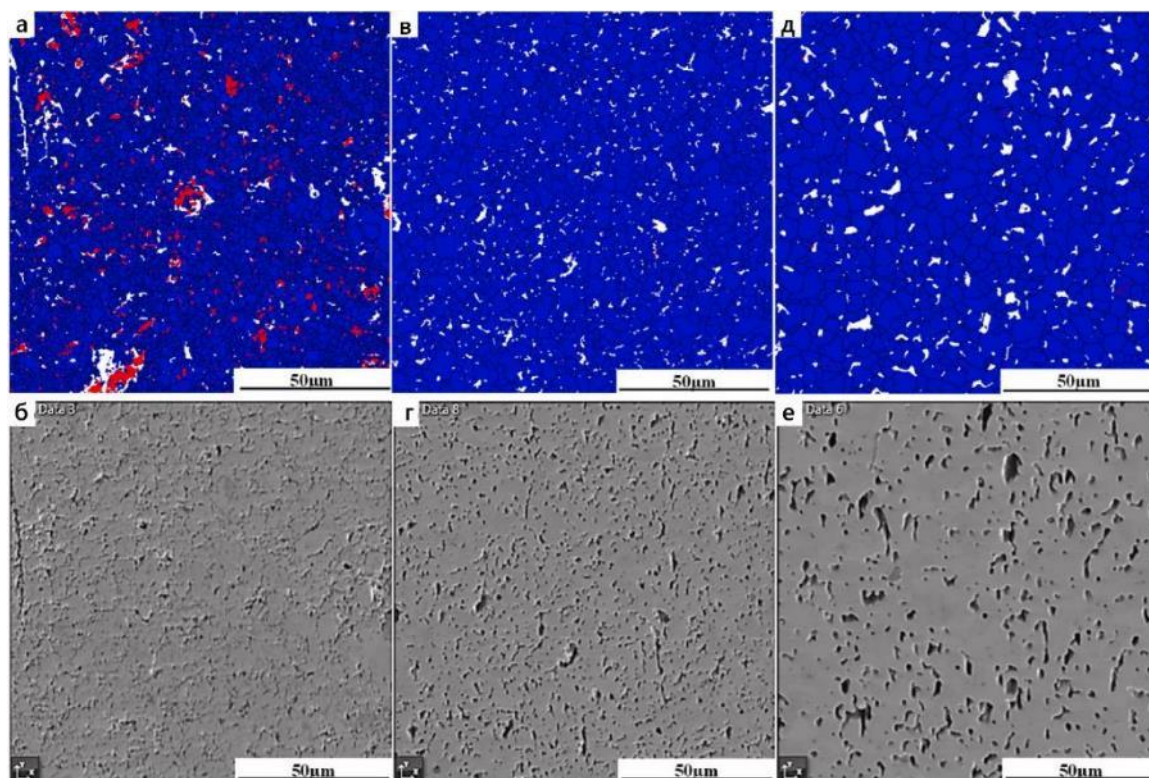


Рисунок 127 – EBSD (а), (б), (д) и соответствующие изображения SEM (б), (г), (н) (где синий, красный и белый цвета представляют фазу матрицы ВЭК, $(\text{Hf,Zr})\text{O}_2$ и поры / поры + углерод:

(а), (б) Исходный ВЭК; (в), (г) НТ2000-1; (д), (е) НТ2100-1

Темнопольная ПЭМ исходного образца (Рисунок 128а) выявила характерное распределение структурных составляющих: матричная фаза ВЭК, оксидные включения $(\text{Hf,Zr})\text{O}_2$ (расположенные как внутри зерен, так и по границам), а также углеродсодержащая фаза, локализованная на границах зерен в непосредственной близости от пор. Детальный анализ выбранных областей (Рисунок 128б) позволил идентифицировать зоны А и D как матричную фазу ВЭК, а зоны В и С - как оксидные образования $(\text{Hf,Zr})\text{O}_2$.

Дифракционные исследования (Рисунок 128в) подтвердили ГЦК-структуру матричной фазы с характерными межплоскостными расстояниями $d(111)=0,2618$ нм и $d(200)=0,2263$ нм.

Рассчитанный параметр решетки (0,45 нм) хорошо согласуется с данными таблицы 31, а наблюдаемые незначительные отклонения от литературных значений [393,396] объясняются особенностями технологии синтеза и различиями в элементном составе исследуемых материалов. Полученные результаты демонстрируют комплексное влияние термической обработки на структурные характеристики высокоэнтропийных карбидов, включая кинетику роста зерен и эволюцию фазового состава.

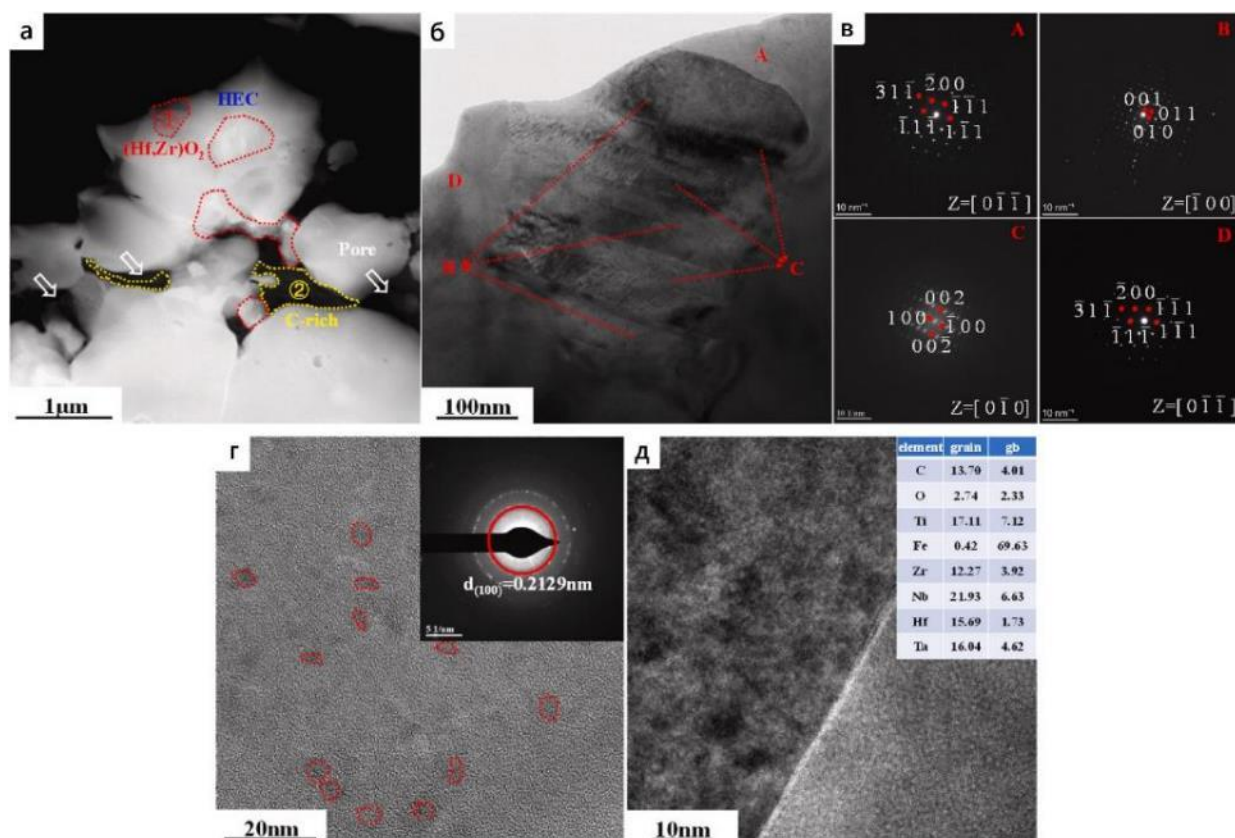


Рисунок 128 – ПЭМ: (а) темнопольное изображение (DF); (б) светопольное изображение (BF) области 1 на рисунке (а) при большем увеличении; (в) дифракция электронов на выбранной области (SAED) зоны D на рисунке (б); (г) изображение HRTEM и SAED области 2 на рисунке (а); (д) изображение HRTEM и содержание элементов на границе зерен

Анализ оксидной фазы $(\text{Hf,Zr})\text{O}_2$ на рисунке 128(а-в) выявил наличие двойников в зоне С, что подтверждается результатами дифракционного анализа. Межплоскостные расстояния $d(002)$ и $d(100)$ составляют 0,2643 и 0,5105 нм соответственно. Растворение Zr с большим атомным радиусом по сравнению с Hf приводит к незначительному увеличению межплоскостных расстояний относительно моноклинного HfO_2 (пространственная группа P21, 0,2608 и 0,5049 нм для соответствующих межплоскостных расстояний [397]). Дифракционный анализ зоны В подтверждает аналогичную кристаллическую структуру и межплоскостными расстояниями

$d(001)$ и $d(010)$ 0,5302 и 0,5271 нм соответственно, что соответствует моноклинной фазе, образовавшейся в процессе комбинированного синтеза СВС-ИПС.

На рисунке 128(г) представлено ПЭМ-изображение высокого разрешения и соответствующие дифракционные данные для области 2. Углеродсодержащая фаза представлена преимущественно в виде слоистого углерода с включением нанокристаллов средним размером 4,17 нм. Дифракционные кольца с межплоскостным расстоянием $d(100)$ 0,2129 нм и диффузные гало подтверждают наличие как кристаллической, так и аморфной составляющей, что свидетельствует о частичном сохранении углерода в материале после быстрого синтеза.

Дополнительно на границах зерен обнаружены аморфные включения Fe толщиной 1,1 нм (Рисунок 128(д)), происхождение которых связано с исходными порошками и особенностями технологического процесса. В ходе СВС переходные металлы реагировали с углеродом с образованием ВЭК или соответствующих бинарных карбидов, тогда как жидкое Fe, накапливаясь на границах зерен, формировало аморфную фазу при охлаждении вследствие низкой термодинамической стабильности Fe_3C [398].

На рисунке 129 представлены результаты ПЭМ-анализа отожженных образцов ВЭК. Согласно данным РФА и СЭМ, увеличение времени отжига приводит преимущественно к росту размера зерен и пор, не вызывая существенных изменений фазового состава, поэтому для детального исследования были выбраны образцы после 1-часового отжига.

На темнопольных ПЭМ-изображениях (Рисунок 129) и соответствующих картах распределения элементов для образцов НТ2000-1 и НТ2100-1 наблюдается плотная упаковка зерен матричной фазы ВЭК без присутствия дополнительных фаз, за исключением незначительного количества пор, образовавшихся на месте исходного аморфного углерода. Элементный анализ демонстрирует равномерное распределение всех пяти металлических компонентов без видимой сегрегации, что свидетельствует о способности высокотемпературного отжига эффективно выравнивать состав материала вплоть до нанометрового масштаба.

Дифракционный анализ точки А в образцах НТ2000-1 и НТ2100-1 подтверждает сохранение характерной ГЦК-структуры матричной фазы с параметрами решетки 0,4546 нм и 0,4579 нм соответственно. Отмечаемое незначительное увеличение параметра решетки по сравнению с исходным состоянием согласуется с наблюдаемым смещением дифракционных пиков в область меньших углов на рентгенограммах, что отражает структурные изменения материала в процессе термической обработки.

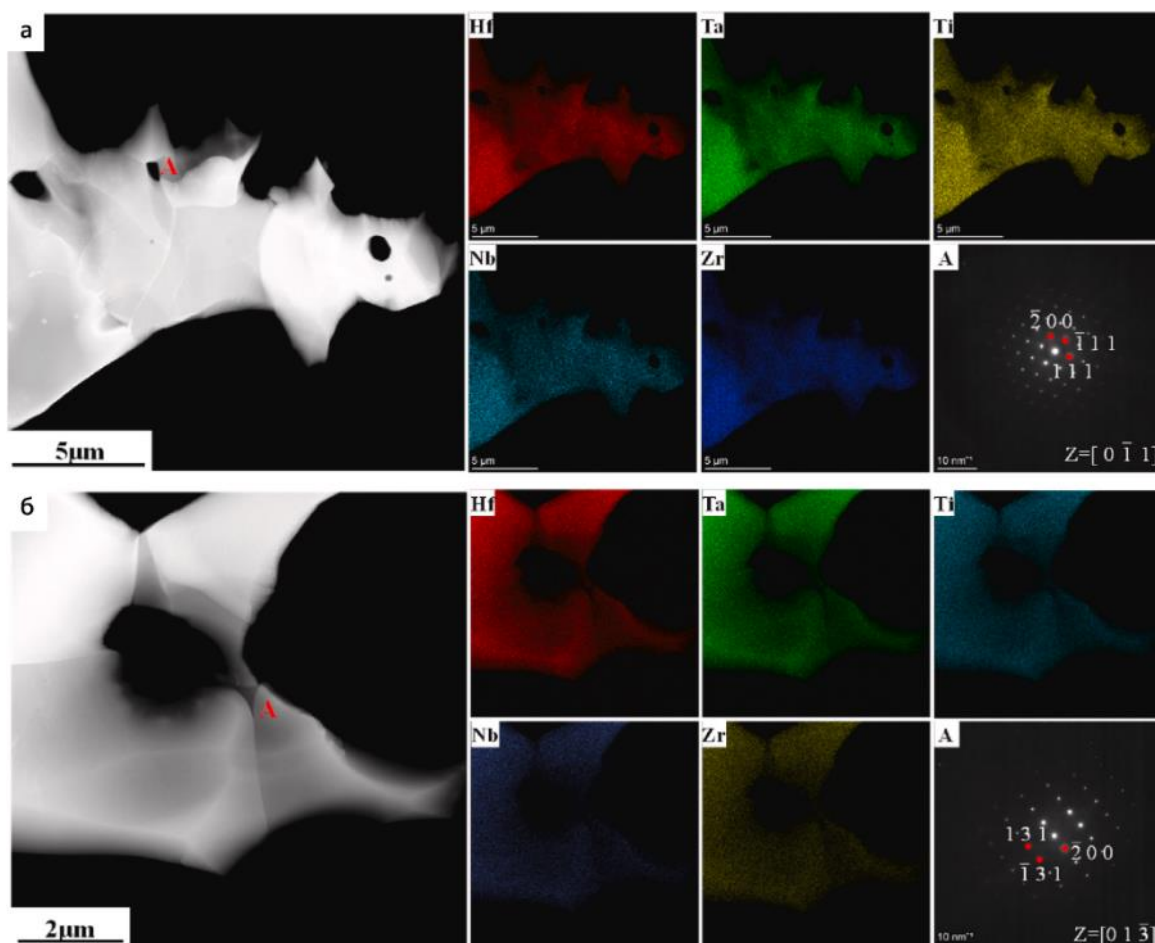


Рисунок 129 – Темнопольное изображение, карты распределения элементов и SAED для (а) HT2000-1 и (б) HT2000-1

Анализ результатов измерения твердости и модуля упругости (Таблица 31) демонстрирует существенное улучшение механических характеристик после одного часа отжига при температурах 2000°C и 2100°C. В частности, образец HT2100-1 достигает значений нанотвердости $34,04 \pm 1,49$ ГПа и модуля упругости $525,82 \pm 14,51$ ГПа. Следует отметить, что увеличение времени отжига до 6 часов приводит к заметному снижению механических свойств при обеих температурах обработки. Это обусловлено комплексом структурных изменений: выраженным ростом зерен (с 4,03 мкм до 7,64 мкм при 2000°C и с 6,13 мкм до 10,38 мкм при 2100°C) и увеличением пористости.

Однако, несмотря на отмеченные структурные изменения, все отожженные образцы демонстрируют улучшенные механические свойства по сравнению с исходным материалом. Этот парадоксальный на первый взгляд эффект объясняется ключевой ролью термической обработки в устранении примесей и модификации микроструктуры. Таким образом, проведенные исследования убедительно доказывают, что оптимально подобранные параметры отжига позволяют существенно улучшить механические характеристики высокоэнтропийных карбидов

за счет комплексного воздействия на их структурное состояние, несмотря на сопутствующие процессы коалесценции пор и роста зерен.

Проведенные исследования однозначно свидетельствуют о наличии в исходном ВЭК двух типов примесных фаз - оксидных включений (Hf,Zr)O₂ и аморфного углерода. Появление этих структурных несовершенств имеет объяснение: оксидная фаза образуется вследствие частичного окисления порошков Zr и Hf в процессе СВС [399], тогда как углерод представляет собой остаточный невступивший в реакцию компонент реакции.

Последующая термическая обработка при температурах 2000°C и 2100°C демонстрирует очевидную очистку от данных примесей, эффективно устраняя оксидные остатки и модифицируя микроструктуру материала. Механизм удаления оксидных примесей основан на протекании восстановительных реакций между оксидами и свободным углеродом, при этом в процессе отжига реализуются реакции 29 и 30, детально описанные в литературе [386].



Температура реакции (T₀) может быть рассчитана по уравнению 31.

$$\Delta G = \Delta G_0 + RT_0 \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)^n = 0 \quad (31)$$

где, ΔG – свободная энергия Гиббса, соответствует изменению свободной энергии Гиббса в стандартных условиях (P₀ = 100 кПа), R – газовая постоянная (8,314 Дж/(моль·К)), P – давление газа CO, n – коэффициент CO в реакциях 29 и 30.

Термодинамические параметры реакций 29 и 30 при различных давлениях CO представлены в таблице 33. Анализ данных показывает, что для уравнения 29 температура начала реакции (T₀) составляет 1054°C при давлении 20 Па и возрастает до 2561°C при 50 МПа, тогда как для уравнения 30 эти значения достигают 7124°C и практически бесконечности соответственно. Такая зависимость демонстрирует принципиальную возможность спонтанного протекания реакции 29 в процессе ИПС с термодинамической точки зрения, в то время как реакция 30 оказывается термодинамически невозможной в данных условиях. Однако следует учитывать, что реальная температура протекания реакций в кинетическом режиме неизбежно превышает расчетные значения T₀.

При давлении 3 кПа температуры начала реакций 29 и 30 составляют 1347 °C и 24472 °C соответственно, а при 4 кПа – 1368°C и 28595°C. Столь значительное различие в

термодинамической вероятности протекания этих процессов объясняет образование в исходном ВЭК остаточных количеств $(\text{Hf,Zr})\text{O}_2$ вследствие неполноты восстановительных реакций. В то же время, проведенный анализ подтверждает возможность эффективного протекания реакции 29 в условиях отжига, что приводит к образованию карбидных фаз вместо металлических в результате карботермического восстановления.

Таблица 33 – Критическая температура реакции (T_0) для каждой реакции при различном давлении углекислого газа, °C

Реакция	20 Па ^а	50 МПа ^б	3 кПа ^в	4 кПа ^в
29	1054	2561	1347	1368
30	7124	спонтанный	24472	28595

^а 20 Па означает общее давление газа при ИПС.

^б 50 МПа означает общее давление газа при ИПС.

^в 3 и 4 кПа - общее давление газа в отожженной печи при температуре выше 1500°C.

В результате протекания карботермических восстановительных реакций наблюдается последовательное превращение оксидных фаз в соответствующие карбиды с их последующим растворением в матричной фазе ВЭК. Данный процесс приводит к значительной гомогенизации химического состава матрицы, что выражается в достижении практически эквипомного соотношения пяти металлических компонентов, как это наглядно продемонстрировано в таблице 31. Анализ показывает, что растворение образовавшихся карбидов $(\text{Hf,Zr})\text{C}$ вызывает увеличение параметра элементарной ячейки с исходных 0,448 нм до 0,450-0,451 нм, что находится в хорошем соответствии с теоретическими расчетами, выполненными по правилу смесей [393].

Параллельно с этими процессами выделение газообразного СО в ходе восстановительных реакций приводит к закономерному увеличению пористости в отожженных образцах ВЭК. Экспериментальные данные свидетельствуют, что после 1-часовой термической обработки значение пористости достигает 10,63 % для образца НТ2000 и 9,25% для НТ2100 соответственно. Эти структурные изменения отражают комплексное влияние термодинамических и кинетических факторов на процессы микроструктурной эволюции материала при высокотемпературном отжиге.

Следует особо отметить, что наблюдаемое увеличение параметра решетки коррелирует с процессами гомогенизации состава и отражает фундаментальные закономерности формирования твердых растворов в высокоэнтропийных системах. Образование газовой фазы, с одной стороны, способствует очистке материала от кислородсодержащих примесей, а с другой - приводит к формированию определенного уровня пористости, что необходимо учитывать при проектировании эксплуатационных характеристик получаемых материалов.

Можно сделать следующие основные выводы по данному разделу:

- Синтезированный методом комбинации СВС и ИПС высокоэнтروпийный карбид $(\text{TaTiNbZrHf})\text{C}$ содержал примесные фазы $(\text{Hf,Zr})\text{O}_2$ и аморфного углерода. Установлено, что термическая обработка при 2000–2100 °С с выдержкой 1–6 часов обеспечивает эффективное удаление оксидных включений за счет протекания карботермических восстановительных реакций между оксидами и аморфным углеродом.

- Термическая обработка приводит к значительной модификации микроструктуры материала. В соответствии с термодинамическими расчетами, оксиды $(\text{Hf,Zr})\text{O}_2$ восстанавливаются до соответствующих карбидов. Последующее растворение продуктов реакции в матрице способствует достижению равномерного распределения металлических компонентов в отожженных образцах.

- Установлено, что in-situ удаление оксидных примесей и модификация микроструктуры существенно улучшают механические характеристики материала. Оптимальные показатели продемонстрированы образцом НТ2100-1: нанотвердость $34,04 \pm 1,49$ ГПа и модуль упругости $525,82 \pm 14,51$ ГПа, что свидетельствует о перспективности разработанной методики термической обработки для получения высокоэнтропийных карбидов с улучшенными эксплуатационными свойствами.

6.3 Исследование высокотемпературной ползучести керамики $(\text{Ta}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Hf}_{0,2})\text{C}$

В данном разделе диссертационной работы проведено исследование свойств ползучести ВЭК-Hf после отжига при 2000 °С (НТ2000) и 2100 °С (НТ2100) в течение 1 часа в температурном диапазоне 1400–1600 °С при напряжениях 150–300 МПа. Изучение поведения ползучести в этом диапазоне представляет особый интерес, поскольку именно при таких температурах карбиды и высокоэнтропийные керамики потенциально могут работать в экстремальных условиях — в узлах термозащитных систем, реакторных материалах и элементах аэрокосмических двигателей. Кроме того, высокая температурная стабильность и низкая скорость ползучести являются ключевыми критериями для оценки жаростойкости и длительной структурной стабильности ВЭК [400].

На рисунке 130 представлены изображения HRTEM и результаты картирования ЭДС в области границы зерен НТ2000 и НТ2100 образцов. Согласно изображениям, атомная структура ВЭК относительно упорядоченная, при этом не наблюдается обогащения каким-либо элементом вблизи границ зерен. Полученные результаты указывают на то, что термообработка при 2000 и 2100 °С в течение 1 часа эффективно устраняет примеси оксидов и углерода.

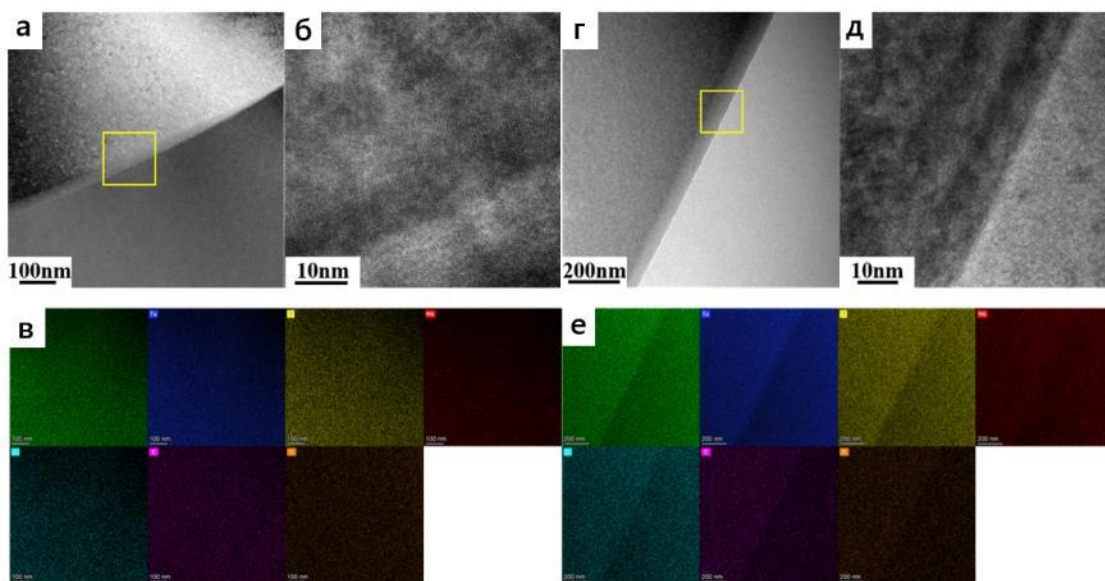


Рисунок 130 – Изображения HRTEM и результаты картирования ЭДС в области границы зерен термообработанных ВЭК: (а) светлопольное изображение для NT2000; (б) светлопольное изображение из жёлтой области на (а); (в) результаты ЭДС-картирования для NT2000; (г) изображение в режиме HAADF для NT2100; (д) HRTEM-изображение из жёлтой области на (д); (е) результаты ЭДС-картирования для NT2100

Комплексная характеристика фазового состава, распределения элементов, роста зерен, повреждений и движения дислокаций проводилась методами РФА, СЭМ и ПЭМ с целью установления механизмов ползучести. Полученные результаты позволяют глубже понять взаимосвязь между структурой и свойствами высокоэнтропийных карбидов. Все образцы для испытаний на ползучесть при сжатии были подготовлены в виде прямоугольных брусков размером $3 \times 3 \times 4,5$ мм. Испытания проводились на электронной установке для исследования ползучести при сверхвысоких температурах RDL50 (Чанчуньский институт машиноведения, Китай) в вакууме 5×10^{-3} Па в диапазоне температур от 1400 до 1600 °C и при напряжениях от 150 до 300 МПа. В процессе испытаний осуществляли мониторинг деформации в режиме реального времени с последующей калибровкой по изменению высоты образцов после испытаний относительно исходных размеров. Измерения геометрических параметров образцов до и после испытаний выполнялись микрометром с точностью 0,01 мм, при этом минимальная точность измерения деформации в реальном времени установкой RDL50 составляла 10^{-5} мм, что обеспечивало высокую достоверность получаемых данных о кинетике деформационных процессов в исследуемых материалах.

На рисунке 131 представлены кривые ползучести при сжатии для NT2000 и NT2100 при температурах 1400–1600 °C. Кривые ползучести можно разделить на стадии первичной

(неустановившейся) и вторичной (установившейся) ползучести [400]. Продолжительность неустановившейся ползучести при одной и той же температуре увеличивается с ростом напряжения, независимо от режима термообработки. Длительность первой стадии ползучести соответствует времени, необходимому для образования дислокаций и динамического возврата до достижения равновесия [401–404]. При данной температуре доступная энергия для динамического возврата остаётся постоянной. Однако при более высоком напряжении внутри образца образуется больше дислокаций, что увеличивает время достижения равновесия между образованием дислокаций и их аннигиляции за счет процессов динамического возврата. В результате продолжительность неустановившейся ползучести увеличивается.

Кроме того, деформация ползучести изменяется в зависимости от температуры (T) и напряжения (σ), причём различия становятся более заметными при T выше $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ и σ выше 250 МПа при одинаковой продолжительности эксперимента. Например, при $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ деформация ползучести составляет $0,07\%$ для НТ2000 при напряжении 200 МПа . Однако она возрастает до $0,09\%$ при 250 МПа и до $0,23\%$ при 300 МПа . Более того, деформация ползучести у НТ2100 вдвое превышает таковую у НТ2000 при одинаковых условиях. Например, при $1600\text{ }^{\circ}\text{C} / 250\text{ МПа}$ деформации составляют $0,39\%$ для НТ2100 и $0,18\%$ для НТ2000.

Скорости установившейся ползучести ($\dot{\epsilon}$) рассчитываются по наклону участка установившейся ползучести на кривых и сведены в таблицу 34, как видно для НТ2000 и НТ2100 получены схожие значения $\dot{\epsilon}$. Скорость $\dot{\epsilon}$ увеличивается с ростом температуры и напряжения. Для НТ2100 значение $\dot{\epsilon}$ составляет $3,39 \times 10^{-8}\text{ с}^{-1}$ при $1600\text{ }^{\circ}\text{C} / 200\text{ МПа}$ и увеличивается до $5,38 \times 10^{-8}\text{ с}^{-1}$ при повышении напряжения до 250 МПа . Для НТ2000 при $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\dot{\epsilon}$ возрастает с $1,93 \times 10^{-8}\text{ с}^{-1}$ до $4,92 \times 10^{-8}\text{ с}^{-1}$ при увеличении напряжения с 200 МПа до 250 МПа .

Результаты показывают, что по сравнению с карбидами тугоплавких металлов, скорости ползучести ВЭК-Nf снижены на 1–2 порядка при тех же условиях [401–404]. Таким образом, термически обработанный ВЭК-Nf демонстрирует высокую стойкость к ползучести.

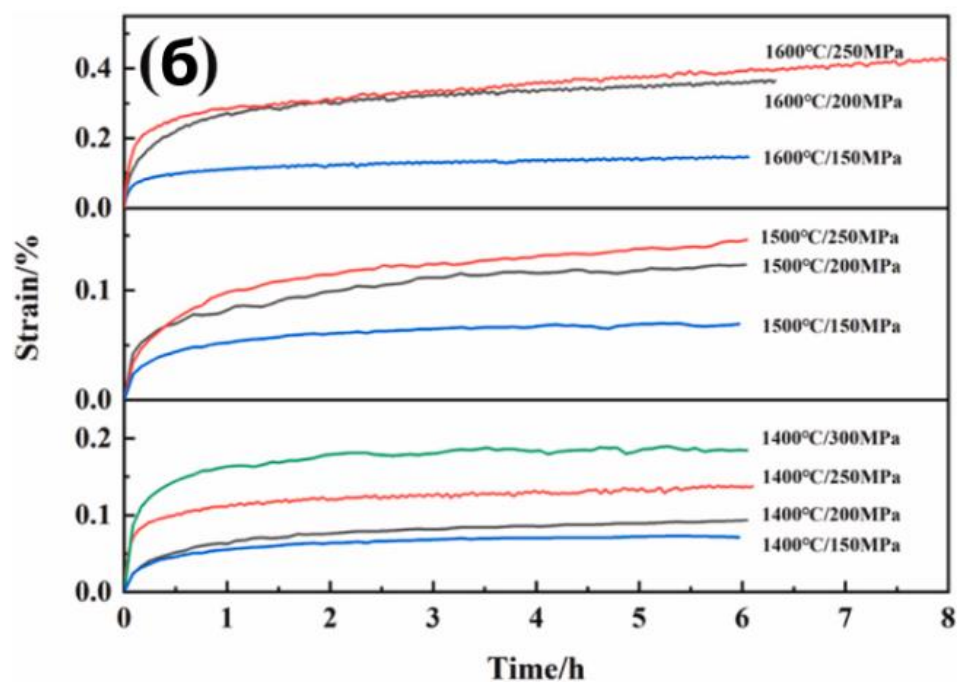
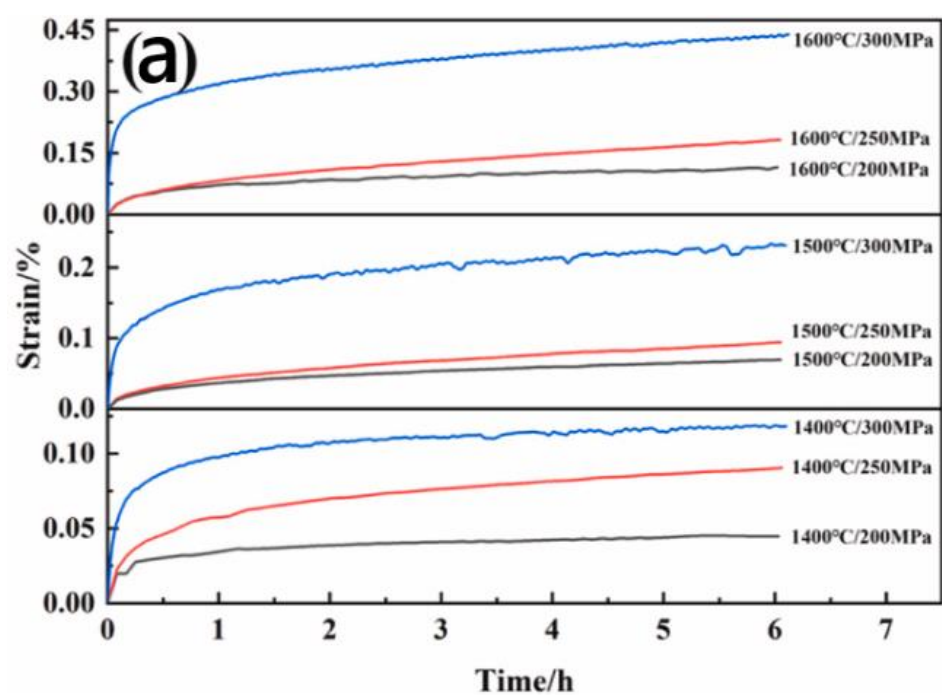


Рисунок 131 – Кривые ползучести ВЭК-Hf при 1400–1600 °С и напряжениях 150–300 МПа: (а) HT2000; (б) HT2100

Таблица 34 – Установившаяся скорость ползучести (с^{-1}) при испытании ВЭК-Hf при различных условиях

σ , МПа	НТ2000			НТ2100		
	1400 °С	1500 °С	1600 °С	1400 °С	1500 °С	1600 °С
150	-	-	-	$3,61 \times 10^{-9}$	$6,92 \times 10^{-9}$	$1,45 \times 10^{-8}$
200	$4,97 \times 10^{-9}$	$1,41 \times 10^{-8}$	$1,93 \times 10^{-8}$	$9,14 \times 10^{-9}$	$1,22 \times 10^{-8}$	$3,39 \times 10^{-8}$
250	$1,10 \times 10^{-8}$	$2,28 \times 10^{-8}$	$4,92 \times 10^{-8}$	$1,16 \times 10^{-8}$	$2,12 \times 10^{-8}$	$5,38 \times 10^{-8}$
300	$1,57 \times 10^{-8}$	$3,18 \times 10^{-8}$	$6,13 \times 10^{-8}$	$1,68 \times 10^{-8}$	-	-

Ползучесть — это длительная деформация, зависящая от времени (t), температуры (T) и приложенного напряжения (σ). Зависимость между скоростью ползучести ($\dot{\epsilon}$), температурой (T) и напряжением (σ) для НЕС описывается уравнением 32. При постоянной температуре T связь между $\ln \dot{\epsilon}$ и $\ln \sigma$ может быть выражена уравнением 33. Степень напряжения n может быть определена по наклону кривой и вычисляется с использованием уравнения 34.

$$\dot{\epsilon} = A \sigma^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (32)$$

$$\ln \dot{\epsilon} = \ln A + n \ln \sigma - \frac{Q_s}{RT} \quad (33)$$

$$n = \frac{\ln(\dot{\epsilon}_1/\dot{\epsilon}_2)}{\ln(\sigma_1/\sigma_2)}, \quad (34)$$

где A — константа;

Q — энергия активации ползучести (кДж/моль);

R — газовая постоянная (8,314 Дж/(моль·К));

$\dot{\epsilon}_1$ и $\dot{\epsilon}_2$ — скорости установившейся ползучести при напряжениях σ_1 и σ_2 соответственно;

n — показатель степени при напряжении.

На рисунке 132 показаны кривые $\ln \dot{\epsilon} - \ln \sigma$ для НТ2000 и НТ2100 при температурах 1400–1600 °С, видно что наблюдается линейная зависимость между $\ln \dot{\epsilon}$ и $\ln \sigma$. Рассчитанные значения степени напряжения n приведены в таблице 35. Очевидно, что n находится в диапазоне 2–3. Кроме того, значения n не зависят от температуры в диапазоне 1400–1600 °С, что также соответствует результатам из работы [405]. Известно, что при температурах ниже примерно $0,5 T_{\text{пл}}$ поведение ползучести определяется в основном скольжением по границам зерен или движением дислокаций [406], а не диффузией. Когда температура превышает $\sim 0,5 T_{\text{пл}}$, диффузия начинает вносить значительный вклад в процессы ползучести [407]. Согласно полученным значениям n , можно предварительно оценить механизмы ползучести [408]:

- $n = 1$ — диффузионную ползучесть,
- $n = 2$ — скольжение по границам зерен,
- $n = 3$ — дислокационное скольжение,
- $n > 3$ — переползание дислокаций (dislocation climb).

Поскольку значения n для НТ2000 и НТ2100 находятся в пределах от 2 до 3 при 1400–1600 °С, это свидетельствует о том, что основными механизмами ползучести являются скольжение по границам зерен и дислокационное скольжение.

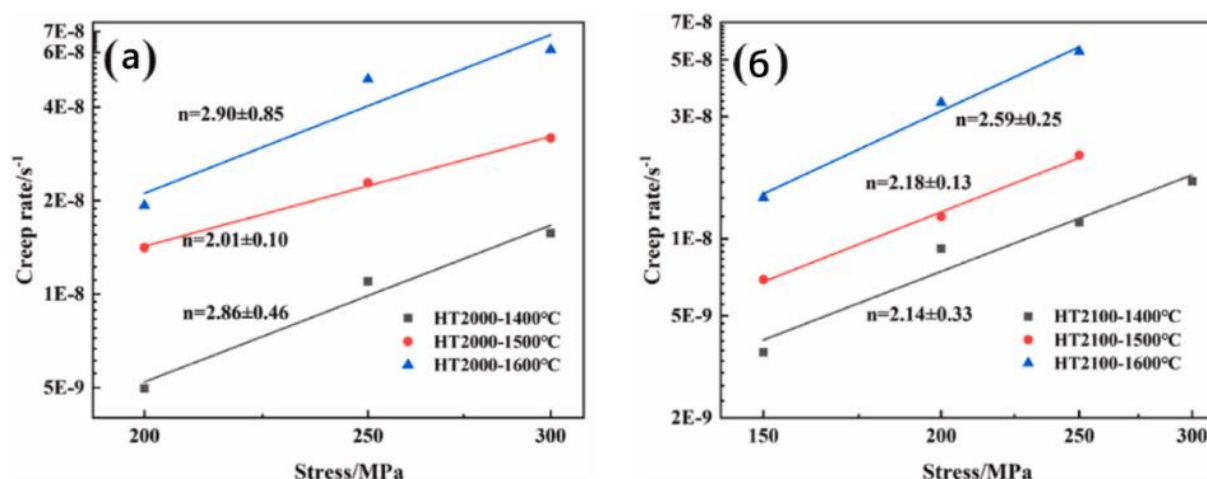


Рисунок 132 – График зависимости $\ln(\dot{\epsilon})$ и $\ln(\sigma)$ для ВЭК-Hf при 1400-1600 °С: (а) НТ2000; (б) НТ2100

Таблица 35 – Значения n и Q для ВЭК-Hf при 1400-1600 °С/150-300 МПа

Образец	n			Q			
	1400 °С	1500 °С	1600 °С	150 МПа	200 МПа	250 МПа	300 МПа
НТ2000	$2,86 \pm 0,46$	$2,01 \pm 0,10$	$2,90 \pm 0,85$	-	$178,3 \pm 49,0$	$194,8 \pm 0,9$	$177,3 \pm 2,0$
НТ2000	$2,14 \pm 0,33$	$2,18 \pm 0,13$	$2,59 \pm 0,25$	$180,7 \pm 12,6$	$169,0 \pm 59,5$	$199,1 \pm 39,1$	-

При постоянном σ , взятие логарифма уравнения 32 показывает, что $\ln \dot{\epsilon}$ и $1/T$ находятся в линейной зависимости, как показано на рисунке 133. Значения энергии активации ползучести Q могут быть рассчитаны по уравнению 35, а результаты сведены в таблицу 35. Показано, что значения Q находятся в диапазоне от 170 до 200 кДж/моль. Кроме того, как и в случае со степенью напряжения n , значения Q не зависят от температуры T . Механизмы ползучести также можно оценить по значениям Q [408], особенно в случае ползучести, управляемой диффузией [407]. В таблице 36 приведены значения энергии самодиффузии $Q_{\text{самодиффузии}}$ для элементов и значения Q в соответствующих карбидах при 1400–1600 °С. Установлено, что Q для ВЭК-Hf ниже, чем

$Q_{\text{самодиффузии}}$ Для атомов металла и углерода, что свидетельствует о том, что атомная диффузия не является основным механизмом ползучести при данных условиях.

$$Q = \frac{R \ln(\dot{\epsilon}_1/\dot{\epsilon}_2)}{1/T_2 - 1/T_1}, \quad (35)$$

где $\dot{\epsilon}_1$ и $\dot{\epsilon}_2$ — скорости установившейся ползучести при температурах T_1 и T_2 соответственно.

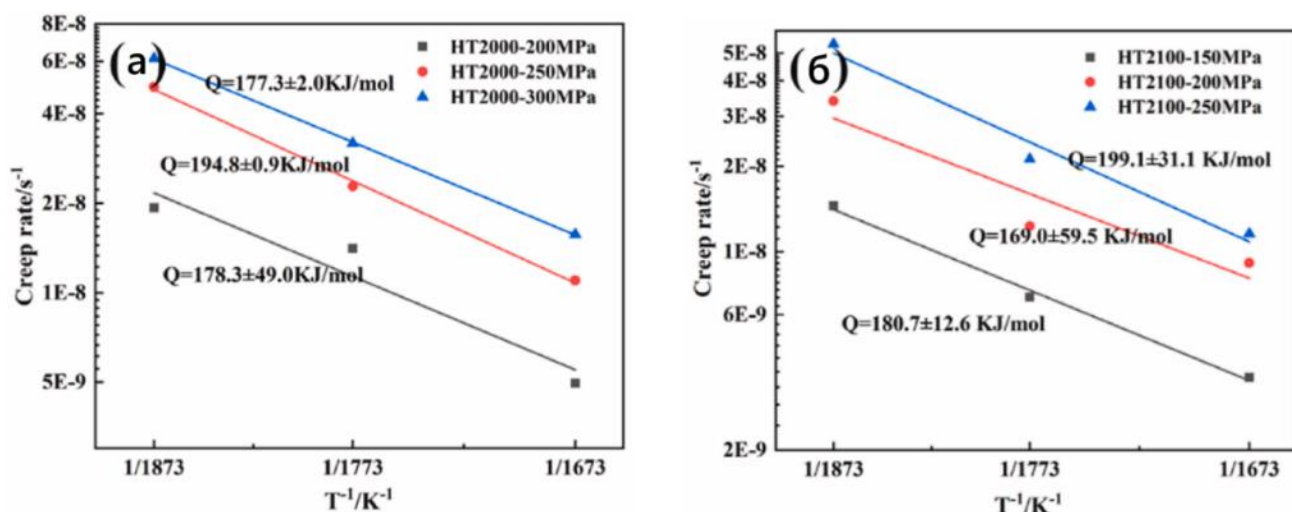


Рисунок 133 – График зависимости $\ln(\dot{\epsilon})$ и $1/T$ для ВЭК-Ni при 150–300 МПа: (а) HT2000; (б) HT2100

Таблица 36 – Q в элементах и Q в карбидах при 1400–1600 °С

Материал	Диффузия	$Q_{\text{самодиффузии}}$, кДж/моль	Q , кДж/моль
ZrC	Zr → ZrC	677,0	460,2
	C → ZrC (решетка)	473,6	
	C → ZrC (граница зерен)	376,6	
TiC	Ti → TiC	620,5	318,0
	C → TiC	398,7	
NbC	Nb → NbC	559,8	240
	C → NbC	392,7	
TaC	Ta → TaC	643,1	421
	C → TaC	360	
HfC	Hf → HfC	685	
	C → HfC		

На рисунке 134 представлены дифрактограммы образцов до и после испытаний на ползучесть при 1600 °С / 200 МПа, дифракционный пик плоскости (111) увеличен для

наглядности. Аналогично исходным ВЭК-Hf, в образцах после испытаний также наблюдается только фаза ВЭК, обладающая структурой NaCl, что указывает на высокую термическую стабильность НТ2000 и НТ2100. Однако по сравнению с исходными образцами, дифракционные пики у образцов после испытаний немного смещены вправо. После испытаний на ползучесть параметр решётки изменяется незначительно: от 4,443 до 4,441 Å для образца НТ2000 и от 4,441 до 4,437 Å для НТ2100 (Таблица 37). Эти различия находятся в пределах экспериментальной погрешности измерений, что позволяет заключить об отсутствии статистически значимого изменения параметра решётки. Таким образом, можно предположить, что в процессе ползучести не происходит заметного изменения состава твёрдого раствора или перераспределения компонентов между фазами, по крайней мере на интегральном уровне. Незначительное колебание параметра решётки может быть связано с локальными релаксационными процессами и устранением внутренних упругих искажений, возникающих при высокотемпературной деформации.

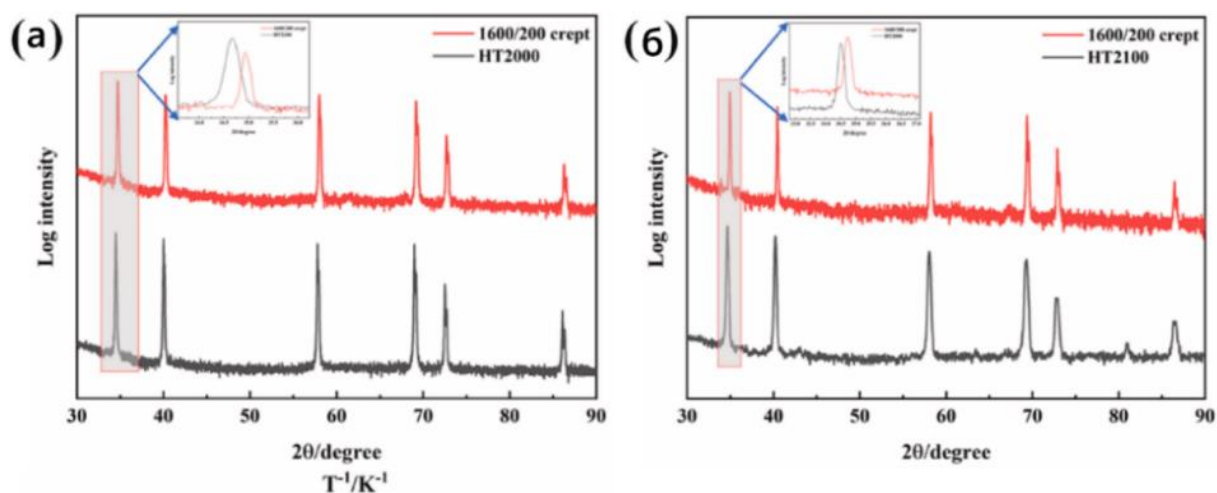


Рисунок 134 – Рентгенограммы термообработанных и деформированных образцов ВЭК-Hf при температуре 1600°C/200 МПа: (а) НТ2000; (б) НТ2100

Таблица 37 – Средний размер зерен и параметр кристаллической решетки ВЭК-Hf до и после испытаний

Образец		До испытаний	После испытаний						
			1400 °C	1500 °C			1600 °C		
			300 МПа	200 МПа	250 МПа	300 МПа	200 МПа	250 МПа	300 МПа
НТ 2000	Размер зерен, мкм	4,03±1,98	4,29±2,19	4,40±1,26	4,48±1,10	4,88±2,42	5,12±1,84	5,21±1,63	5,24±2,41
	Параметр кристаллической решетки, Å	4,443	-	-	-	-	4,441	-	-
НТ 2100	Размер зерен, мкм	6,13±2,43	6,28±1,51	6,93±2,17	7,08±2,15	-	7,67±2,46	8,59±2,43	-
	Параметр кристаллической решетки, Å	4,441	-	-	-	-	4,437	-	-

На рисунке 135 (а,б) представлены снимки СЭМ и ЭДС карты для ВЭК-Hf до испытаний на ползучесть. В образцах наблюдается только ВЭК. Кроме того, в структуре формируются поры, что связано с выделением СО в результате реакции между оксидами и углеродом (раздел 6.2). После испытаний распределение как металлических элементов, так и углерода остаётся равномерным — никакой сегрегации не наблюдается, что указывает на сохранение однородной высокоэнтропийной матричной фазы и после испытаний. Это подтверждается на рисунке 135 (в,г), а также в таблице 38, в которой представлен элементный состав отобранных для испытаний образцов ВЭК-Hf, до и после испытаний. Это также, как и сохраненный параметр решетки, свидетельствует о том, что высокая температура и давление не приводят к разложению высокоэнтропийной фазы. Помимо уже существовавших пор в термообработанных ВЭК-Hf, внутри зёрен появляются отдельные округлые поры малого размера, что является признаком повреждения вследствие ползучести. Также в образцах после испытаний наблюдаются трещины по границам зёрен.

Таблица 38 – Элементный состав фазы ВЭК по данным ЭДС и относительное содержание фаз в материалах до и после испытаний на ползучесть

Образец		Элементный состав, ат.%				
		Hf	Ta	Ti	Nb	Zr
НТ2000	До испытаний	19,08 ± 1,16	21,39 ± 1,21	18,90 ± 0,68	22,44 ± 0,88	18,19 ± 0,85
	1600/250	18,54 ± 0,41	19,54 ± 0,20	19,42 ± 0,58	21,45 ± 0,46	21,05 ± 0,54
НТ2100	До испытаний	19,25 ± 0,45	20,56 ± 0,40	19,46 ± 0,29	21,70 ± 0,38	19,03 ± 0,22
	1600/250	21,30 ± 0,36	21,46 ± 0,18	19,36 ± 0,60	18,73 ± 0,12	19,15 ± 0,34

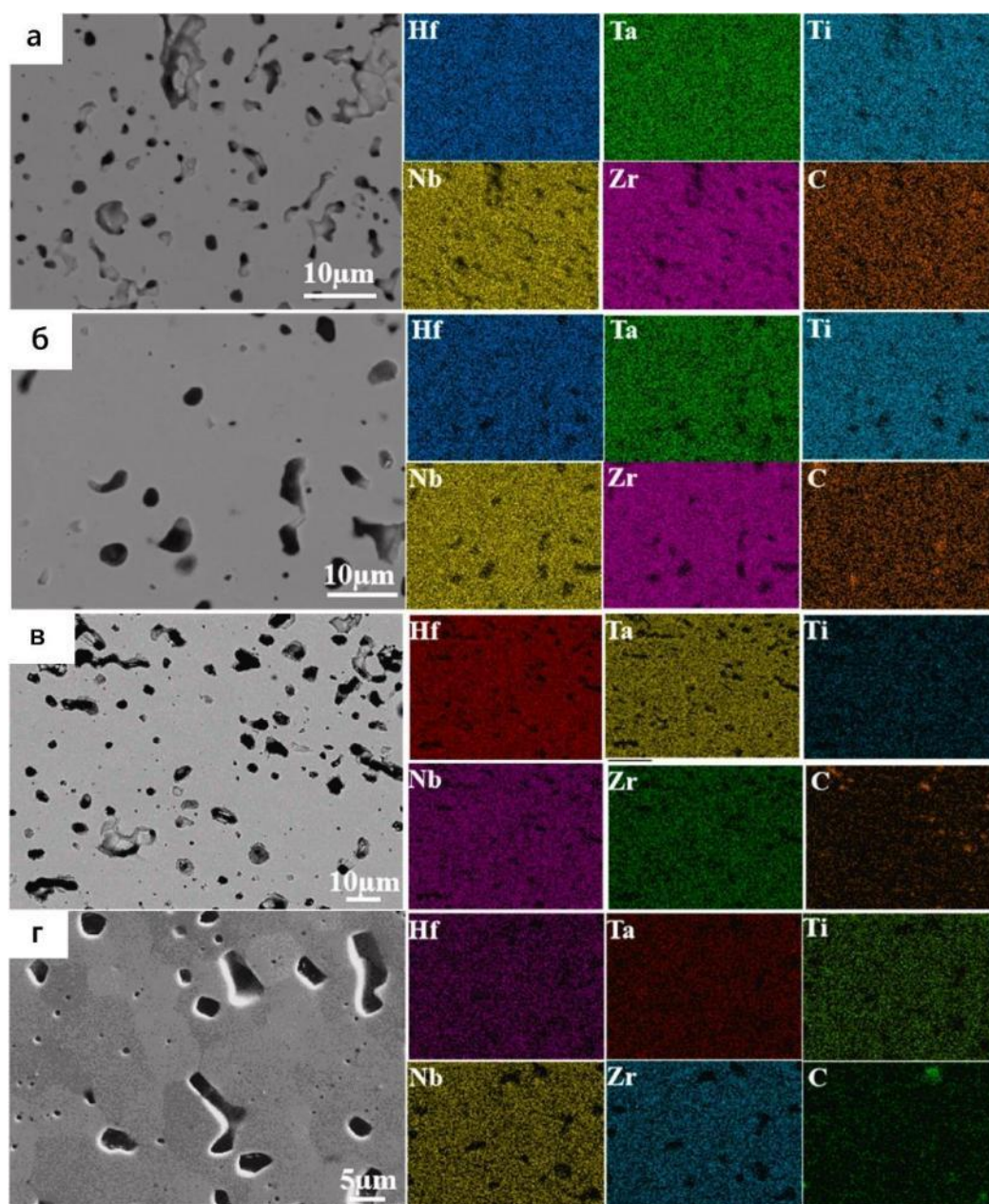


Рисунок 135 – СЭМ и ЭДС до и после испытаний на ползучесть при 1600°C/250 МПа/6 ч: (а) HT2000; (б) HT2100; (в) HT2000 после испытаний; (г) HT2100 после испытаний

На рисунке 136 показаны поры и трещины в термообработанном и подвергнутом ползучести HT2000, при этом сжимающее напряжение приложено в горизонтальном направлении. После испытаний при 1600 °C / 250 МПа в течение 6 часов (рисунок 136б), помимо пор, возникших в процессе термообработки (рисунок 136а) внутри зёрен и на границах зёрен появляются дополнительные поры диаметром менее 1 мкм. При увеличении напряжения ползучести до 300 МПа (рисунок 136в) видно, что количество пор увеличивается. Кроме того, на поверхности HT2000 наблюдаются микротрещины, расположенные в основном в точках соединения трёх зёрен (обозначены красными стрелками), что обусловлено вращением зёрен под действием сжимающего напряжения.

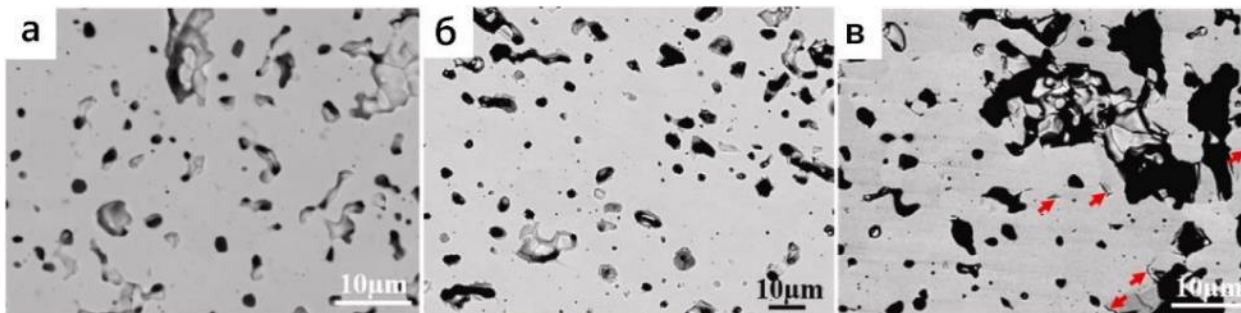


Рисунок 136 – Поры и трещины HT2000 после испытаний, напряжение приложено горизонтально: (а) исходный; (б) 1600 °С/250 МПа/6 ч; (в) 1600 °С/300 МПа/6 ч

На рисунке 137 показаны поры и трещины в термообработанном и подвергнутом ползучести HT2100. Аналогично наблюдениям для HT2000, в образцах HT2100 после испытаний также образуются поры и трещины. Отмечается, что повреждения в виде пор у HT2100 выражены сильнее, чем у HT2000. После испытаний при 1600 °С / 200 МПа (рисунок 137б) вдоль границ зёрен формируются взаимосвязанные поры, причём они демонстрируют два типа микроструктур. Большинство пор расположены на границах зёрен, перпендикулярных направлению приложенного напряжения. Когда напряжение ползучести увеличивается до 250 МПа, на границах зёрен образуются трещины, как показано на рисунке 137в. Эти результаты свидетельствуют о том, что повреждение от ползучести в HT2100 выражено сильнее, чем в HT2000, что соответствует данным ползучести на кривых ползучести (Рисунок 131). Поры на границах зёрен могут срастаться друг с другом, и при дальнейшем увеличении температуры и напряжения превращаться в микротрещины.

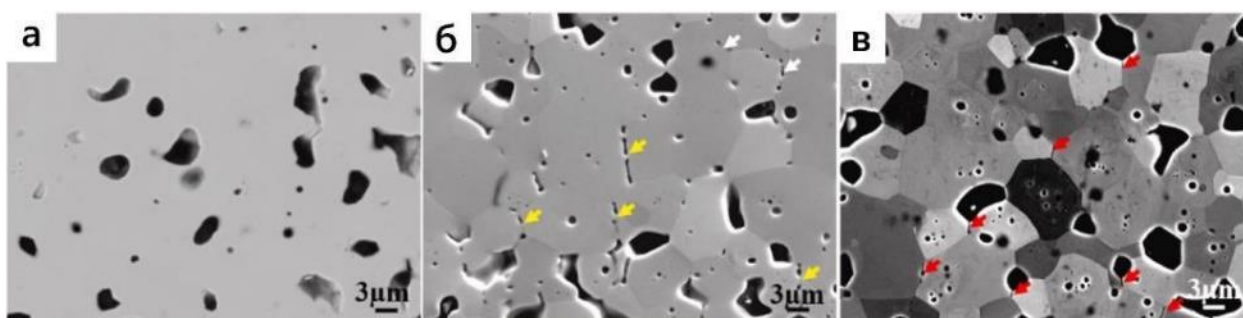


Рисунок 137 – Поры и трещины HT2100 после испытаний, напряжение приложено горизонтально: (а) исходный; (б) 1600 °С/200 МПа/6 ч; (в) 1600 °С/250 МПа/6 ч

На рисунке 138 представлена дислокационная структура в образцах ВЭК-Nf после испытаний на ползучесть. Во всех случаях наблюдаются дислокационные сплетения внутри зерен, что указывает на интенсивные взаимодействия между дислокациями во время испытания

на ползучесть. У образца НТ2000, деформированного при 1600 °С / 300 МПа, внутри зерен формируются непрерывные и отдельные дислокации, часть из которых демонстрирует четко выраженное скольжение (жёлтая стрелка на рисунке 138а). Кроме того, наблюдается блокировка и сплетение дислокаций, как видно на рисунке 138б. У образца НТ2100 формируются длинные дислокации более сложной конфигурации, показанные на рисунке 138в,г. Это явление становится более выраженным при повышении напряжения ползучести до 250 МПа. Сложная конфигурация дислокаций для обоих образцов НТ2000 и НТ2100 подтверждает, что движение дислокаций играет ключевую роль в процессе ползучести. Однако даже при высоких температурах и напряжениях не наблюдаются субзёрна, дислокационные стенки или кольца. В отличие от этого, в работах [401–403] посвящённых ползучести карбидов тугоплавких металлов (NbC, ZrC, TaC) при 1400–1600 °С и напряжениях ниже 150 МПа, были зафиксированы образования дислокационных стенок и ячеек, что указывает на преобладание механизма дислокационного переползания в тех условиях (рисунок 138д,е). Когда температура или напряжение уменьшаются, движение дислокаций переходит к скольжению. Следовательно, несмотря на наблюдаемое сплетение и взаимодействие дислокаций в текущих условиях ползучести, механизмы переползания и скольжения не реализуются, что говорит о подавленном характере движения дислокаций в образцах.



Рисунок 138 – Дислокационное поведение / структура ВЭК-Hf после испытаний на ползучесть: (а) и (б) НТ2000, 1600 °С/300 МПа; (в) и (г) НТ2100, 1600 °С/200 МПа; (д) и (е) НТ2100, 1600 °С/250 МПа

Для дальнейшего подтверждения механизмов движения дислокаций была исследована плотность дислокаций (ρ) для нескольких образцов, подвергшихся ползучести. Для измерения плотности дислокаций применён метод сетки — в тех областях, где толщина плёнки однородна, и содержится как можно большее количество дислокаций [409]. При расчёте ρ по методу сетки было выбрано 10 вертикальных и горизонтальных отрезков, каждый длиной 1300 нм, с интервалом 150 нм между ними (Рисунок 139). В таблице 39 представлены значения ρ при различных условиях ползучести, видно, что с увеличением температуры или напряжения ползучести плотность дислокаций увеличивается, поскольку большее число дислокаций активируется за счёт полученной энергии. Плотность дислокаций у образца НТ2000 выше, чем у НТ2100. Например, ρ у НТ2000 после испытаний при 1600 °С / 300 МПа составляет $7,251 \times 10^9$ см⁻², что значительно выше, чем у НТ2100 для которого ρ составляет $4,598 \times 10^9$ см⁻² при 1600 °С / 250 МПа. На практике ρ влияет на создаваемое в процессе ползучести напряжение трения (friction stress). Более высокая плотность дислокаций приводит к большему напряжению трения, что, в свою очередь, повышает устойчивость к ползучести [410]. Поэтому деформация и скорость ползучести НТ2100 остаются на уровне НТ2000 при увеличении напряжения с 250 до 300 МПа при 1600 °С.

$$\rho = \frac{1}{t} \left(\frac{\sum n_v}{\sum L_v} + \frac{\sum n_h}{\sum L_h} \right), \quad (36)$$

где ρ — плотность дислокаций (нм⁻²);

$\sum L_v$ и $\sum L_h$ — суммарные длины вертикальных и горизонтальных отрезков (нм), соответственно;

$\sum n_v$ и $\sum n_h$ — количество пересечений вертикальных и горизонтальных отрезков, соответственно;

t — толщина исследуемой области (нм), рассчитывается в режиме дифракции электронов на сходящемся пучке (CBED), данный метод более подробно описан в работе [42].

Таблица 39 – Плотность дислокаций, вектор Бюргерса и другие параметры ВЭК-Nf после испытаний на ползучесть

Образец	Условия испытаний	$\sum n_h$	$\sum n_v$	t/nm	ρ/cm^{-2}	$\vec{b}$	Номер дислокации	
							{110}	{111}
НТ2000	1600 °С/300 МПа	88	79	177,2	$7,251 \times 10^9$	$[0\bar{1}1]$	5	9
НТ2100	1600 °С/200 МПа	84	76	311,3	$3,953 \times 10^9$	$[1\bar{1}0]$	7	14
	1600 °С/250 МПа	69	92	269,3	$4,598 \times 10^9$	$[01\bar{1}]$	-	

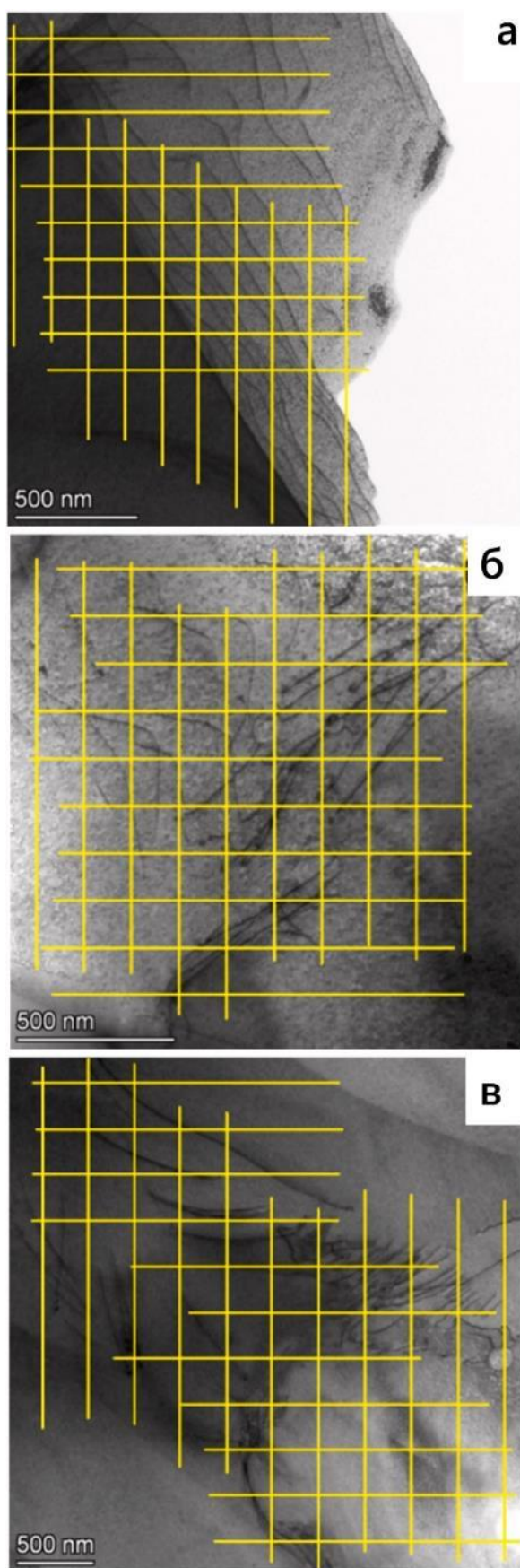


Рисунок 139 – Схематические диаграммы метода сетки: (а) НТ2000, 1600 °С / 300 МПа; (б) НТ2100, 1600 °С / 200 МПа; (в) НТ2100, 1600 °С / 250 МПа

Вектор Бюргерса $\vec{b}$ дислокаций дополнительно определён с использованием условия «невидимости» ($g \cdot b = 0$) [411]. На рисунке 140 показана структура дислокаций в ВЭК-Nf после проведения испытаний на ползучесть при 1600 °С, полученная методом ПЭМ в двухлучевом режиме при ориентировании по $[10\bar{1}]$ и $[100]$ (рисунок 140а-г), $[211]$ и $[101]$ (рисунок 140д-з), $[121]$ и $[110]$ (рисунок 140и-м) соответственно. Такой режим позволяет увидеть или, наоборот, "скрыть" дислокации в зависимости от ориентации вектора Бюргерса $\vec{b}$ и вектора дифракции g .

Для НТ2000 после испытаний на ползучесть при 1600 °С/300 МПа дислокации, отмеченные жёлтыми стрелками в красных прямоугольниках, становятся невидимыми при $g = [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ (рисунок 140б) и $g = [0\bar{2}\bar{2}]$ (рисунок 140г), что указывает на то, что вектор Бюргерса $\rightarrow b$ этих дислокаций равен $a/2 [0\bar{1}1]$. Для НТ2100 после испытаний на ползучесть при температуре 1600 °С и нагрузках 200 МПа или 250 МПа, дислокации, отмеченные жёлтыми стрелками в красных прямоугольниках, исчезают в двухлучевом режиме при $g = [\bar{1}\bar{1}3]$ (рисунок 140е) и $g = [\bar{1}\bar{1}1]$ (рисунок 140з) при 200 МПа, а также $g = [3\bar{1}\bar{1}]$ и (рисунок 140к) и $[1\bar{1}\bar{1}]$ (рисунок 140м) при 250 МПа, что указывает на то, что вектор Бюргерса $\vec{b}$ этих дислокаций равен $a/2 [1\bar{1}0]$ и $a/2 [01\bar{1}]$ соответственно. Таким образом, вектор Бюргерса для НТ2000 и НТ2100 после испытаний на ползучесть при 1600 °С — это $a/2 \langle 0\bar{1}1 \rangle$, что согласуется с данными по другим карбидам тугоплавких металлов.

Карбиды переходных металлов с кристаллической структурой NaCl часто испытывают скольжение вдоль направления $\langle 110 \rangle$ в плоскостях $\{110\}$ или $\{111\}$ [412]. Следовательно, основные системы скольжения в обоих ВЭК-Nf образцах определяются (Таблица 39) по количеству краевых дислокаций, зарегистрированных на двух типах систем скольжения в одной и той же области [413], более подробная методика измерения приведена на рисунках 141 и 142. Количество краевых дислокаций в системе $a/2 \langle 0\bar{1}1 \rangle \{111\}$ составляет 9 для НТ2000 и 14 для НТ2100, что примерно в два раза больше, чем количество дислокаций в системе $a/2 \langle 0\bar{1}1 \rangle \{011\}$. Таким образом, скольжение по системе $a/2 \langle 0\bar{1}1 \rangle \{111\}$ следует считать основной системой скольжения, хотя скольжение по системе $a/2 \langle 0\bar{1}1 \rangle \{011\}$ также активируется в обоих образцах ВЭК-Nf.

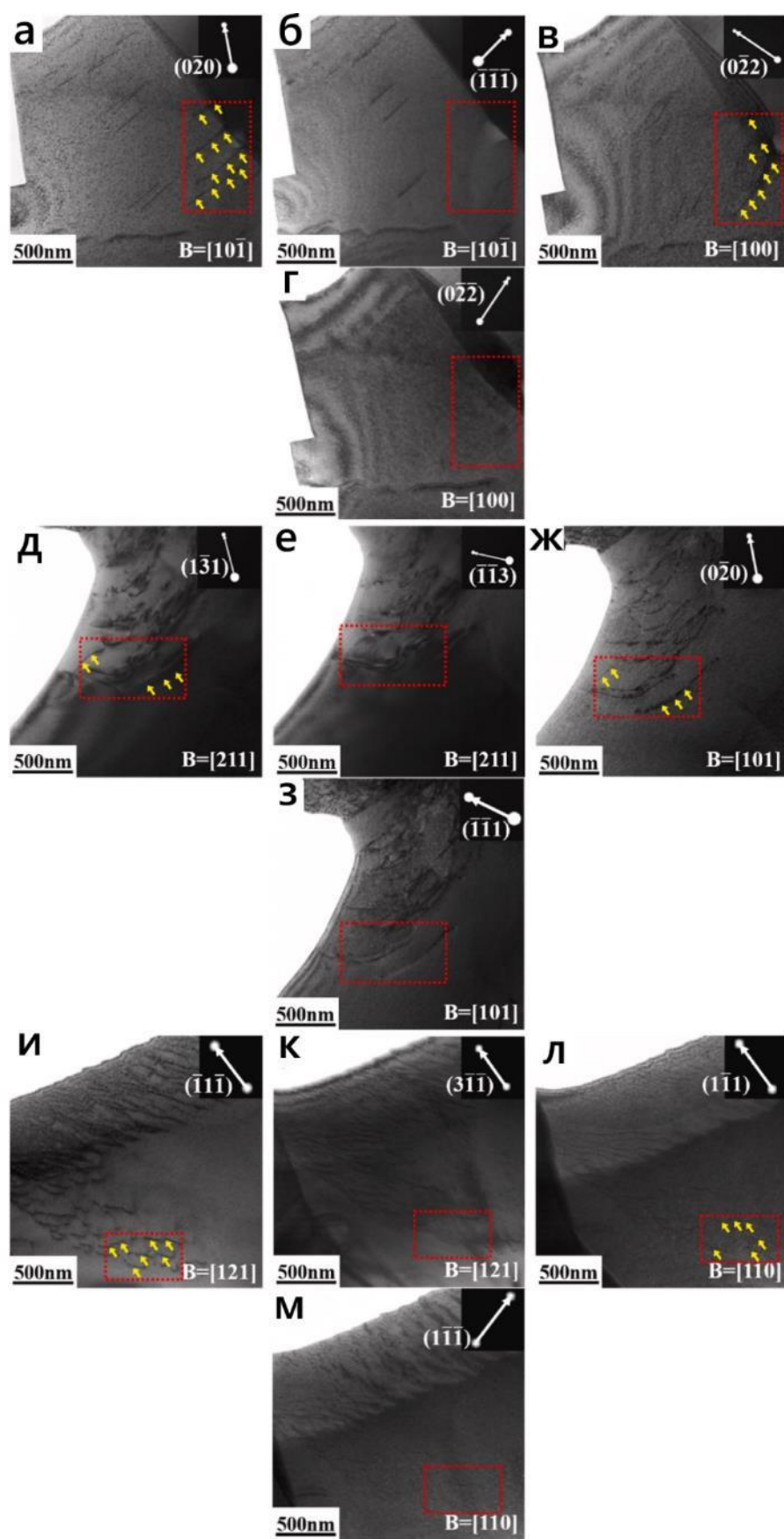


Рисунок 140 – $\vec{b}$ скольжения дислокаций в двухлучевом режиме: (а)–(г) НТ2000, 1600 °С / 300 МПа; (д)–(з) НТ2100, 1600 °С / 200 МПа; (и)–(и) НТ2100, 1600 °С / 250 МПа

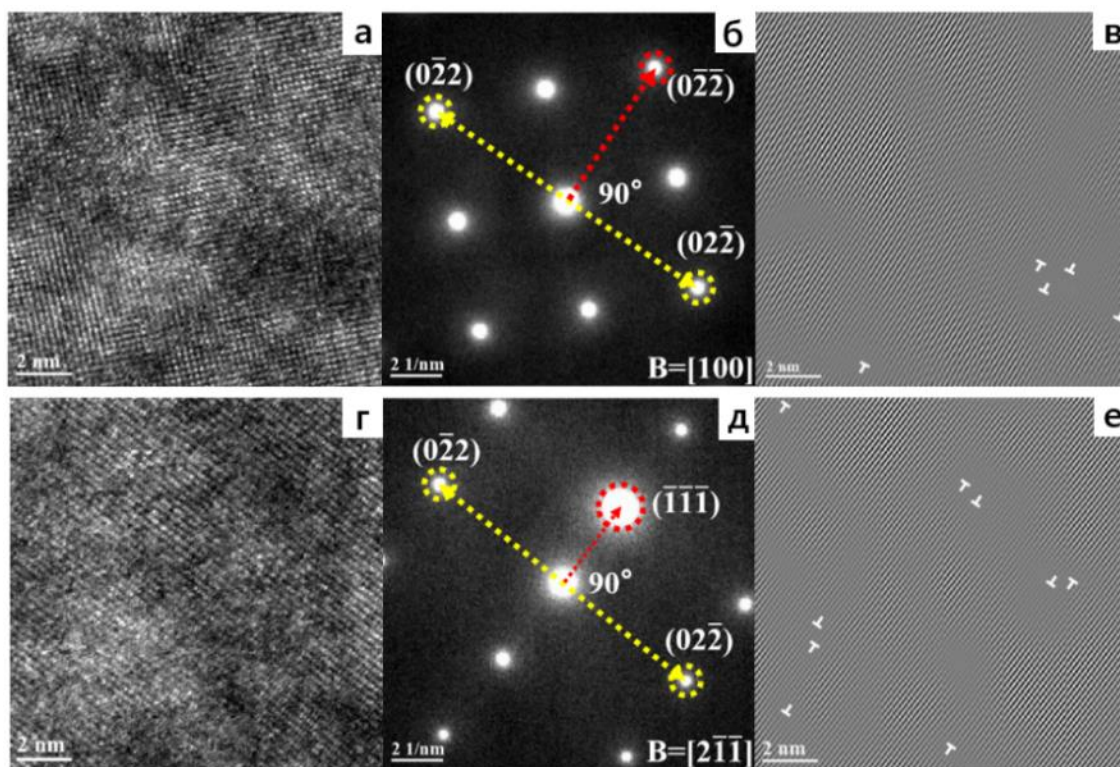


Рисунок 141 – Система скольжения дислокаций при испытании на ползучесть HT2000 при 1600°C/300 МПа: (а) HRTEM с осью зоны $[100]$; (б) SAED области (а); (в) IFFT области (б) в $(01\bar{1})$, представляющая собой систему дислокационного скольжения $a/2\langle 0\bar{1}1 \rangle \{011\}$; (г) HRTEM с осью зоны $[2\bar{1}\bar{1}]$; (д) SAED области (г); (е) IFFT области (д) in $(01\bar{1})$, представляющая собой систему дислокационного скольжения $a/2\langle 0\bar{1}1 \rangle \{111\}$

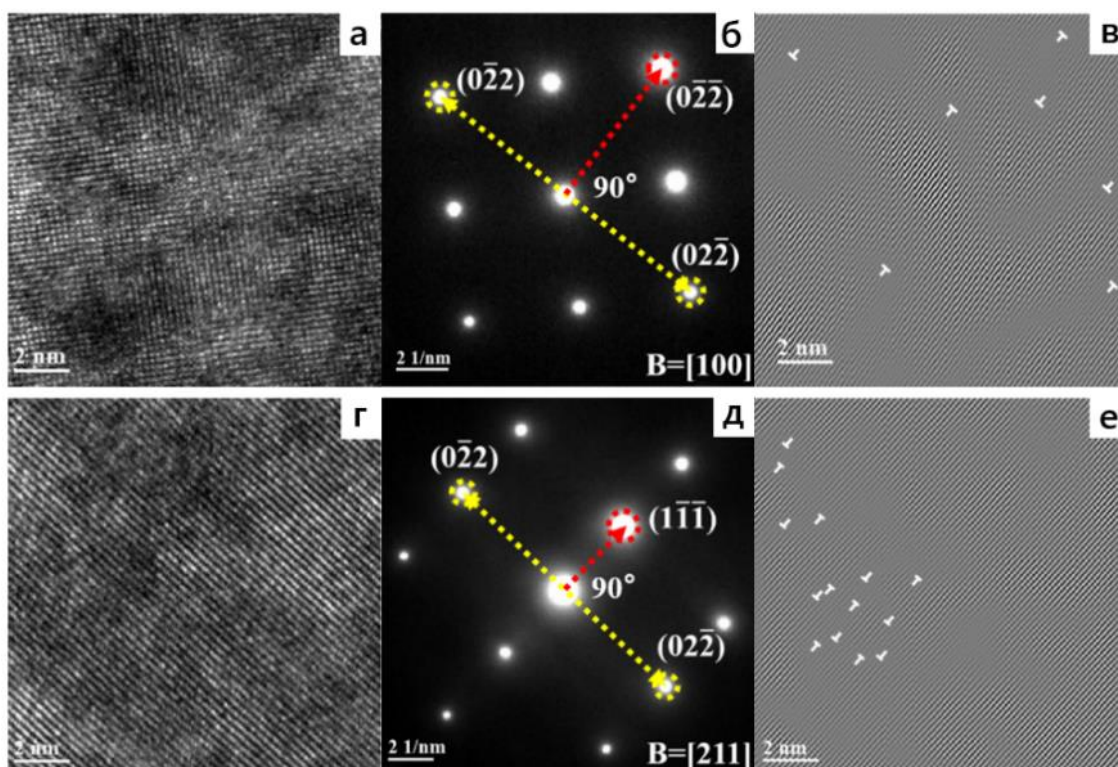


Рисунок 142 – Система скольжения дислокаций при испытании на ползучесть HT2100 при 1600°C/200 МПа: (а) HRTEM с осью зоны [100]; (б) SAED области (а); (в) IFFT области (б) в $(01\bar{1})$, представляющая собой систему дислокационного скольжения $a/2\langle 0\bar{1}1 \rangle \{011\}$; (г) HRTEM с осью зоны [211]; (д) SAED области (г); (е) IFFT области (д) в $(01\bar{1})$, представляющая собой систему дислокационного скольжения $a/2\langle 0\bar{1}1 \rangle \{1\bar{1}\bar{1}\}$

Полученные результаты свидетельствуют о том, что основными механизмами ползучести в образцах HT2000 и HT2100 являются атомная диффузия, скольжение по границам зёрен и дислокационное скольжение. При одинаковых условиях ползучести различия в свойствах двух образцов связана с размером зерна и вкладом каждого из трёх механизмов ползучести. Согласно приведённым выше данным, атомная диффузия не является доминирующим механизмом, поэтому при дальнейшем анализе учитывается только вклад скольжения по границам зёрен и дислокационного скольжения, вычисленный по приведенным формулам, при допущении независимости этих двух процессов [414]. Вклад каждого механизма при температуре 1600 °C приведён в таблице 40. Очевидно, что при 1600 °C основным механизмом ползучести для обоих образцов ВЭК-Nf является дислокационное скольжение. Однако между HT2000 и HT2100 наблюдаются различия во вкладе каждого из механизмов, вклад скольжения по границам зёрен составляет 0,10 для HT2000 и 0,41 для HT2100, вклад дислокационного скольжения 90 % для HT2000 (при среднем размере зерна $4,03 \pm 1,98$ мкм) и 59 % для HT2100. Таким образом, HT2100 характеризуется большей долей скольжения по границам зёрен, что приводит к большей

деформации при ползучести. В результате сопротивление ползучести у НТ2100 ниже, чем у НТ2000, что подтверждается результатами на рисунке 131.

Таблица 40 – Влияние скольжения по границам зерен и проскальзывания дислокаций на ползучесть ВЭК-Hf при 1600 °С

Образец	Скольжение по границам зерен	Смещение дислокации
НТ2000	0,10	0,90
НТ2100	0,41	0,59

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_1 + \dot{\varepsilon}_2 = A_1 \sigma^{n_1} + A_2 \sigma^{n_2} \quad (37)$$

$$n = \frac{\partial \ln \dot{\varepsilon}}{\partial \ln \sigma} = \frac{\sigma}{\dot{\varepsilon}} \cdot \frac{\partial \dot{\varepsilon}}{\partial \sigma} = n_1 + \frac{(n_2 - n_1) A_2 \sigma^{n_2}}{A_1 \sigma^{n_1} + A_2 \sigma^{n_2}} \quad (38)$$

$$V_1 = \frac{\dot{\varepsilon}_1}{\dot{\varepsilon}} = \frac{n - n_2}{n_1 - n_2} \quad (39)$$

$$V_2 = \frac{\dot{\varepsilon}_2}{\dot{\varepsilon}} = \frac{n - n_1}{n_2 - n_1}, \quad (40)$$

где $\dot{\varepsilon}_1$ и $\dot{\varepsilon}_2$ обозначают скорость на стадии установившейся ползучести, когда деформация обусловлена только скольжением по границам зёрен и дислокационным скольжением соответственно, с⁻¹;

n_1 и n_2 - показатели степени при напряжении для двух механизмов ползучести, равные 2 и 3 соответственно;

V_1 и V_2 - вклад каждого из двух параллельно действующих механизмов в общую деформацию ползучести;

A_1 и A_2 - постоянные, связанные со свойствами материала и энергией активации ползучести.

Помимо температуры и напряжения ползучести, размер зерна d также оказывает влияние на свойства материала при ползучести [415]. Мелкозернистая структура обеспечивает большее количество центров зарождения пор ползучести и уменьшает расстояние для диффузии атомов, что приводит к повышенной скорости установившейся ползучести и большей деформации за счёт усиления скольжения по границам зёрен и атомной диффузии. Согласно приведённой выше информации, основным механизмом ползучести в обоих образцах ВЭК-Hf при 1600 °С является дислокационное скольжение, в то время как вклад атомной диффузии и скольжения по границам

зёрен — вторичен и различается по степени выраженности. Так, в НТ2000 с меньшим средним размером зерна ($4,03 \pm 1,98$ мкм) вклад дислокационного скольжения составляет 90 %, в то время как в НТ2100 доли всех трёх механизмов примерно одинаковы. Это объясняет, почему сопротивление ползучести у НТ2000 немного выше, чем у НТ2100. Кроме того, на рисунке 137 представлены полости и трещины, образовавшиеся в процессе ползучести при испытании НТ2100. Их появление связано с совместным действием скольжения по границам зёрен и атомной диффузии. По сравнению с другими высокоэнтропийными карбидами, такими как (TaHfZrNb)C [416] и (TiZrNbTaMo)C, в образцах НТ2000 и НТ2100 наблюдается большее количество пор. Помимо обычных ступеней на границах зёрен и тройных стыков [417,418], предсуществующие микропоры также могут служить центрами зарождения ползучих полостей. Во время ползучести концентрация напряжений в области микропор создаёт благоприятные условия для образования полостей, а сами поры служат путями диффузии атомов (вакансий), т.е. протекает диффузия вдоль поверхности пор. Таким образом, зарождение полостей в микропорах — это результат совместного действия локализованной концентрации напряжений и релаксации через диффузию. Модель зарождения полостей при ползучести представлена на рисунке 143. В условиях ползучести диффузионная ползучесть не является преобладающим механизмом, и концентрация напряжения в области микропор не может быть устранена только за счёт диффузии, что способствует активному зарождению полостей и, в конечном итоге, приводит к небольшому снижению сопротивления ползучести.

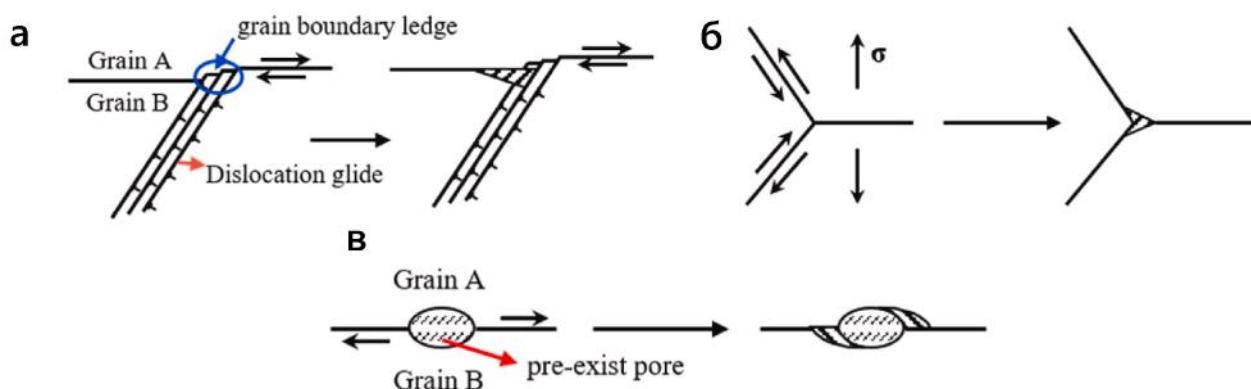


Рисунок 143 – Модель зарождения полостей во время испытания на ползучесть: (а) выступ на границе зерен; (б) тройное сочленение; (в) предварительно (ранее) существующая пора

Кроме того, по сравнению с карбидами переходных металлов, скорость установившейся ползучести образцов НТ2000 и НТ2100 снижена на 1–2 порядка величины при тех же условиях ползучести [401–404,419]. Это связано с замедленной диффузией атомов и ограниченной подвижностью дислокаций в структуре ВЭК. Для карбидов переходных металлов каждый атом

находится в одинаковом окружении (одинаковые соседние атомы и химические связи), в результате чего потенциальная энергия решётки (lattice potential energy - LPE) одинакова для всех положений металлических или углеродных атомов. Однако в ВЭК вершины и центры граней кристаллической ячейки случайным образом заняты пятью различными металлическими атомами, что приводит к существенным колебаниям LPE в разных точках решётки. Участки с пониженной LPE становятся «ловушками» для атомной диффузии, из-за чего движение атомов по решётке затрудняется. Дополнительно, решётка в ВЭК сильно искажена из-за различий в атомных радиусах и несоответствия физических свойств пяти металлов, что ограничивает движение дислокаций (Рисунок 136) и, как следствие, повышает сопротивление ползучести. Показатели $\dot{\epsilon}$, n и Q у обоих ВЭК-Nf схожи с соответствующими значениями для (Ta-Hf-Zr-Nb)C [416]. Добавление эквимольного количества Ti к (Ta-Hf-Zr-Nb)C приводит к увеличению энтропии смешения (ΔS_{conf}) и уровня искажения решётки в ВЭК, что ещё сильнее ограничивает движение дислокаций и повышает сопротивление ползучести. С другой стороны, относительно низкая плотность и мелкий размер зёрен образцов HT2000 и HT2100 способствуют увеличению доли атомной диффузии и скольжения по границам зёрен, что частично снижает сопротивление ползучести. В результате сопротивление ползучести у HT2000 и HT2100 находится на уровне (Ta-Hf-Zr-Nb)C. Тем не менее, при тех же условиях ползучести значение n у (Ti-Zr-Nb-Ta-Mo)C [404] сопоставимо с HT2000 и HT2100, однако $\dot{\epsilon}$ и энергия активации ползучести Q у (Ti-Zr-Nb-Ta-Mo)C значительно выше. Это объясняется тем, что атомы Mo (1,363 Å) имеют наименьший атомный радиус и наибольший коэффициент диффузии среди всех компонентов, и могут легко диффундировать в решётки TaC, ZrC и NbC. Поэтому сопротивление ползучести у HT2000 и HT2100 выше, чем у (Ti-Zr-Nb-Ta-Mo)C.

В итоге можно сделать следующие выводы по данному разделу:

- ВЭК-Nf, подвергнутый термообработке, демонстрирует высокое сопротивление ползучести, при этом скорости установившейся ползучести ($\dot{\epsilon}$) снижены на 1–2 порядка по сравнению с традиционными карбидами переходных металлов при аналогичных условиях. Для образцов HT2000 и HT2100 установлено, что $\dot{\epsilon}$ находится в диапазоне $10^{-8} - 10^{-9} \text{ c}^{-1}$.
- Образец HT2100 характеризуется более крупными зёрнами и большим количеством пор, что снижает его сопротивление ползучести. Деформация при ползучести у HT2100 примерно в два раза выше, чем у HT2000 при одинаковом времени эксперимента, температуре и напряжении.
- Основными механизмами ползучести являются атомная диффузия, скольжение по границам зёрен и дислокационное скольжение. Однако вклад этих механизмов различается: вклад дислокационного скольжения составляет 90 % для HT2000 и 59 % для HT2100, что подтверждает его доминирующую роль при температуре 1600 °C.

6.4 Жаростойкость $(\text{Ta}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{Nb}_{0,25}\text{Zr}_{0,25})\text{C}$ и $(\text{Ta}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{X}_{0,2})\text{C}$ ($\text{X}=\text{Hf}, \text{Mo}$ и W)

Высокий потенциал применения СЭК и ВЭК в качестве высокотемпературных материалов требует большего внимания к их окислительному поведению при повышенных температурах. Однако количество исследований, посвященных устойчивости к окислению и кинетике высокотемпературного окисления СЭК и ВЭК, весьма ограничено. Известно, что окисление большинства бинарных карбидов начинается при температурах 600–800 °С [420], за некоторыми исключениями, к примеру, температура начала окисления $(\text{Hf},\text{Ta})\text{C}$, полученного дуговой плавкой, составляет 950 °С [421], при этом скорость и механизм окисления сильно зависят от рабочей температуры. В целом процесс окисления СЭК и ВЭК можно описать как хемосорбцию кислорода на поверхности карбидных зёрен с последующим взаимодействием катионов металлических компонентов с образованием индивидуальных оксидов (MeO_2 , Me_2O_5 , MeO_3), а также сопутствующим выделением газообразных продуктов (CO , CO_2). Сравнительные исследования окислительного поведения СЭК, ВЭК и бинарных карбидов при температурах ниже 1400 °С показали [421–424], что СЭК и ВЭК проявляют меньшие скорости окисления и более высокие температуры начала окисления, что связано с более высокой энергией активации образования оксидов по сравнению с бинарными карбидами. Например, исследования окисления ВЭК $(\text{Ta},\text{Ti},\text{Nb},\text{Zr},\text{Hf})\text{C}$ при температурах от 800 до 1600 °С на воздухе [382–385, 425, 426] показали, что процесс окисления ВЭК описывается параболическим законом окисления при высоких температурах, тогда как процесс окисления бинарных карбидов обычно подчиняется линейному закону из-за образования пористого оксидного слоя. Это позволяет предположить, что процесс окисления ВЭК контролируется диффузией кислорода через образовавшийся оксидный слой [386] и что превосходная способность ВЭК противостоять высокотемпературному окислению может быть обусловлена их более сложным механизмом окисления, а также сложной и плотной структурой формирующихся оксидных слоев по сравнению со слоями бинарных карбидов. Например, в ВЭК в результате высокотемпературного окисления наблюдалось образование фазы $\text{Me}_2\text{Me}_6\text{O}_{17}$ [377, 378, 387, 388]. Было высказано предположение, что плотный оксидный слой $\text{Me}_2\text{Me}_6\text{O}_{17}$ может способствовать повышению устойчивости ВЭК к окислению, препятствуя взаимодействию кислорода с карбидной матрицей [114, 117]. Кроме того, показано, что образование $\text{Ta}_2\text{Hf}_6\text{O}_{17}$ в смеси HfC и TaC приводит к уменьшению толщины оксидного слоя, образующегося при высокотемпературном окислении, более чем на 90 % по сравнению с TaC и более 85% по сравнению с HfC [379].

Кроме того, систематических исследований влияния пятого элемента на стойкость к окислению четырехкомпонентных СЭК недостаточно. Следует также отметить, что имеется лишь несколько опубликованных работ, посвященных изучению окислительного поведения

пятиэлементных карбидов, содержащих Mo и W, и их сравнению с другими ВЭК, например, Hf-содержащими ВЭК. Целью данного раздела является изучение окислительного поведения четырехкомпонентного (TaTiNbZr)C СЭК и пятикомпонентных (TaTiNbZrX)C, X = Hf, Mo, W) ВЭК. Чтобы полностью оценить эксплуатационные характеристики и потенциальное практическое применение таких карбидов, исследовано влияние различных тугоплавких элементов на окислительное поведение материалов и предлагаем возможные механизмы окисления СЭК и ВЭК.

6.4.1 Динамическое окисление в диапазоне от 25 до 1200 °C

Для исследования особенностей окисления полученных СЭК и ВЭК было проведено окисление образцов с использованием ДСК / ТГ в потоке воздуха. Для анализа использовали около 20 мг измельченных карбидов после ИПС, измерения проводили на установке STA 449 F3 (NETZSCH, Германия). Образцы были нагреты в диапазоне температур от 25 до 1200 °C со скоростью 10 °C/мин в платиновых тиглях на воздухе с постоянной скоростью потока 50 мл/мин, полученные кривые показаны на рисунке 144.

Видно, что кривые ДСК имеют несколько экзотермических пиков, указывающих на многоступенчатую реакцию окисления карбидов. Начало первой стадии окисления для СЭК (рисунок 144а), ВЭК-Mo (рисунок 144б), ВЭК-W (рисунок 144в) и ВЭК-Hf (рисунок 144г) было определено как 470, 580, 600 и 615 °C соответственно, с окончанием активного процесса окисления при 950, 960, 830 и 1130 °C и приростом массы 16,4, 15,5, 19 и 15,7 % соответственно. Следует отметить, что в случае ВЭК-W потеря массы наблюдалась при температурах окисления выше 900°C, что связано с образованием летучего WO₃.

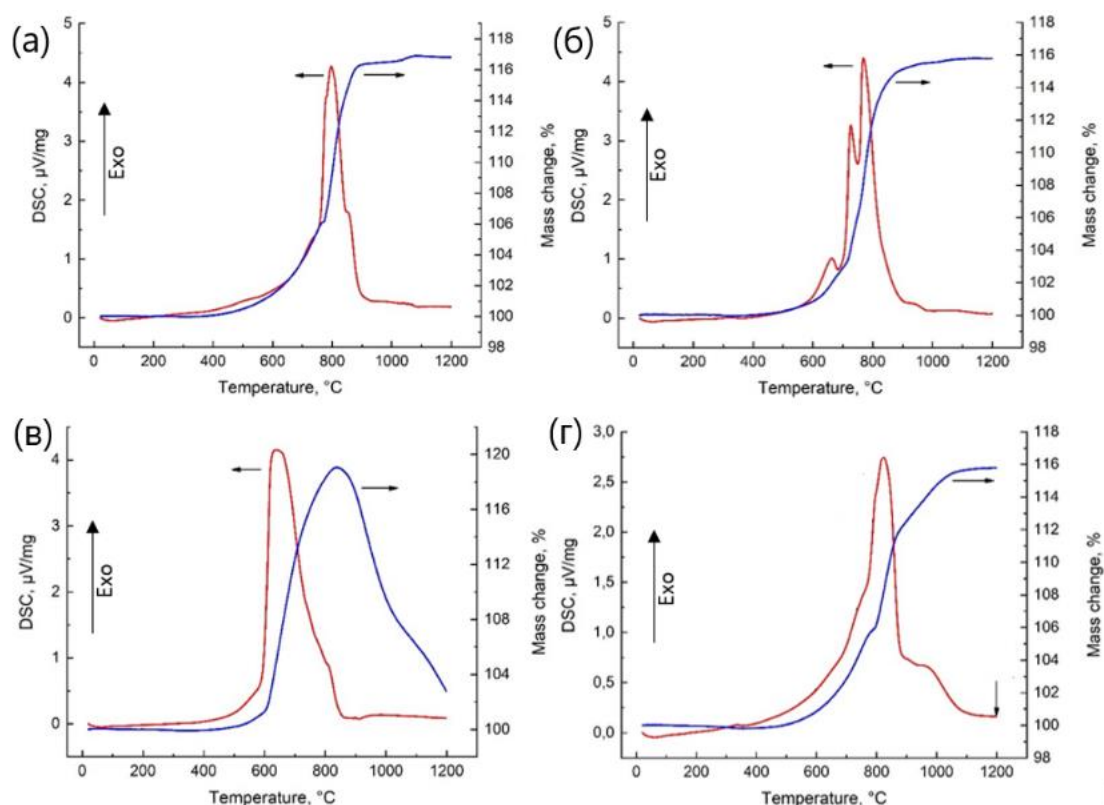


Рисунок 144 – Кривые ДСК / ТГ, полученные в диапазоне температур от 25 до 1200 °С в потоке воздуха: (а) СЭК, (б) ВЭК-Мо, (в) ВЭК-W, (г) ВЭК-Hf

Из рисунка 144 видно, что во всех случаях кривые ТГ достигают максимума (конец окисления для СЭК, ВЭК-Мо и ВЭК-Hf или начало потери массы для ВЭК-W), что свидетельствует о завершении гетерогенных реакций окисления в заданном диапазоне температур и условиях окисления (т. е. постоянном нагреве в калориметре).

7.4.1.1 Расчет по изменению массы по выбранным участкам

По одной из принятых методик оценки процесса окисления, кривые ТГ можно пересчитать и представить в координатах Т- α , где Т — температура в К, а α — степень превращения (окисления), при условии, что $\alpha = 1$ в момент достижения максимального прироста массы:

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_f}, \quad (41)$$

где m_0 и m_f — массы исходного и конечного вещества, соответственно;
 m — масса вещества в точке измерения.

Зависимость степени превращения от температуры показана на рисунке 145.

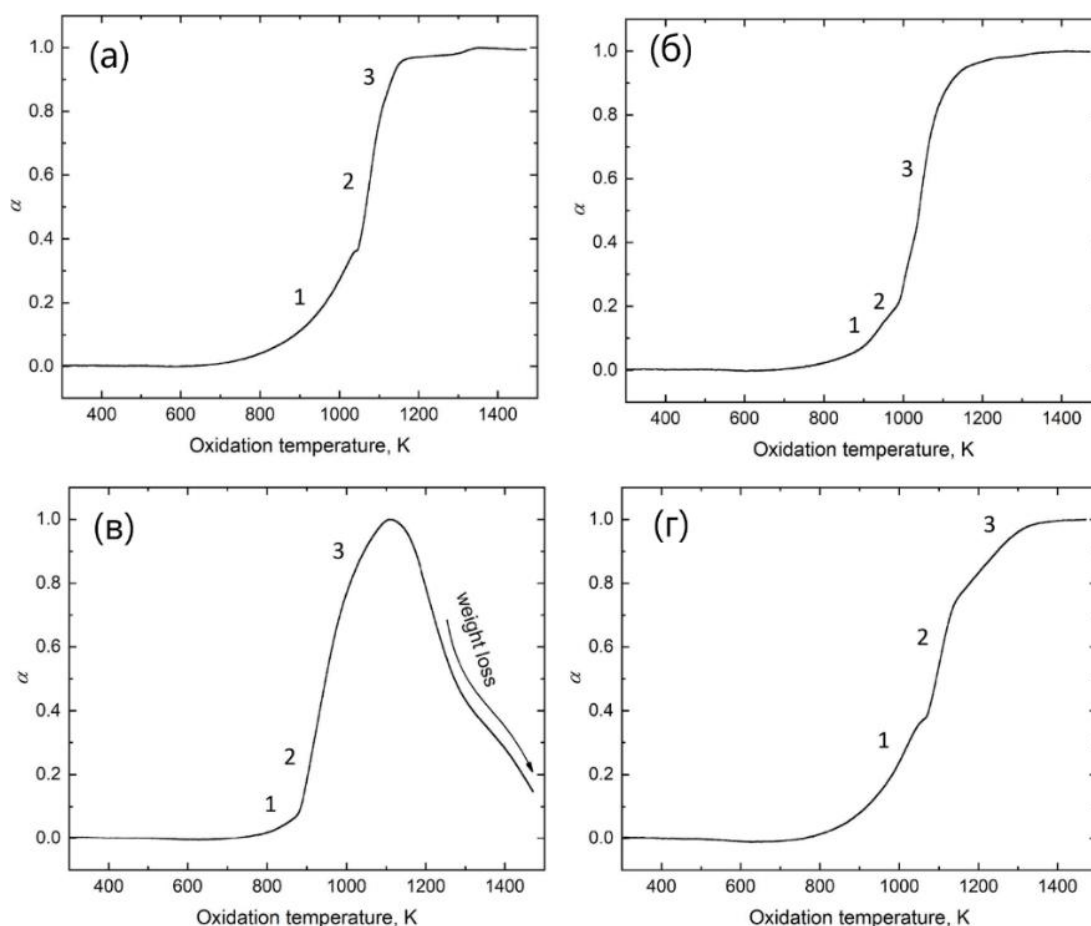


Рисунок 145 – Зависимость степени превращения при окислении от температуры: (а) СЭЖ, (б) ВЭЖ-Мо, (в) ВЭЖ-W, (г) ВЭЖ-Nf при неизотермическом окислении, по выбранным участкам

Анализируя рисунок 145 для каждого материала было выделено три участка окисления с различными наклонами касательных, обозначенные как 1, 2 и 3 [124]. Представив $\alpha = f(T)$ в $\ln \left[-\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2} \right]$ vs $1/T$ координатах, можно получить прямую линию, тангенс наклона которой определяет кажущуюся энергию активации окисления на этой стадии. Согласно [427], существует 13 основных моделей твердофазных реакций (Таблица 41).

Таблица 41 – Основные модели твердофазных реакций, спрямление кривых Т-α в координатах

$$n \left[\frac{g(\alpha)}{T^2} \right] - \frac{1}{T}$$

№	Модель	$g(\alpha)$
1	Степенная	$\alpha^{1/4}$
2	Степенная	$\alpha^{1/3}$
3	Степенная	$\alpha^{1/2}$
4	Авраами-Ерофеев	$(-\ln(1-\alpha))^{1/4}$
5	Авраами-Ерофеев	$(-\ln(1-\alpha))^{1/3}$
6	Авраами-Ерофеев	$(-\ln(1-\alpha))^{1/2}$
7	One dimensional diffusion	α^2
8	Диффузионный контроль (Janders)	$(1-(1-\alpha)^{1/3})^2$
9	Диффузионный контроль (Crank)	$1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$
10	Реакции 1-го порядка (Mampel)	$-\ln(1-\alpha)$
11	Реакции 2-го порядка	$(1-\alpha)^{-1}-1$
12	Contracting cylinder	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
13	Contracting sphere	$1-(1-\alpha)^{1/3}$

Методами спрямления установлено, что химические реакции первого порядка (№ 10 в таблице 41) наиболее точно описывают процессы окисления ВЭК и СЭК. Результаты спрямления кривых Т-α в координатах $\ln \left[-\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2} \right]$ vs $1/T$ показаны на рисунке 146.

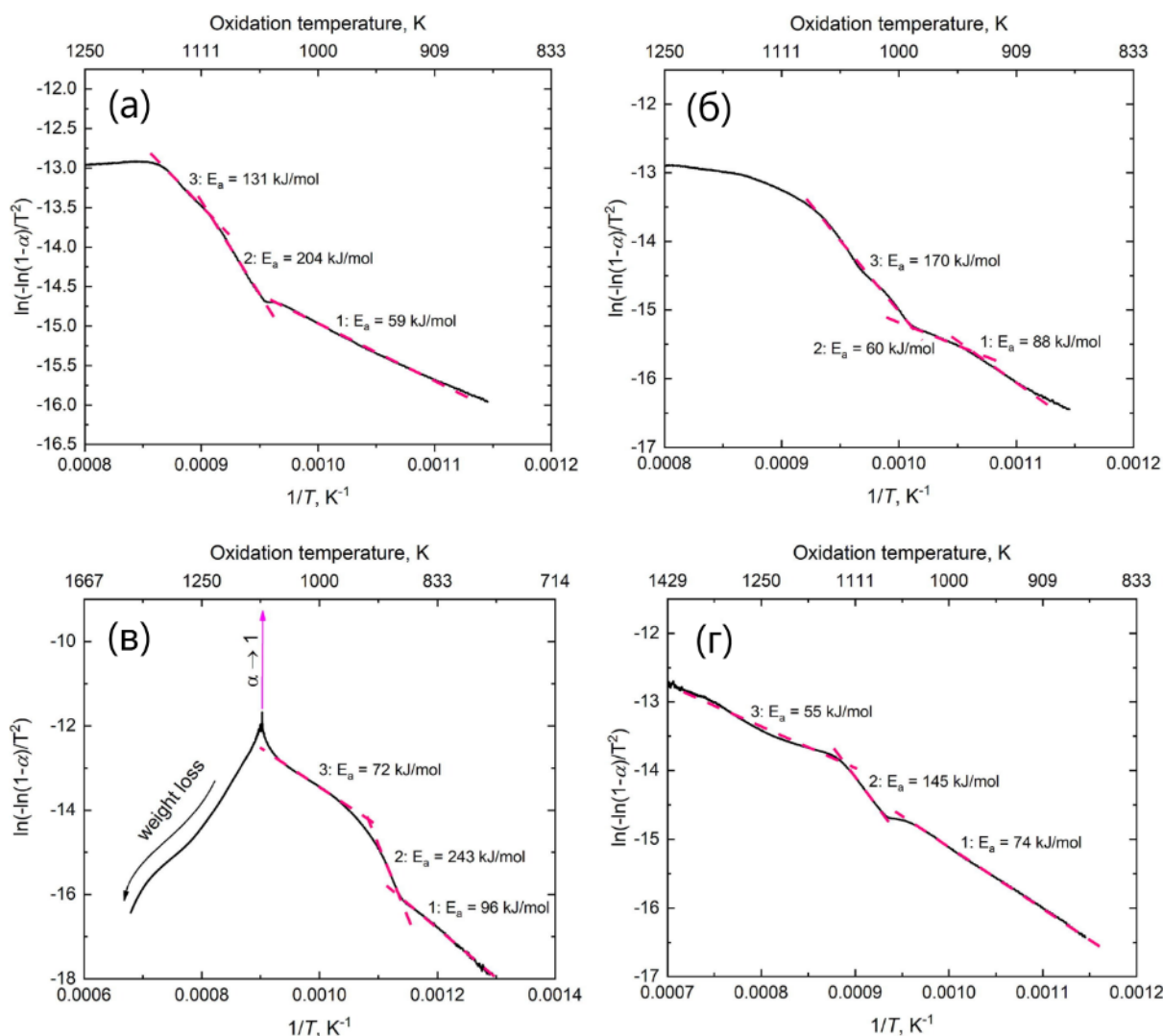


Рисунок 146 – Кривые Т-α в координатах $\ln \left[-\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2} \right]$ vs $1/T$ с определенными областями реакций окисления первого порядка образцов СЭК (а), ВЭК-Мо (б), ВЭК-W (в) и ВЭК-Hf (г)

При этом каждому участку скорости окисления на кривых Т-α соответствует определенная линейная аппроксимация, определяемая наклоном касательной. Наклон определяет значение кажущейся энергии активации E_a окисления в определенном температурном диапазоне. Энергию активации процесса окисления для образцов ВЭК и СЭК определяли методом Коутса-Редферна (C-R) [428], такой метод подходит для реакций первого порядка и описывается следующим выражением:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E_a}{RT}} f(\alpha), \quad (42)$$

где A – константа;

β – скорость нагрева;

E_a – энергия активации;

R – газовая постоянная;

T – температура;

$f(\alpha)$ представляет собой математическую модель безразмерной кинетической функции.

Уравнение 42 можно переписать в интегральной форме следующим образом:

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(\frac{E_\alpha}{RT}\right) dT \quad (43)$$

В этом случае для реакции первого порядка $g(\alpha)$ описывается выражением [428]:

$$g(\alpha) = -\ln(1 - \alpha), \quad (44)$$

где α — степень превращения (окисления).

Предположим, что каждая область с различным наклоном касательной соответствует определенной химической реакции окисления. Конечные и начальные температуры двух последующих областей в расчетах выбирались неперекрывающимися, поскольку вполне вероятно, что в таких температурных областях одновременно протекает несколько окислительных процессов. Данные, представленные в таблице 42, свидетельствуют о том, что начальная стадия окисления (участок 1) во всех случаях характеризуется относительно низкой энергией активации от 59 до 96 кДж/моль [124]. Такое низкое значение E_a образования оксида приводит к быстрому начальному окислению приповерхностных слоев материала и существенно ограничивает последующую диффузию кислорода во внутренние слои. Стоит отметить, что температура начала этой стадии составляет от 610 до 620 °С для СЭК и более сложных материалов ВЭК-Мо и ВЭК-Nf, тогда как для ВЭК-W окисление начинается при температуре на 85 °С меньше.

Таблица 42 – Результаты расчета E_a окисления карбидов при неизотермическом окислении в приближении химических реакций первого порядка

Номер участка окисления	СЭК		ВЭК-Мо		ВЭК-W		ВЭК-Nf	
	T, °C	E_a , кДж/моль	T, °C	E_a , кДж/моль	T, °C	E_a , кДж/моль	T, °C	E_a , кДж/моль
1	610 - 760	59	620 - 670	90	535 - 600	96	610 - 770	74
2	780 - 820	204	680 - 710	60	610 - 645	243	800 - 860	145
3	840 - 880	131	720 - 790	170	720 - 780	72	880 - 1090	55

В случае материалов СЭК, ВЭК-W и ВЭК-Nf вторая стадия окисления характеризуется высокой энергией активации образования оксида, составляющей от 145 до 243 кДж/моль [124]. Это говорит о снижении скорости образования оксида и потенциальном увеличении диффузии кислорода вглубь материала. Напротив, значение E_a 60 кДж/моль для образца ВЭК-Мо является самым низким среди всех стадий окисления для этого материала, что позволяет формировать более толстые оксидные слои. На этом этапе можно наблюдать заметную разницу в поведении материала, выходящую за рамки различий в значениях энергии активации. Начальная температура второго участка окисления для СЭК составляет 780°C, но добавление Мо в качестве пятого элемента приводит к снижению этого значения на 100°C. Еще более существенное падение на 170°C начальной температуры этого этапа окисления наблюдалось для материалов, содержащих W. Напротив, начальная температура второго этапа окисления для ВЭК-Nf увеличилась на 20°C по сравнению с СЭК, до 800°C.

Третья стадия окисления для составов СЭК и ВЭК-Мо также характеризуется достаточно высокой энергией активации от 131 до 170 кДж/моль, тогда как для ВЭК-W и ВЭК-Nf E_a достигает значений от 55 до 75 кДж/моль [124]. При этом более высокая E_a окисления приводит к увеличению диффузии кислорода во внутренние слои керамики. В противном случае следует ожидать, что более низкая энергия активации окисления будет способствовать образованию более плотных, но тонких оксидных слоев ближе к поверхности керамики. Это обусловлено уменьшением скорости диффузии атомов кислорода во внутренние слои материала.

Следует также отметить, что на этой третьей стадии окисления введение Nf в качестве пятого тугоплавкого элемента способствует повышению как начальной температуры окисления на 40°C (с 840°C для СЭК до 880°C для ВЭК-Nf), так и температурного интервала окисления на 170°C (40°C для СЭК и 210°C для ВЭК-Nf) [124]. Мо и W показывают худшие результаты стойкости к окислению по сравнению с СЭК. На основании представленных результатов можно сделать вывод, что карбид ВЭК-Nf образует высокозащитный оксидный слой с улучшенной стойкостью к окислению по сравнению с другими составами ВЭК.

7.4.1.2 Расчет по изменению массы в отдельных точках ТГ-кривой

Данный подход основан на спрямлении кривых α -Т в координатах (Рисунок 147) в соответствии с 13 моделям твердофазных реакций (Таблица 41), для упрощения расчётов выбраны следующие значения α : 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8 и 0,9 (отмечено красными крестами на рисунке 147), а также соответствующие этим значениям α температуры в градусах Кельвина. Из работы [429] следует, что изменение в E_a можно считать незначительным, если оно меньше соответствующей неопределенности. Типичные неопределенности при оценке E_a составляют ± 5 –10% от E_a . Тогда изменение E_a незначительно, если разница между максимальным и минимальным значением E_a составляет менее 10–20 % от среднего значения E_a . При применении этого критерия следует иметь в виду, что значения E_a обычно подвержены большим колебаниям при $\alpha < 0,1$ и $> 0,9$. Следовательно, о постоянстве (или незначительной изменчивости) лучше всего судить, анализируя значения в диапазоне $\alpha = 0,1$ -0,9.

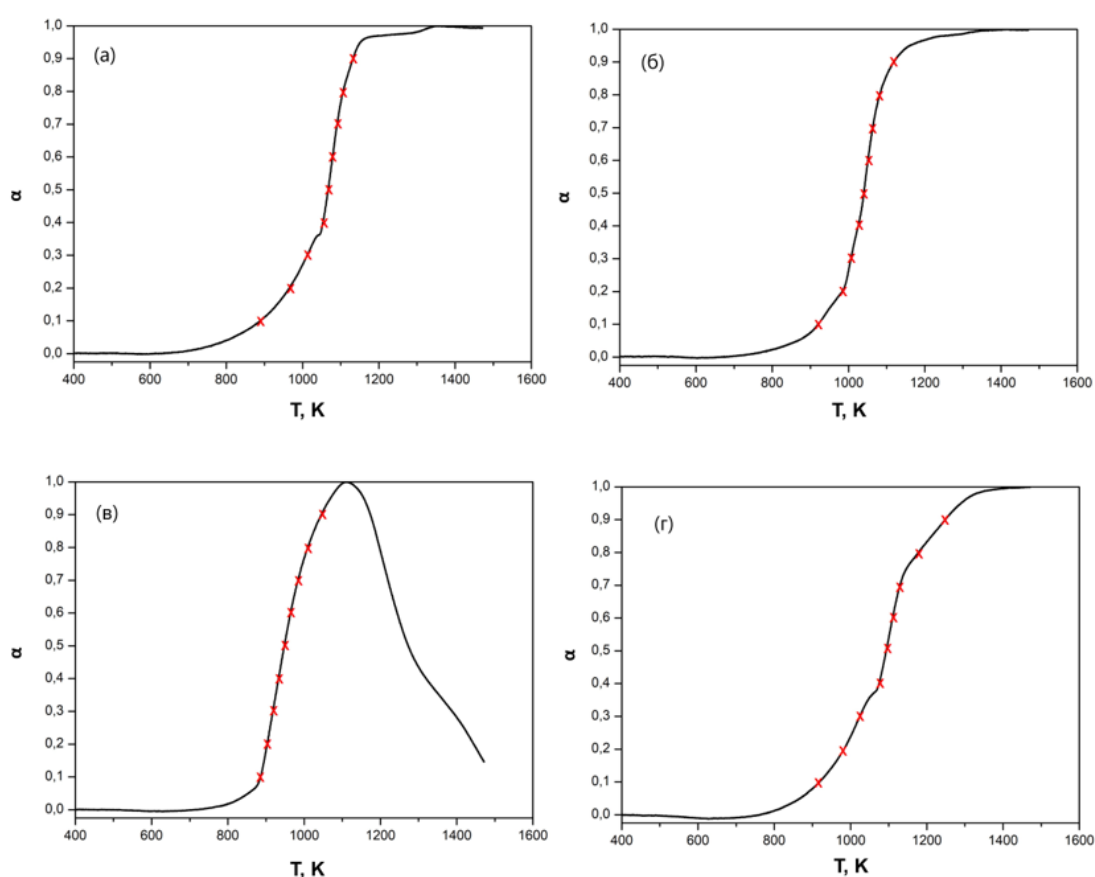


Рисунок 147 – Зависимость степени превращения при окислении от температуры: (а) СЭЖ, (б) ВЭК-Мо, (в) ВЭК-W, (г) ВЭК-Hf при неизотермическом окислении ($\alpha = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8$ и $0,9$)

На рисунках 148-151 и таблицах 43-46 представлены результаты расчётов и линейных спрямлений кривых превращения (α -T) для образцов СЭК, ВЭК-Мо, ВЭК-W, ВЭК-Hf. Анализ полученных данных показал, что окисление СЭК наилучшим образом описывается моделью одномерной диффузии, что подтверждается высоким значением коэффициента детерминации ($R^2 = 0,98$). Это указывает на то, что процесс контролируется проникновением кислорода по направлению глубины материала, без существенных изменений объёма — типичное поведение для плотной керамики с минимальной пористостью.

Для образцов ВЭК-Hf и ВЭК-Мо наиболее точное согласование с экспериментальными данными ($R^2 = 0,98$) достигается при использовании трёхмерной диффузионной модели Джандерса $\ln \left[\frac{[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2}{T^2} \right] - \frac{1}{T}$. Это говорит о том, что процесс окисления в этих ВЭК лимитируется диффузией кислорода внутрь частиц с учётом их объёмного расширения. Такая модель объединяет в себе параболическую модель и уравнение сжимающегося объёма (цилиндра) [427], кинетика характерна для тугоплавких карбидов, склонных к объёмному окислению с образованием плотной оксидной фазы внутри зерен.

В случае ВЭК-W окисление наиболее точно описывается моделью химической реакции второго порядка, с максимальным значением $R^2 = 0,99$. Это указывает на преобладание гетерогенной химической реакции над диффузией в механизме окисления. Вероятно, такое поведение связано с высокой химической активностью вольфрама и быстрым образованием поверхностных окислов в начальной стадии нагрева, что приводит к образованию реакционно-активной оксидной пленки.

Таким образом, несмотря на близкие значения коэффициента детерминации, характер окисления СЭК и четырёх ВЭК различен. Для СЭК окисление определяется простым диффузионным механизмом, для ВЭК-Hf и ВЭК-Мо — более сложной объёмной диффузией с расширением частиц, в случае ВЭК-W ведущую роль играет поверхностная химическая реакция. Эти различия отражают фундаментальные особенности фазового состава, плотности и термодинамической стабильности компонентов в составе ВЭК.

Таблица 43 – Результаты спрямление кривых Т-α в координатах $\ln \left[\frac{g(\alpha)}{T^2} \right] - \frac{1}{T}$ для СЭК

№	Модель	$g(\alpha)$	Slope	Intercept	E_a , кДж/моль	R^2
1	Степенная	$\alpha^{1/4}$	-0,34	-13,79	3	0,59
2	Степенная	$\alpha^{1/3}$	-1,12	-13,11	9	0,89
3	Степенная	$\alpha^{1/2}$	-2,68	-11,75	22	0,95
4	Авраами-Ерофеев	$(-\ln(1-\alpha))^{1/4}$	-1,14	-12,93	9	0,67
5	Авраами-Ерофеев	$(-\ln(1-\alpha))^{1/3}$	-2,18	-11,96	18	0,81
6	Авраами-Ерофеев	$(-\ln(1-\alpha))^{1/2}$	-4,27	-10,03	35	0,87
7	One dimensional diffusion	α^2	-16,73	0,45	139	0,98
8	Диффузионный контроль (Janders)	$(1-(1-\alpha)^{1/3})^2$	-20,73	2,59	172	0,95
9	Диффузионный контроль (Crank)	$1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$	-19,22	0,97	160	0,95
10	Реакции 1-го порядка (Mampel)	$-\ln(1-\alpha)$	-10,54	-4,23	88	0,91
11	Реакции 2-го порядка	$(1-\alpha)^{-1}-1$	-14,91	0,46	124	0,82
12	Contracting cylinder	$1-(1-\alpha)^{1/2}$	-8,81	-6,8	73	0,95
13	Contracting sphere	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	-9,35	-6,62	78	0,94

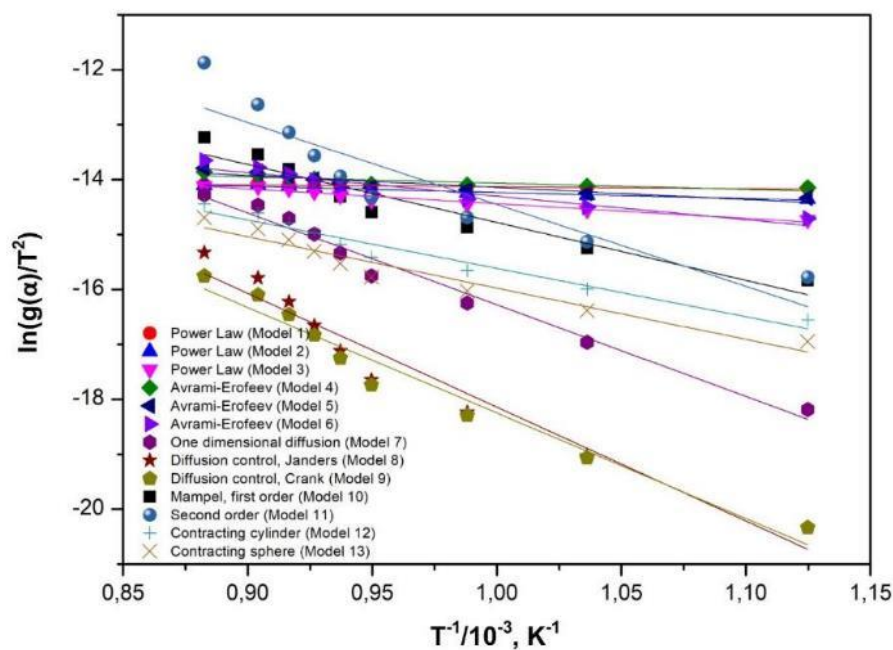


Рисунок 148 – Спрявление кривых Т-α в координатах $\ln \left[\frac{g(\alpha)}{T^2} \right] - \frac{1}{T}$ для СЭК

Таблица 44 – Результаты спрямление кривых Т-α в координатах $\ln \left[\frac{g(\alpha)}{T^2} \right] - \frac{1}{T}$ для ВЭК-Hf

№	Модель	$g(\alpha)$	Slope	Intercept	E_a , кДж/моль	R^2
1	Степенная	$\alpha^{1/4}$	0,11	-14,29	-1	0,01
2	Степенная	$\alpha^{1/3}$	-0,56	-13,74	5	0,39
3	Степенная	$\alpha^{1/2}$	-1,9	-12,6	16	0,81
4	Авраами-Ерофеев	$(-\ln(1-\alpha))^{1/4}$	-0,66	-13,48	5	0,77
5	Авраами-Ерофеев	$(-\ln(1-\alpha))^{1/3}$	-1,59	-12,65	13	0,92
6	Авраами-Ерофеев	$(-\ln(1-\alpha))^{1/2}$	-3,45	-11,01	29	0,95
7	One dimensional diffusion	α^2	-13,98	-2,74	116	0,95
8	Диффузионный контроль (Janders)	$(1-(1-\alpha)^{1/3})^2$	-17,85	-0,85	148	0,98
9	Диффузионный контроль (Crank)	$1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$	-16,39	-2,38	136	0,97
10	Реакции 1-го порядка (Mampel)	$-\ln(1-\alpha)$	-9,04	-6,06	75	0,96
11	Реакции 2-го порядка	$(1-\alpha)^{-1}-1$	-13,4	-1,51	111	0,96
12	Contracting cylinder	$1-(1-\alpha)^{1/2}$	-7,33	-8,55	61	0,96
13	Contracting sphere	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	-7,86	0,49	65	0,96

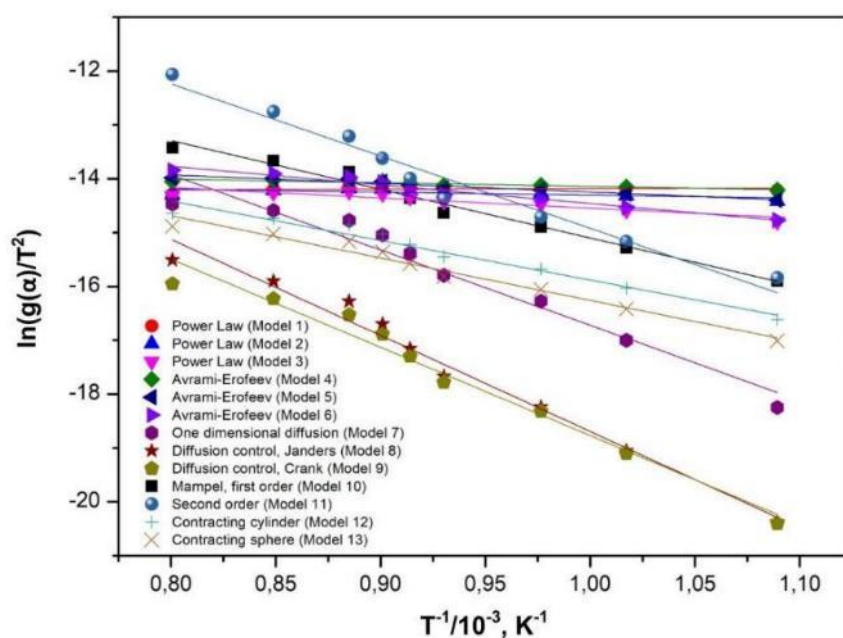


Рисунок 149 – Спрявление кривых Т-α в координатах $\ln \left[\frac{g(\alpha)}{T^2} \right] - \frac{1}{T}$ для ВЭК-Hf

Таблица 45 – Результаты спрямление кривых Т-α в координатах $\ln \left[\frac{g(\alpha)}{T^2} \right] - \frac{1}{T}$ для ВЭК-W

№	Модель	$g(\alpha)$	Slope	Intercept	E_a , кДж/моль	R^2
1	Степенная	$\alpha^{1/4}$	-1,09	-12,79	9	0,38
2	Степенная	$\alpha^{1/3}$	-2,09	-11,81	17	0,59
3	Степенная	$\alpha^{1/2}$	-4,09	-9,85	34	0,72
4	Авраами-Ерофеев	$(-\ln(1-\alpha))^{1/4}$	-2,38	-11,33	20	0,83
5	Авраами-Ерофеев	$(-\ln(1-\alpha))^{1/3}$	-3,82	-9,87	32	0,88
6	Авраами-Ерофеев	$(-\ln(1-\alpha))^{1/2}$	-6,69	-6,94	56	0,91
7	One dimensional diffusion	α^2	-22,15	7,79	184	0,83
8	Диффузионный контроль (Janders)	$(1-(1-\alpha)^{1/3})^2$	-28,56	12,83	237	0,91
9	Диффузионный контроль (Crank)	$1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$	-26,13	10,09	217	0,89
10	Реакции 1-го порядка (Mampel)	$-\ln(1-\alpha)$	-15,29	1,86	127	0,93
11	Реакции 2-го порядка	$(1-\alpha)^{-1}-1$	-22,69	10,12	189	0,99
12	Contracting cylinder	$1-(1-\alpha)^{1/2}$	-12,43	-2,05	103	0,88
13	Contracting sphere	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	-13,32	-1,45	111	0,89

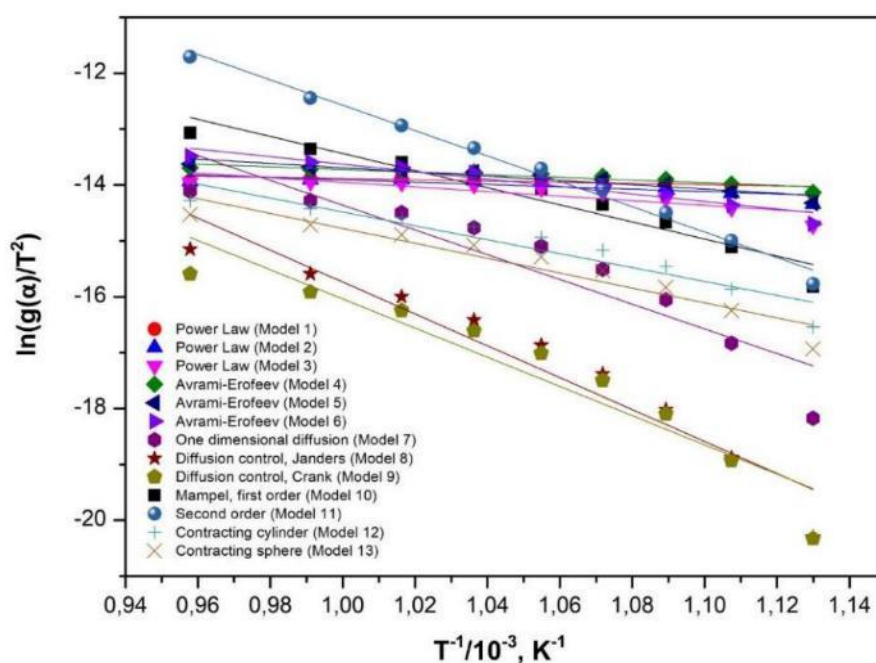


Рисунок 150 – Спрявление кривых Т-α в координатах $\ln \left[\frac{g(\alpha)}{T^2} \right] - \frac{1}{T}$ для ВЭК-W

Таблица 46 – Результаты спрямление кривых Т-α в координатах $\ln \left[\frac{g(\alpha)}{T^2} \right] - \frac{1}{T}$ для ВЭК-Мо

№	Модель	$g(a)$	Slope	Intercept	E_a , кДж/моль	R^2
1	Степенная	$\alpha^{1/4}$	-1,13	-12,99	9	0,8
2	Степенная	$\alpha^{1/3}$	-2,18	-12,05	18	0,9
3	Степенная	$\alpha^{1/2}$	-4,29	-10,15	36	0,94
4	Авраами-Ерофеев	$(-\ln(1-\alpha))^{1/4}$	-2,3	-11,76	19	0,92
5	Авраами-Ерофеев	$(-\ln(1-\alpha))^{1/3}$	-3,74	-10,4	31	0,94
6	Авраами-Ерофеев	$(-\ln(1-\alpha))^{1/2}$	-6,62	-7,68	55	0,96
7	One dimensional diffusion	α^2	-23,22	6,92	193	0,97
8	Диффузионный контроль (Janders)	$(1-(1-\alpha)^{1/3})^2$	-15,28	0,48	127	0,98
9	Диффузионный контроль (Crank)	$1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$	-29,05	10,88	241	0,97
10	Реакции 1-го порядка (Mampel)	$-\ln(1-\alpha)$	-26,86	8,58	223	0,97
11	Реакции 2-го порядка	$(1-\alpha)^{-1}-1$	-21,83	7,34	181	0,92
12	Contracting cylinder	$1-(1-\alpha)^{1/2}$	-12,71	-2,92	106	0,96
13	Contracting sphere	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	-13,51	-2,48	112	0,96

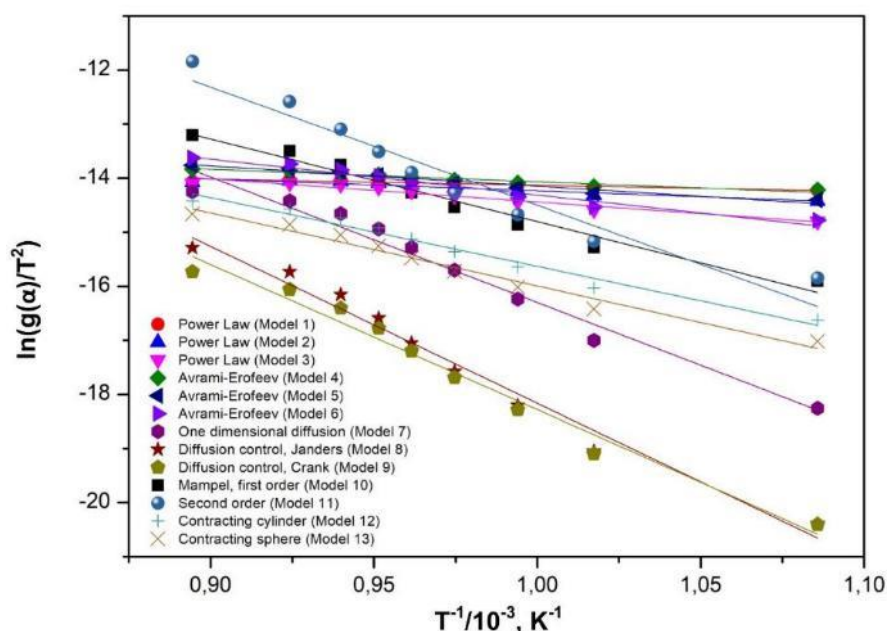


Рисунок 151 – Спрявление кривых Т-α в координатах $\ln \left[\frac{g(\alpha)}{T^2} \right] - \frac{1}{T}$ для ВЭК-Мо

Рассчитанные значения энергий активаций приведены в таблице 47. Значения E_a для СЭК, ВЭК-Hf и ВЭК-Mo находятся в интервале от 127 до 148 кДж/моль, для ВЭК-W значение E_a оказалось более высоким и составило 189 кДж/моль. Можно было бы заключить, что более высокие значения E_a свидетельствуют о более высокой стойкости к окислению [422]. Однако данные, приведённые в таблице 47, указывают на отсутствие прямой корреляции между E_a и скоростью окисления / приростом массы. Видно, что ВЭК-W, имея самое высокое значение E_a , обладает худшей окислительной стойкостью, демонстрируя максимальное среди всех образцов значение $\Delta m = 19\%$. Вероятнее всего, низкие значения E_a способствуют более быстрому начальному окислению приповерхностных слоёв материала и формированию плотных оксидных слоёв, препятствующих диффузии кислорода, что объясняет сравнительно невысокие скорости окисления СЭК и ВЭК.

Таблица 47 – Температуры начала и окончания окисления, прирост массы, кинетические параметры СЭК и ВЭК в условиях неизотермического окисления

Образцы	Температуры окисления, °C		Δm , %	E_a , кДж/моль	Модель
	Начало окисления	Окончание окисления			
СЭК	470	950	16,4	139	One dimensional diffusion
ВЭК-Hf	615	1130	15,7	148	Диффузионный контроль (Janders)
ВЭК-W	600	830	19	189	Реакции 2-го порядка
ВЭК-Mo	580	960	15,5	127	Диффузионный контроль (Janders)

Анализ полученных результатов демонстрирует, что композиции на основе высокоэнтропийного карбида с добавлением гафния (ВЭК-Hf) обладают наилучшей стойкостью к окислению в условиях неизотермического нагрева. Введение Hf в качестве пятого тугоплавкого элемента способствует существенному улучшению окислительной стабильности по сравнению с СЭК. Так начальная температура окисления увеличивается на 140 °C – с 470 °C для СЭК до 615 °C для ВЭК-Hf, что указывает на более позднее начало активного взаимодействия с кислородом. Кроме того, температурный интервал интенсивного окисления расширяется на 345 °C – с 480 °C для СЭК до 825 °C для ВЭК-Hf, что свидетельствует о более стабильном поведении материала при высоких температурах.

На основании этих результатов можно сделать вывод, что именно ВЭК-Hf формирует наиболее эффективный и плотный оксидный барьер, препятствующий дальнейшему

проникновению кислорода и замедляющий кинетику окисления. Это подтверждает перспективность добавки Hf для повышения жаростойкости карбидной матрицы. Уточнение природы оксидных фаз, образующихся в процессе, выполнено в рамках последующего изучения изотермического окисления, где проведён комплексный анализ фазового состава оксидных слоёв.

7.4.1.3 Сопоставление методов расчёта и обобщение результатов

В рамках анализа неизотермического окисления использованы два подхода к расчёту кинетических параметров, что позволило получить более полное представление о механизме процессов. Метод расчёта по выбранным участкам ТГ-кривой показал многостадийность реакции, выделяя последовательные этапы с различными значениями энергии активации. Это позволило проследить эволюцию механизма — от активного образования оксидов на поверхности до диффузионного проникновения кислорода вглубь материала. В то же время расчёты по фиксированным степеням превращения (α) позволили описать процесс без разбиения на участки и выявить обобщённую модель окисления для каждого состава. Было показано, что для СЭК окисление подчиняется одномерной диффузионной модели, в то время как для ВЭК-Hf и ВЭК-Mo более точно процесс описывается объёмной диффузией по модели Джандерса, а для ВЭК-W — моделью химической реакции второго порядка. Таким образом, первый метод подтвердил стадийность окисления и позволил оценить динамику изменения энергии активации, а второй метод выявил доминирующий механизм для каждого состава. Совокупность результатов подчёркивает, что выбор модели зависит от поставленной задачи: локальный анализ стадий даёт информацию о термодинамической и кинетической устойчивости на отдельных этапах, тогда как глобальный подход через точки α позволяет определить общий механизм, управляющий процессом окисления.

6.4.2 Изотермическое окисление на воздухе при 1200 °C

В данном разделе представлено изучение изотермического окисления средне- и высокоэнтропийных карбидов, данное исследование позволяет получить представление о механизмах окисления данных соединений в атмосфере воздуха и провести сравнение с другими карбидами. Исследование в основном сосредоточено на окислительном поведении в изотермических условиях при температуре 1200 °C (TaTiNbZr)C и (TaTiNbZrX)C (X=Hf, Mo и W), которые были рассмотрены в разделе 6.4.1 при неизотермических условиях. На рисунке 152 представлены кривые прироста массы на единицу площади в зависимости от времени окисления четырех карбидов.

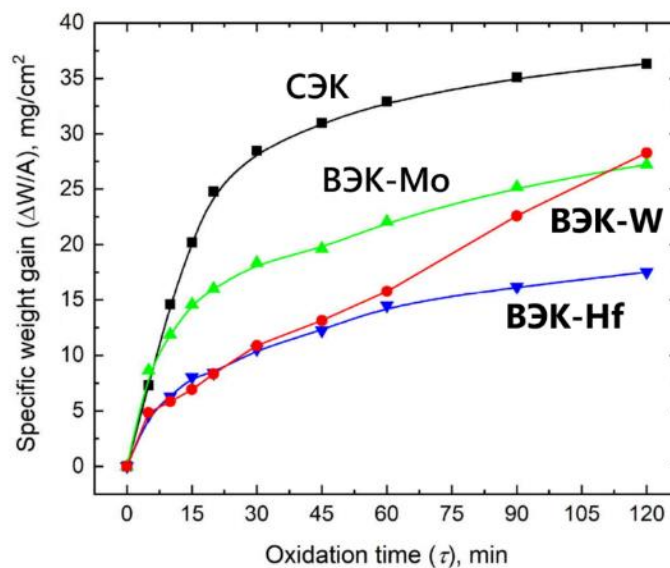


Рисунок 152 – Прирост массы на единицу площади в зависимости от времени окисления при температуре 1200 °C

Сравнительный анализ окислительной стойкости показал существенные различия между составами СЭК и ВЭК. ИПС-образец СЭК обладает наименьшей устойчивостью к окислению, при этом прирост массы составляет около 36 mg/cm^2 за 120 минут, причём более 60 % этого прироста происходит в первые 30 минут, что указывает на быстрое начальное окисление и отсутствие эффективного защитного слоя. Введение молибдена в состав способствует снижению прироста массы до 27 mg/cm^2 , что на 25 % ниже по сравнению с СЭК, однако общее поведение материала указывает, что улучшение ограничено и общая кинетика окисления сохраняется. Наилучшие показатели демонстрирует ВЭК-Hf, прирост массы которого не превышает 17,5 mg/cm^2 за тот же период, при этом основная масса набирается также в первые 30 минут. В свою очередь, ВЭК-W демонстрирует линейную кинетику окисления с удельным приростом массы около 28 mg/cm^2 , но в отличие от других композиций окисление происходит равномерно и медленно. Тем не менее, присутствие летучего WO_3 может вызывать разрушение структуры при высоких температурах, снижая общую термостабильность материала.

На рисунке 153 представлены фотографии образцов после 120 минут окисления $(\text{TaTiNbZr})\text{C}$ и $(\text{TaTiNbZrX})\text{C}$ ($\text{X}=\text{Hf}, \text{Mo}$ и W) при температуре 1200 °C, видно что образец СЭК деформировался, наблюдаются трещины, расслоения и неоднородный цвет поверхности (Рисунок 153а). Это свидетельствует о нарушении целостности оксидного слоя и его частичного отслоения в результате термического (серия термоударов в ходе эксперимента) и окислительного воздействия. В отличие от СЭК, образец ВЭК-Мо сохранил свою первоначальную форму и цвет

(Рисунок 153б), при этом трещины в основном локализовались в верхних слоях керамического материала. Это указывает на более высокую устойчивость по сравнению с образцом СЭК. Керамика ВЭК-Hf обладает особенно плотной структурой, лишенной каких-либо видимых трещин или пустот даже после термоударов (извлечение из горячей печи с целью измерения прироста массы) и воздействия окислительной атмосферы (Рисунок 153г). Отсутствие существенных изменений в геометрии образца ВЭК-Hf позволяет предположить, что данная композиция обладает превосходной стойкостью к окислению и структурной стабильностью в условиях высоких температур. На поверхности керамики ВЭК-W образовался достаточно объёмный и рыхлый оксидный слой (Рисунок 153в), что указывает на быстрый и интенсивный процесс окисления. Наличие рыхлого оксидного слоя приводит к вполне закономерному ухудшению механических свойств и снижению долговечности керамики ВЭК-W в тех областях применения, где требуется высокая прочность. В целом, эти наблюдения свидетельствуют о различной степени структурной целостности и стойкости к окислению различных образцов керамики, подчеркивая важность состава материала для определения эксплуатационных характеристик в условиях окислительного стресса.

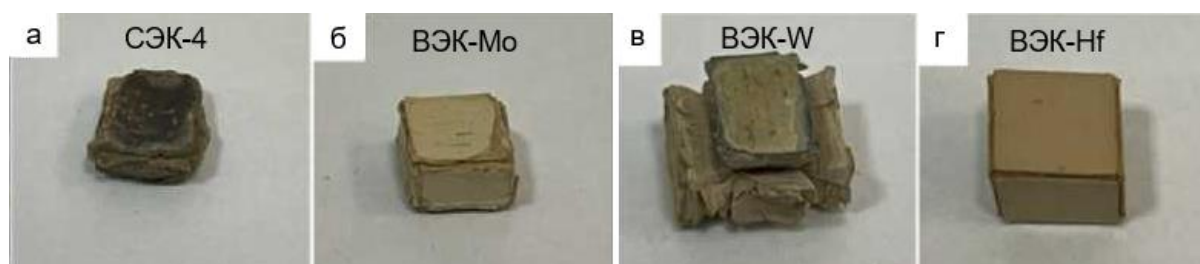


Рисунок 153 – Фотографии образцов после 120 минут окисления (а) СЭК, (б) ВЭК-Mo, (в) ВЭК-W и (г) ВЭК-Hf при температуре 1200 °C

Изучение кинетики окисления имеет решающее значение для понимания поведения материалов в различных условиях. В литературе были определены три основных закона кинетики окисления: линейный, параболический и логарифмический [430]. Каждый закон служит основой для анализа экспериментальных данных, связанных с процессами окисления. В данном исследовании использовали метод графического анализа, чтобы определить конкретный тип кинетики окисления, применимый к каждому образцу СЭК и ВЭК. Результаты этого анализа проиллюстрированы на рисунке 154.

Результаты показывают, что для ИПС-образца СЭК (рисунок 154а,б) в интервале от 0 до 15 мин процесс окисления протекает с достаточно высокой скоростью, что хорошо видно на рисунке 154а, и подчиняется линейному закону окисления ($R^2 = 0,9964$). С увеличением времени наблюдается существенное замедление процесса окисления (рисунок 154б), происходит переход

от линейного закона к логарифмическому ($R^2 = 0,9863$). В случае ВЭК-Hf и ВЭК-Mo наибольшие значения R^2 0,9916 и 0,9952 соответственно были достигнуты при спрямлении в координатах степенного кинетического закона окисления. Кроме того, анализ показывает, что ВЭК-W характеризуется двухэтапным процессом окисления. В интервале от 0 до 20 мин процесс окисления подчиняется параболическому закону ($R^2 = 0,9839$), затем, по-видимому, целостность оксидного слоя нарушается, происходит переход от параболического закона окисления к линейному ($R^2 = 0,9966$).

Такое тонкое понимание кинетики окисления не только улучшает наше представление о поведении разработанных материалов, но и определяет направления будущих исследований в области материаловедения и инженерных применений. Рассчитанные параметры изотермического окисления представлены в таблице 48.

Таблица 48 – Параметры окисления СЭК и ВЭК при 1200°C

Образец	Максимальный удельный прирост массы после воздействия в течение 120 мин, мг/см ²	Закон окисления	Закон и константа скорости окисления			Коэффициент детерминации R^2
			линейный, мг·см ⁻² ·мин ⁻¹	параболический / логарифмический, мг ² ·см ⁻⁴ ·мин ⁻¹	степенной, мг ³ ·см ⁻⁶ ·мин ⁻¹	
СЭК	36,31	линейный логарифмический	1,358	14,66 (лог.)	-	0,9964 0,9863
ВЭК-W	28,27	Параболический линейный	0,198	3,263 (пар.)	-	0,9839 0,9966
ВЭК-Mo	27,22	степенной	-	-	169,898	0,9952
ВЭК-Hf	17,51	степенной	-	-	47,495	0,9916

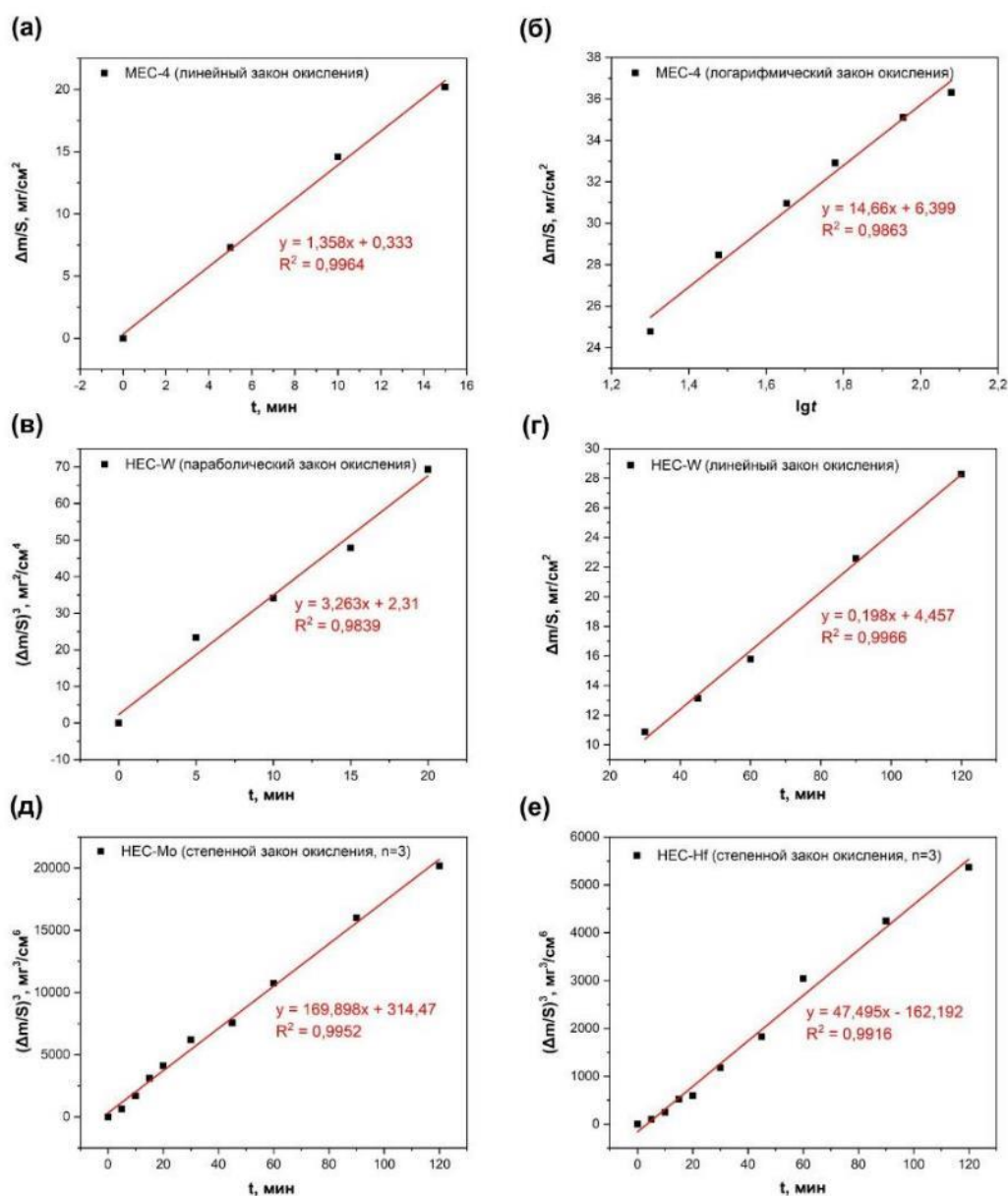


Рисунок 154 – Аппроксимированные кривые кинетики окисления при 1200°C в течение 120 мин для СЭК (а,б), ВЭК-W (в,г), ВЭК-Mo (д) и ВЭК-Hf (е)

Основываясь на данных, представленных на рисунке 154 и таблице 48, можно сделать несколько важных выводов относительно окислительного поведения многокомпонентных карбидов. Для СЭК характерен переход от начальной линейной стадии быстрого окисления к замедленному логарифмическому режиму, при котором скорость описывается константой $K_{Log} = 14,66$. Первоначальный интенсивный прирост массы связан с образованием рыхлого оксидного слоя, плохо препятствующего диффузии кислорода. Однако с течением времени формируется более плотная защитная плёнка, что приводит к стабилизации массы и переходу окисления к логарифмическому закону. Несмотря на это, суммарный прирост массы у СЭК оказывается выше, чем у ВЭК, поскольку защитный слой менее эффективен и не обладает достаточной

целостностью для полного подавления диффузии. Введение таких переходных металлов, как молибден (Mo) и гафний (Hf) в качестве пятых элементов изменяет закон окисления. Введение молибдена (ВЭК-Mo) приводит к значительному изменению характера кинетики: здесь наиболее адекватное описание даёт степенной закон со скоростью $K_{\text{Step}} = 169,9 \text{ мг}^3 \cdot \text{см}^{-6} \cdot \text{мин}^{-1}$ ($R^2 = 0,9952$). Несмотря на нестандартный тип зависимости, общий удельный прирост массы оказывается ниже, чем у СЭК ($27,22 \text{ мг/см}^2$ против $36,31 \text{ мг/см}^2$), что свидетельствует об улучшенной стойкости к окислению. Для образца ВЭК-Hf также реализуется степенной тип кинетики окисления с константой $K_{\text{Step}} = 47,5 \text{ мг}^3 \cdot \text{см}^{-6} \cdot \text{мин}^{-1}$ ($R^2 = 0,9916$). В сравнении с ВЭК-Mo скорость роста оксидного слоя значительно ниже, а суммарный прирост массы составляет лишь $17,51 \text{ мг/см}^2$ – минимальное значение среди всех исследованных образцов. Это подтверждает, что гафний способствует формированию более плотного и защитного оксидного слоя. С другой стороны, введение вольфрама (ВЭК-W) отрицательно сказывается на стойкости к окислению, процесс описывается комбинацией параболического и линейного законов окисления. При этом на начальной стадии в интервале от 0 до 60 минут ВЭК-Hf и ВЭК-W имеют схожий характер окисления, в случае ВЭК-W прирост массы на единицу площади несколько больше, кривая описывается параболическим законом окисления с константой $K_{\text{Par}} = 3,263 \text{ мг}^2 \cdot \text{см}^{-4} \cdot \text{мин}^{-1}$ ($R^2 = 0,9839$). Однако затем происходит резкое ускорение процесса окисления, в интервале от 60 до 120 минут кинетика соответствует линейному закону с константой $K_{\text{lin}} = 0,198 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{мин}^{-1}$. При этом максимальный прирост массы составляет $28,27 \text{ мг/см}^2$, что хуже, чем у ВЭК-Hf и ВЭК-Mo, и указывает на отрицательное влияние вольфрама на жаростойкость системы. Если смотреть на фотографии после окисления образцов в СЭК, ВЭК-Mo и ВЭК-Hf, то видно, что оксидные слои заметно плотнее, чем слои, наблюдаемые на поверхности ВЭК-W.

Для сравнения в других работах [431,432] показано, что карбиды (Ta,Ti,Nb,Zr)C и (Ta,Ti,Nb,Zr,Hf)C, окисляются по параболическому закону в аналогичных экспериментальных условиях. В последнем случае было отмечено, что (Ta,Ti,Nb,Zr,Hf)C демонстрирует параболическую кинетику окисления с коэффициентом R^2 в диапазоне от 0,9683 до 0,9926 в зависимости от температуры окисления. Константа скорости окисления, о которой сообщают в [432] для параболического закона составляет $4,6 \text{ мг}^2 \cdot \text{см}^{-4} \cdot \text{мин}^{-1}$ или $270 \text{ мг}^2 \cdot \text{см}^{-4} \cdot \text{ч}^{-1}$, что на 60 % выше значения, определенного для ВЭК-Hf в случае пересчета на параболический закон.

Полученные результаты неизотермического окисления образцов СЭК и ВЭК свидетельствуют о том, что окисление является сложным, многостадийным процессом, включающим формирование различных оксидных структур при различных температурах. Ожидается, что с повышением температуры будут протекать конкурирующие процессы, приводящие к одновременному образованию оксидов со сдвигом в сторону более стабильных фаз в приповерхностных слоях. Общая толщина и стабильность оксидного слоя в этих случаях

существенно зависят от исходного фазового состава поверхности и микроструктуры. Эта сложность процесса окисления может также объяснить наблюдаемые различия в оценке различных законов кинетики окисления, поскольку они служат целостным описанием многостадийных конкурирующих реакций, протекающих одновременно.

Этот анализ не только подтверждает ключевые выводы, но и предоставляет дополнительную информацию о последствиях и основных механизмах окислительного поведения, наблюдаемого в этих материалах, подчеркивая сложность процессов окисления и важность микроструктурных характеристик. Анализ данных рентгеновской дифракции (Рисунок 155), показал, что все образцы содержат многокомпонентные сложные оксидные фазы типа $Me_2Me_6O_{17}$, такие как $Nb_2Zr_6O_{17}$ и $Ta_2Hf_6O_{17}$, с орторомбической кристаллической структурой. Эти сложные оксиды образуются в результате процесса окисления и играют ключевую роль в высокой устойчивости к окислению этих материалов. Кроме того, в образцах СЭК, ВЭК-Мо и ВЭК-Hf обнаружена фаза $TiNb_2O_7$, характеризующаяся моноклинной решёткой.

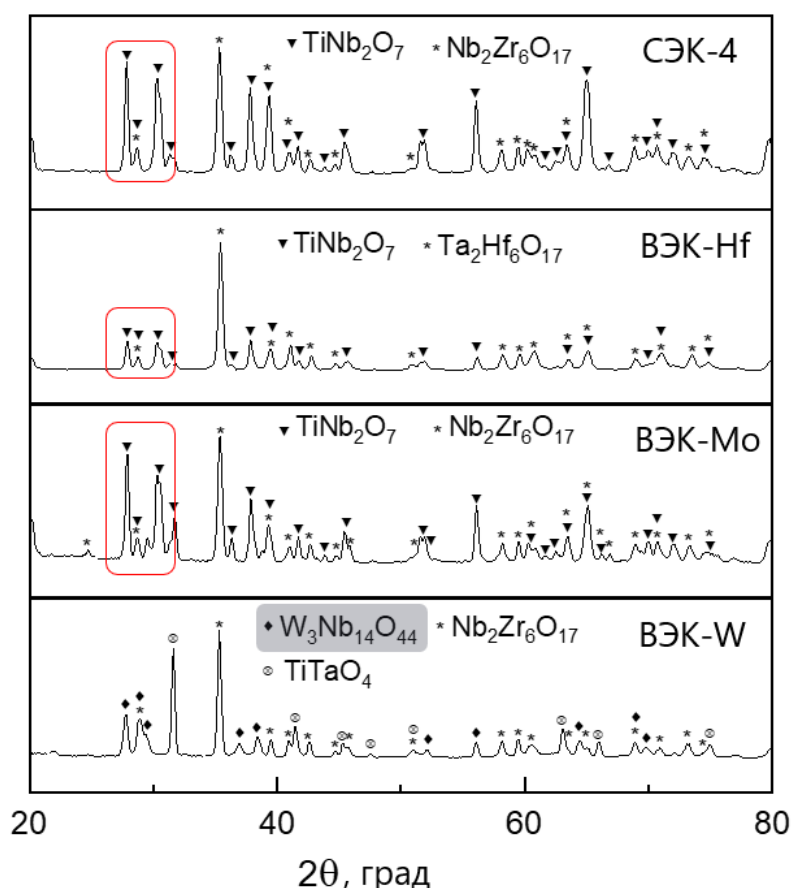


Рисунок 155 – Рентгенограммы оксидных слоев образцов СЭК, ВЭК-Мо, ВЭК-W и ВЭК-Hf после изотермического окисления при 1200°C на воздухе в течение 120 мин

Сравнение интенсивностей пиков рентгенофазового анализа показывает, что содержание фазы TiNb_2O_7 значительно больше в образцах СЭК и ВЭК-Мо по сравнению с образцом ВЭК-Nf, в котором доминирует фаза $\text{Me}_2\text{Me}_6\text{O}_{17}$ [124]. Это наблюдение согласуется с предыдущими результатами экспериментов по неравновесному окислению порошков ВЭК-Nf, которые показывают, что образование именно $\text{Ta}_2\text{Hf}_6\text{O}_{17}$ способствует высокой жаростойкости материала. Развитие этой сложной оксидной фазы ограничивает диффузию кислорода, создавая плотный защитный барьер, тем самым предотвращая дальнейшее окисление. Для ВЭК-W наблюдается присутствие фаз $\text{W}_3\text{Nb}_{14}\text{O}_{44}$ и TiTaO_4 вместо TiNb_2O_7 . Это различие в фазах предполагает другой механизм окисления для ВЭК-W по сравнению с другими исследуемыми карбидами. Образование $\text{W}_3\text{Nb}_{14}\text{O}_{44}$, связано с взаимодействием газообразного WO_3 и твердого Nb_2O_5 при высоких температурах (950–1300 °C) [433]. Летучесть WO_3 во время окисления приводит к образованию пористой оксидной пленки, что снижает устойчивость ВЭК-W к окислению. Такое поведение подтверждается данными по неизотермическому окислению, где ВЭК-W демонстрирует заметную потерю массы, начинающуюся около 900 °C [124], что указывает на начало разрушения оксидного слоя, фотографии внешнего вида спеченного образца после изотермического окисления также это подтверждают (Рисунок 153в).

Эти результаты подчеркивают ключевую роль высокотемпературных оксидных фаз, таких как $\text{Nb}_2\text{Zr}_6\text{O}_{17}$ в ВЭК-Мо и $\text{Ta}_2\text{Hf}_6\text{O}_{17}$ в ВЭК-Nf, в контроле над процессом окисления. Их образование обеспечивает повышенную жаростойкость за счет формирования стабильных и плотных барьерных слоев, эффективно ограничивающих диффузию кислорода. В отличие от этого, образование летучих оксидов, таких как WO_3 в ВЭК-W, приводит к формированию менее эффективного оксидного слоя, тем самым ускоряя деградацию материала при окислении.

Таким образом, процесс окисления ВЭК и СЭК является сложным многостадийным процессом, включающим образование различных оксидных фаз, причем конкретные фазы, образующиеся при окислении, сильно зависят от элементного состава карбида. Эти оксиды не только влияют на стойкость к окислению, но и определяют структурную целостность оксидного слоя, что критически важно для поддержания производительности материала при высоких температурах. Анализ констант скоростей показывает, что именно ВЭК-Nf обладает наилучшей комбинацией низкой скорости роста оксидного слоя и минимального прироста массы, в то время как ВЭК-W имеет худшие показатели из-за нестабильного оксидного барьера. Полученные зависимости согласуются с литературными данными и подтверждают ключевую роль легирующих элементов в стабилизации оксидных фаз и контроле кинетики окисления.

Дальнейшие исследования механизмов и стабильности этих оксидных фаз при различных термических условиях позволят глубже понять оптимизацию состава сложных карбидов для применения в условиях высоких температур.

6.4.3 Структурные изменения керамики $(\text{Ta}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Hf}_{0,2})\text{C}$ при окислении

Для исследования структурной эволюции во время окисления был проведен анализ рентгеновской дифракции на образцах ВЭК-Hf, нагретых на воздухе при определенных температурах 600, 740, 790, 820 и 1200 °C (Рисунок 156) [124]. Эти температуры были выбраны на основе результатов ДСК / ТГ в определенных точках перегиба на экзотермическом пике, указанных стрелками на рисунке 144. Для завершения реакций окисления при каждой характерной температуре образцы выдерживали в течение 60 мин, а затем охлаждали до комнатной температуры.

Наблюдалось образование фазы c-ZrO_2 с гранецентрированной кубической (ГЦК) структурой (ICDD № 01–080-0784 базы данных PDF2-2000, см. Рисунок 156) в процессе окисления ВЭК-Hf при температуре 600 °C. При повышении температуры до 740 °C интенсивность соответствующих пиков на рентгенограмме этой оксидной фазы увеличивалась, а отражения тетрагонального ZrO_2 (ICDD № 01–081-1320) появлялись вблизи угла рассеяния 27 2 θ градусов. Образование структуры типа $\text{Me}_2\text{Me}_6\text{O}_{17}$ ($\text{Ta}_2\text{Hf}_6\text{O}_{17}$, ICDD #00–044-0998) наблюдалось при 790 °C. При более высоких температурах (выше 820 °C) образование оксидов типа Me_2O_5 (Ta_2O_5 , Nb_2O_5) и их взаимодействие с $\text{HfO}_2/\text{ZrO}_2$ приводило к доминирующему присутствию фазы $\text{Ta}_2\text{Hf}_6\text{O}_{17}$ [378], в которой как позиции гафния, так и позиции ниобия могут быть заняты атомами циркония и тантала соответственно. Дальнейшее повышение температуры до 1200 °C приводило к увеличению интенсивности пиков, соответствующих $\text{Ta}_2\text{Hf}_6\text{O}_{17}$, и появлению другого сложного оксида, TiNb_2O_7 (ICDD #01–044-0998) [124].

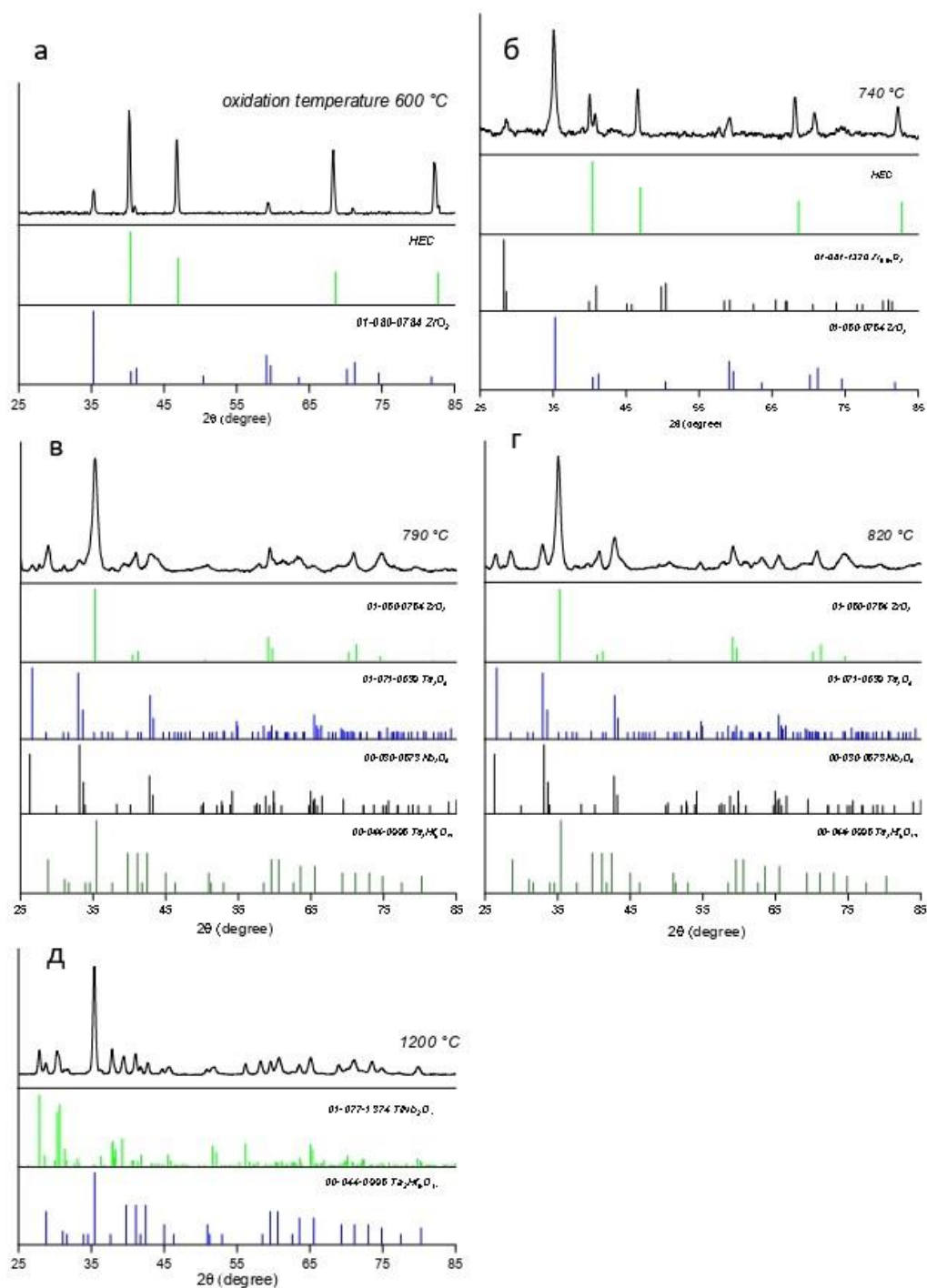


Рисунок 156 – Рентгенограммы ВЭК-Ni после окисления при различных температурах (а -600 °С, б - 740 °С, в - 790 °С, г - 820 °С, д - 1200 °С,) и соответствующие эталонные структуры оксидных фаз

Для наглядного сопоставления температурных интервалов, продуктов окисления и энергий активации была составлена схема процесса окисления ВЭК-Ni (Рисунок 157) [124].

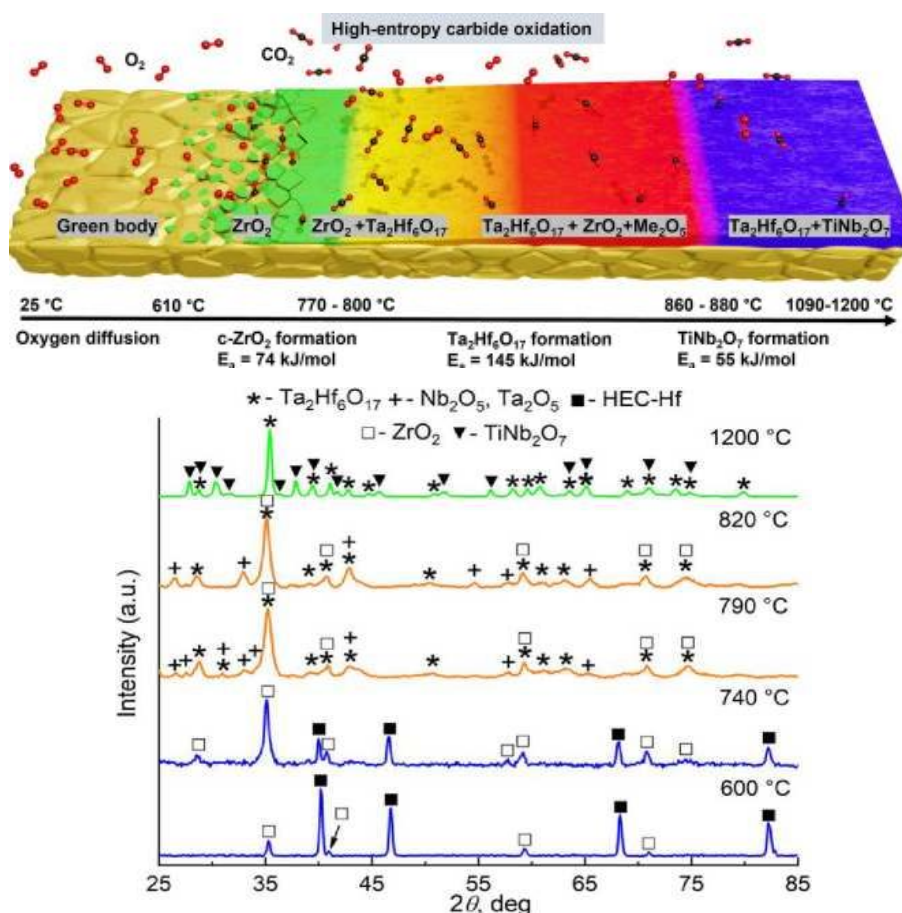


Рисунок 157 – РФА и схема процесса окисления ВЭК-Hf

Исходя из схемы можно выделить несколько стадий окисления, протекающих в следующих температурных интервалах [124]:

Стадия 1: от 25 до 610 °C

Рентгеновский анализ каждого из продуктов окисления при определенных температурах показывает, что в пределах первого температурного диапазона основным продуктом окисления является ZrO_2 . Это наблюдение позволяет предположить, что кажущаяся энергия активации (74 кДж/моль) для этой реакции первого порядка преимущественно связана с образованием ZrO_2 . Более того, сходство значений энергии активации для других составов СЭК и ВЭК и согласованный механизм окисления, описанный с помощью реакции первого порядка, предполагают, что процесс окисления для всех исследованных карбидов начинается именно с образования ZrO_2 .

Стадия 2: от 610 до 860 °C

В рамках второго этапа окисления обнаружено образование $Ta_2Hf_6O_{17}$. Данный оксид имеет решающее значение [434], за счет образования плотных и стабильных слоев, которые повышают общую жаростойкость ВЭК-Hf. Кажущаяся энергия активации возрастает до 145

кДж/моль, что отражает высокий энергетический барьер для диффузии кислорода через данный сложный оксид. Данный оксид $\text{Ta}_2\text{Hf}_6\text{O}_{17}$ образуется вследствие взаимодействия шести молей HfO_2 и одного моля Ta_2O_5 . Очевидно, что некоторая часть атомов гафния в решетке $\text{Ta}_2\text{Hf}_6\text{O}_{17}$ может быть заменена атомами циркония, а некоторая часть атомов тантала атомами ниобия.

Далее, при 820 °С можно наблюдать увеличение интенсивности пиков, соответствующих $\text{Ta}_2\text{Hf}_6\text{O}_{17}$, что указывает на преимущественное доминирование реакции формирования данной структуры.

Стадия 3: от 860 до 1090 °С;

Во время данной стадии окисления, которая протекает при температурах, более высоких, чем на первой стадии, начинают появляться оксидные фазы TiO_2 и Nb_2O_5 . Важно отметить, что наклон касательной на этой стадии остается неизменным, что позволяет предположить, что образование TiO_2 и Nb_2O_5 не влияет на скорость окисления. Основной реакцией окисления ВЭК-Нf в данном диапазоне является образование сложного оксида TiNb_2O_7 из TiO_2 и Nb_2O_5 , кажущая энергия активации данной стадии 55 кДж/моль.

Стадия 4: от 1090 до 1200 °С.

Заключительная стадия окисления ВЭК-Нf (при температуре более 1090°С) никаких дополнительных фазовых превращений или реакций окисления не наблюдалось. Это говорит о том, что активный процесс окисления завершается за счет полного окисления материала.

Таким образом, было продемонстрировано, что неизотермическое окисление многокомпонентных карбидов соответствует кинетике реакций первого порядка и проходит через три различные стадии [124]. Добавление Нf в СЭК значительно повышает его жаростойкость за счет образования $\text{Ta}_2\text{Hf}_6\text{O}_{17}$. И наоборот, добавление W снижает стойкость СЭК к окислению, что приводит к постепенному разрушению материала при воздействии температур, превышающих 900 °С. Введение Мо в качестве пятого элемента в СЭК не продемонстрировало определенной тенденции в отношении его стойкости к окислению в неизотермических условиях.

6.5 Испытания радиационной стойкости керамики $(\text{Ta}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Hf}_{0,2})\text{C}$ при облучении ионами гелия

Разработка ядерных реакторов IV поколения и будущих термоядерных реакторов требует создание новых материалов, способных работать в экстремальных условиях, включающих высокие температуры (>700 °С), значительные внутренние напряжения, сильные нейтронные повреждения и устойчивость к накоплению трансмутационных газов [435,436]. В таких условиях материалы подвергаются не только радиационной ползучести и коррозии, но и гелиевому охрупчиванию, связанному с образованием и накоплением атомов гелия. В реакторах деления

гелий формируется внутри материала в результате (n, α)-реакций при взаимодействии быстрых нейтронов с атомами конструктивных элементов, тогда как в условиях космического пространства основной вклад вносят потоки α -частиц (ионов He^{2+}) солнечного ветра и космического излучения. Накопление гелия приводит к образованию кластеров и пузырьков, вызывая набухание, потерю прочности и разрушение керамических материалов.

Для ускоренной оценки стойкости к этим процессам в лабораторных условиях используют облучение ионами гелия, которое моделирует накопление He и позволяет в сжатые сроки воспроизвести эффекты, формирующиеся в реакторе или в космической среде за годы эксплуатации. Такой подход позволяет выявить склонность материалов к газонакоплению и охрупчиванию и является важным инструментом при разработке новых высокоэнтروпийных карбидов.

Идея стабилизации энтропии открыла широкие возможности для создания новых классов керамик. В отличие от традиционных материалов, высокоэнтропийная керамика (ВЭК), включающая оксиды [437,438], бориды [439] и карбиды [389], характеризуется равновесным распределением нескольких катионов в решётке. Высокоэнтропийные карбиды демонстрируют уникальные свойства по сравнению с бинарными аналогами: низкую теплопроводность [393], высокую нанотвёрдость (>40 ГПа) [440,441] и улучшенную стойкость к окислению [442,443]. В отличие от ZrC, склонного к структурному набуханию после нейтронного или ионного облучения [444], в керамике (HfZrTaNbTi)C облучение ионами He^{2+} с энергией 120 кэВ при комнатной температуре не приводило к интенсивному росту пузырьков гелия, что подтверждает её высокую радиационную стабильность. Ван и др. [445] также показали, что при облучении ионами Zr с энергией 3 МэВ до 20 сна при 25–500 °C структура твёрдого раствора сохраняется без фазовых превращений и признаков аморфизации. Это подтверждает высокую фазовую стабильность системы (ZrTaNbTi)C. Испытания методом наноиндентирования выявили рост твёрдости, связанный с образованием дислокационных петель высокой плотности и искажением кристаллической решётки.

Таким образом, ВЭК обладают высокой радиационной стойкостью и перспективны для применения в ядерной и космической энергетике. Поэтому исследование их состава, структуры и механических свойств после облучения ионами гелия представляет собой актуальную задачу.

Исследование облучения проводили на циклотроне ДЦ-60 (Казахстан). ИПС-образцы облучались пучками He^{2+} с энергией 40 кэВ и дозами $(1-5) \times 10^{17}$ см⁻² при комнатной температуре. На рисунке 158 представлена фотография держателя, используемого для закрепления образцов во время эксперимента.

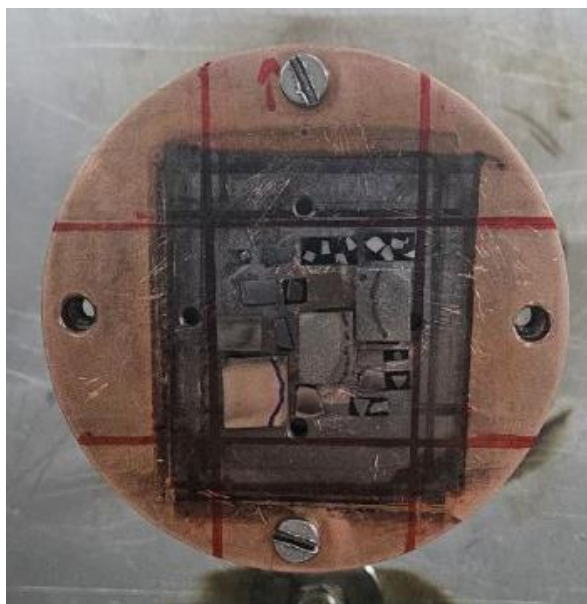


Рисунок 158 – Фотография держателя установки ДЦ-60

В рамках исследования поведения материалов в условиях радиационного воздействия проводился анализ структурной стабильности и фазовых превращений карбида циркония и ВЭК-Nf при облучении. ZrC представляет особый интерес для перспективных ядерных технологий благодаря комплексу свойств, определяющих его возможное применение в высокотемпературных реакторных системах. Потенциальные направления использования данного материала включают его введение в виде дисперсной добавки в урановую топливную матрицу для подавления процессов окисления, связанных с выделением урана при делении. Это позволяет повысить стабильность протекания ядерной реакции и уменьшить вероятность аномальных процессов в экстремальных условиях эксплуатации. Высокие показатели теплостойкости и устойчивости к радиационному повреждению делают ZrC перспективной альтернативой карбиду кремния в защитных оболочках «микротвэлов» TRISO-типа. Также рассматривается комбинированный подход, при котором порошок распределяется как в объеме топливной таблетки, так и в составе барьерных слоев покрытия.

Данные РФА (Рисунок 159) демонстрируют, что воздействие ионами гелия с энергией 40 кэВ в интервале доз $(1-5) \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ не приводит к изменению фазового состава ZrC. Вместе с тем наблюдается выраженное смещение положений дифракционных максимумов основной фазы в сторону меньших углов 2θ , что является следствием увеличения межатомных расстояний в кристаллической решетке и свидетельствует о развитии процессов радиационного набухания.

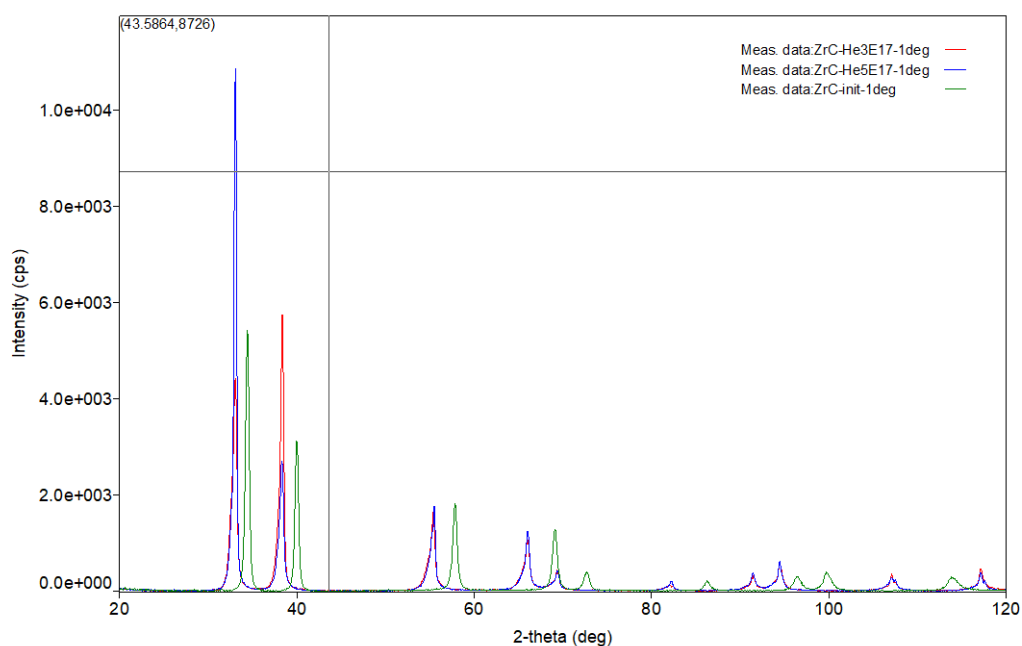


Рисунок 159 – РФА ZrC до и после облучения ионами He мощностью 40 кэВ

Что касается материала ВЭК-Hf (Рисунок 160), то при воздействии в аналогичных условиях также не наблюдается изменения фазового состава. В отличие от карбида циркония, в данном случае не фиксируется смещения положений дифракционных пиков, что свидетельствует о сохранении параметров кристаллической решетки и подтверждает исключительную структурную стабильность этого многокомпонентного карбида при радиационном воздействии. Комплексный анализ, включающий данные по радиационной стойкости при облучении ионами гелия в сочетании с высокими показателями механической прочности [446], позволяет оценить потенциал применения ВЭК. Полученные результаты обосновывают целесообразность его использования в качестве одного из ключевых компонентов «микротвэлов» с триструктурно-изотропным покрытием для перспективных реакторов IV поколения, а также для производства тепловыделяющих элементов с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

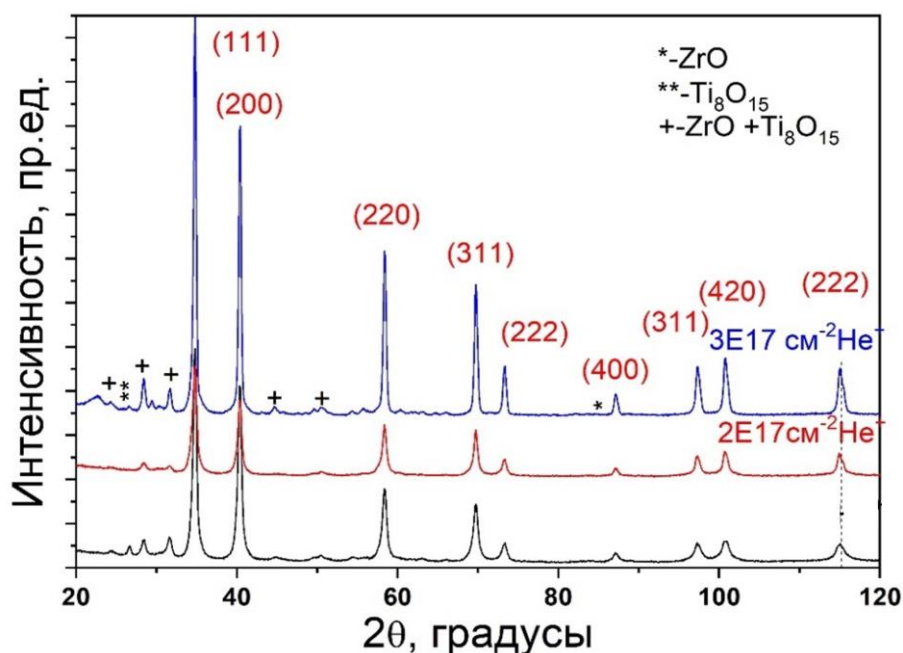


Рисунок 160 – РФА ВЭК-Hf до и после облучения ионами He мощностью 40 кэВ

6.6 Выводы по Главе 6

1. Керамические образцы, полученные методом ИПС из СВС-порошков, характеризуются высокой плотностью и однородной микроструктурой с остаточной пористостью менее 4 % и средним размером зерна 2–5 мкм. Рентгеноструктурный анализ подтвердил формирование однофазных твёрдых растворов с гранецентрированной кубической решёткой. Влияние X-элементов (Hf, Mo, W) проявляется в модификации микроструктуры и распределении оксидных включений, однако в целом сохраняется равномерное распределение компонентов, что подтверждает эффективность сочетания СВС и ИПС для получения ВЭК.

2. $(\text{Ta}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Hf}_{0,2})\text{C}$ демонстрирует исключительно высокую стойкость к ползучести при температурах до 1600 °С, превосходя традиционные бинарные карбиды. Скорости ползучести находятся на уровне 10^{-8} – 10^{-9} с⁻¹, что сопоставимо с лучшими данными по ультравысокотемпературным керамикам. Механизм повышения устойчивости связан с комбинацией эффектов: замедленной атомной диффузией, ограниченной подвижностью дислокаций и мелкозернистой структурой, стабилизированной термообработкой. При этом выявлена характерная система дислокационного скольжения $a/2\langle 0\bar{1}1 \rangle \{111\}$, типичная для карбидов структуры NaCl.

3. Изотермическое окисление при 1200 °С выявило существенные различия в поведении СЭК и ВЭК. $(\text{Ta}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{Nb}_{0,25}\text{Zr}_{0,25})\text{C}$ показал наименьшую стойкость: прирост массы составил около 36 мг/см², процесс окисления начинался по линейному закону, а затем переходил к логарифмическому. Введение молибдена снизило прирост массы до 27 мг/см², при этом кинетика окисления описывалась степенной моделью ($n=3$), что отражает более сложный и многостадийный характер роста оксидного барьера. ВЭК-W, напротив, характеризовался промежуточной стойкостью с приростом массы около 28 мг/см², а процесс окисления носил параболический характер на начальной стадии и переходил к линейному при длительном выдерживании, что связано с разрушением защитного барьера вследствие летучести WO_3 . Наилучшие показатели продемонстрировал ВЭК-Hf, прирост массы которого не превышал 17,5 мг/см², а процесс подчинялся степенному закону ($n=3$), что свидетельствует о формировании плотного и устойчивого оксидного слоя, эффективно препятствующего диффузии кислорода.

4. Установлен многостадийный механизм окисления $(\text{Ta}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Hf}_{0,2})\text{C}$ до 1200 °С, определяющий его высокую жаростойкость. На первой стадии (25–610 °С) процесс контролируется образованием ZrO_2 с кажущейся энергией активации 74 кДж/моль. На второй (610–860 °С) формированием плотного барьерного слоя $\text{Ta}_2\text{Hf}_6\text{O}_{17}$, существенно повышающего стойкость к окислению $(\text{Ta}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Hf}_{0,2})\text{C}$, в этом случае энергия активации возрастает до 145 кДж/моль, что отражает высокий энергетический барьер для диффузии кислорода через данный сложный оксид. Формирование $\text{Ta}_2\text{Hf}_6\text{O}_{17}$ происходит по реакции взаимодействия HfO_2 и Ta_2O_5 , при этом возможна частичная замена Hf атомами Zr и Ta. На третьей стадии (860–1090 °С) образуется TiNb_2O_7 , завершающий процесс окисления.

5. Результаты испытаний показали, что облучение ионами He^{2+} (40 кэВ, дозы $(1-5) \times 10^{17}$ см⁻² не изменяет фазовый состав карбидов ZrC и $(\text{Ta}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Hf}_{0,2})\text{C}$. При этом высокоэнтропийный карбид, по данным РФА демонстрирует отсутствие структурных изменений, что свидетельствует о его высокой структурной стабильности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. С использованием оригинальной методики высокоскоростной видеозаписи процессов в барабанах планетарной центробежной мельницы показано, что при ВЭМО параметр K является ключевым фактором управления структурой и реакционными свойствами СВС-порошков. При $K=1,0-1,5$ достигается максимальное уменьшение размеров ОКР и формирование высокорекреационных частиц, что открывает возможность осуществления СВС для низкоэкзотермической системы Si–C. В данных условиях температура инициирования горения снижается до минимальных значений, составляя 1130 °C для системы Si–C.

2. Установлено, что структура реакционных гранул Si/C напрямую определяет микроструктуру конечных продуктов СВС: реакционные гранулы размером ~200 нм, сформированные при ВЭМО (694 об/мин, 15 мин) или НЭМО (347 об/мин, 90 мин), в ходе СВС превращаются в β -SiC без значительных изменений микроструктуры и удельной поверхности (~20 м²/г), несмотря на наличие жидкого кремния при горении. Теоретический анализ подтверждает, что характерные времена капиллярной инфильтрации и диффузии углерода (10^{-8} – 10^{-7} с) настолько короткие, что частицы расплавленного Si не успевают коалесцировать обеспечивая сохранение исходной микроструктуры. Это позволяет получать субмикронные и наноразмерные порошки SiC методом СВС.

3. Экспериментально установлено, что СВС (Ta_{0,25}Ti_{0,25}Nb_{0,25}Zr_{0,25})C и (Ta_{0,2}Ti_{0,2}Nb_{0,2}Zr_{0,2}X_{0,2})C (X = Hf, Mo или W) протекает при температурах (1780–1995 °C), превышающих температуры плавления Ti и Zr, что указывает на возможное образование жидкой фазы. Однако для смеси (Ta–Ti–Nb–Zr–Hf)–C, реализуется механизм горения без эффекта растекания жидкой фазы, а образовавшиеся зерна ВЭК практически идентичны по размерам исходным реакционным частицам. Оценка кинетики показала, что температура воспламенения в этом случае снижается до 760 °C, а энергия активации достигает 43 кДж/моль, что существенно ниже значений для бинарных тугоплавких карбидов.

4. СВС-порошки SiC_{НЭМО} (предварительная обработка Si–C в режиме НЭМО), SiC_N (Si–C–N₂), SiC_T (Si–C–тефлон), и SiC_R (SiO₂–C–Mg) консолидированы методом ИПС в идентичных модельных условиях (1800 °C, 200 °C/мин, 50 МПа, 10 мин). Несмотря на близкий (субмикронный) размер частиц, порошки имеют различную кинетику спекания, обусловленную различиями в микроструктуре. Наилучшая спекаемость установлена для SiC_R, который имел максимальную удельную поверхность (~145 ± 5 м²/г). В результате при ИПС (2000 °C, 90 МПа, 10 мин) получена SiC керамика пористостью менее 1%, твердостью 24 ГПа и трещиностойкостью до 5 МПа·м^{1/2}.

5. В реакционноспособных системах Si–C и B–C реализация экзотермических реакций непосредственно в процессе спекания (РИПС) позволяет совмещать синтез и консолидацию в одном технологическом цикле. Оптимальные результаты достигаются при приложении давления в момент протекания СВС, что обеспечивает равномерное уплотнение и предотвращает разрушение графитовой пресс-формы. Керамика SiC, полученная методом РИПС, характеризуется твердостью 24 ГПа и трещиностойкостью $5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, что сопоставимо с материалами, изготовленными традиционным ИПС из СВС-порошков.

6. В системе В₄C показано, что ВЭМО-РИПС обеспечивает более равномерное распределение компонентов и способствует достижению плотности выше 98 % при температуре 1950 °С. Полученные материалы обладают улучшенной комбинацией механических характеристик: твердостью 36 ГПа и трещиностойкостью $4,5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, что значительно превосходит показатели материалов, полученных без стадии ВЭМО.

7. Установлено, что выбор состава и режимов ИПС позволяет регулировать структуру и свойства композитов на основе SiC. Для системы SiC–Si₃N₄ введение Y₂O₃ и Al₂O₃ позволяет сохранить Si₃N₄ и обеспечивает плотность > 99 %, твердость 21,7 ГПа и трещиностойкость $4,7\text{--}5,6 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$. Изменение соотношения SiC/Si₃N₄ позволяет задавать электрическое сопротивление материала. В системе SiC–HfCN добавление от 10 до 20 мас.% SiC позволяет снизить температуру консолидации на 200 °С и почти вдвое удельный вес композита, сохранив высокие механические характеристики. Для SiC–Ti₃SiC₂ добавление Ti–Si–C 15 мас.% обеспечивает плотность до 97,8 % и повышенную трещиностойкость благодаря пластической деформации Ti₃SiC₂ на границах зёрен.

8. Разработана технологическая инструкция (ТИ 08-263801-2025) на процесс производства субмикронного СВС-порошка SiC, используемого для получения сегментов SiC керамики размером 100×100 мм, толщиной от 10 до 23 мм, обладающей комбинацией высоких свойств: твердостью 24,1 ГПа, трещиностойкостью $5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ и модулем упругости 450 ГПа. Эти характеристики делают материал перспективным для работы в условиях ударно-динамических нагрузок.

9. Исследована жаростойкость карбидов $(\text{Ta}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{Nb}_{0,25}\text{Zr}_{0,25})\text{C}$ и $(\text{Ta}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{X}_{0,2})\text{C}$ (X = Hf, Mo или W) полученных комбинированием ВЭМО-СВС-ИПС. Для состава $(\text{Ta}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{Nb}_{0,25}\text{Zr}_{0,25})\text{C}$ установлен переход от линейного к логарифмическому закону, для состава с Hf и Mo кинетика описывается степенным законом (n=3). Для состава с W выявлен переход от параболического закона к линейному, что связано с разрушением защитного барьера вследствие летучести WO₃. Установленные кинетические закономерности позволили определить связь жаростойкости ИПС-керамик с их химическим составом и подтвердили, что наивысшую стойкость к окислению демонстрирует $(\text{Ta}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Hf}_{0,2})\text{C}$.

10. Установлен многостадийный механизм окисления $(\text{Ta}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Hf}_{0,2})\text{C}$ до $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, определяющий его высокую жаростойкость. На первой стадии ($25\text{--}610\text{ }^{\circ}\text{C}$) процесс контролируется образованием ZrO_2 с кажущейся энергией активации 74 кДж/моль . На второй ($610\text{--}860\text{ }^{\circ}\text{C}$) формированием плотного барьерного слоя $\text{Ta}_2\text{Hf}_6\text{O}_{17}$, существенно повышающего стойкость к окислению $(\text{Ta}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Hf}_{0,2})\text{C}$, в этом случае энергия активации возрастает до 145 кДж/моль . Формирование $\text{Ta}_2\text{Hf}_6\text{O}_{17}$ происходит по реакции взаимодействия HfO_2 и Ta_2O_5 , при этом возможно частичное замещение Hf атомами Zr и Ta. На третьей стадии ($860\text{--}1090\text{ }^{\circ}\text{C}$) образуется TiNb_2O_7 , завершающий процесс окисления.

11. Установлено, что облучение ионами He^{2+} с энергией 40 кэВ и дозами $(1\text{--}3)\times 10^{17}\text{ см}^{-2}$ не вызывает изменения фазового состава $(\text{Ta}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Hf}_{0,2})\text{C}$. Сравнение с карбидом циркония показало, что последний подвержен радиационному набуханию, проявляющемуся в увеличении параметра кристаллической решётки. Для многокомпонентного карбида данный эффект не зафиксирован, что подтверждает его повышенную структурную стабильность по сравнению с бинарным аналогом.

12. Установлено, что ИПС-керамика $(\text{Ta}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Hf}_{0,2})\text{C}$ имеет низкую скорость ползучести ($10^{-8}\text{--}10^{-9}\text{ с}^{-1}$) в интервале $1400\text{--}1600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Анализ механизма деформации показал, что основными механизмами являются атомная диффузия, скольжение по границам зёрен и дислокационное скольжение. При этом доминирующим является дислокационное скольжение, вклад которого достигает $\sim 90\%$ при энергии активации $170\text{--}200\text{ кДж/моль}$. Определена активная система скольжения $a/2\langle 0\bar{1}1 \rangle \{111\}$, характерная для карбидов с кристаллической структурой типа NaCl. Комплекс этих факторов обеспечивает материалу высокую стойкость к ползучести при температурах до $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$, превосходящую характеристики бинарных тугоплавких карбидов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Levashov E. A. et al. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced materials and coatings // *International Materials Reviews*. 2017. Т. 62, № 4. С. 203–239.
2. Mukasyan A. S. et al. The Solid Flame Phenomenon: A Novel Perspective // *Adv Eng Mater*. 2018.
3. Рогачев А. С., Мукасян А. С. Горение гетерогенных наноструктурных систем (обзор) // *Физика горения и взрыва*. 2010. Т. 3. С. 3–30.
4. Rogachev A. S., Vadchenko S. G., Mukasyan A. S. Self-sustained waves of exothermic dissolution in reactive multilayer nano-foils // *Appl Phys Lett*. 2012. Т. 101, № 6. С. 063119.
5. Varma A. et al. *Combustion Synthesis of Advanced Materials: Principles and Applications*. 1998. С. 79–226.
6. Merzhanov A. G. Self-propagating high-temperature synthesis: Twenty years of search and findings // *Combustion and Plasma Synthesis of High-Temperature Materials* / под ред. Munir Z. A., Holt J. B. VCH, 1990. С. 1–53.
7. Рогачев А. С., Мукасян А. С. *Горения для синтеза материалов*. Физматлит. Москва, 2012. 400 с.
8. Левашов Е. А. и др. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. МИСИС. Москва, 2011. 377 с.
9. Левашов Е. А. и др. *Физикохимические и технологические основы СВС*. Бином. Москва, 1999.
10. Амосов А. П., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. *Технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза порошков*. СГАУ. Самара, 2006.
11. Patsera E. I. et al. Production of ultra-high temperature carbide (Ta,Zr)C by self-propagating high-temperature synthesis of mechanically activated mixtures // *Ceram Int*. 2015. Т. 41, № 7. С. 8885–8893.
12. Kurbatkina V. V. et al. SHS Processing and Consolidation of Ta–Ti–C, Ta–Zr–C, and Ta–Hf–C Carbides for Ultra-High-Temperatures Application // *Adv Eng Mater*. 2018. Т. 20, № 8. С. 1701075.
13. Mukasyan A. S. Combustion Synthesis of Silicon Carbide // *Properties and Applications of Silicon Carbide* / под ред. Gerhardt R. InTech, 2011. С. 389–409.
14. Vorotilo S. et al. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced ceramics MoSi₂–HfB₂–MoB // *Ceram Int*. 2019. Т. 45, № 1. С. 96–107.
15. Kurbatkina V. V. et al. Combustion synthesis of ultra-high-temperature solid solutions (Zr_xNb_{1-x})B₂. Part 1: The mechanisms of combustion and structure formation // *Ceram Int*. 2023. Т. 49, № 20. С. 32359–32370.

16. Kurbatkina V. V. et al. Synthesis, Structure, and Properties of Diboride Solid Solutions ($\text{Hf}_{1-x}\text{Ta}_x$)B₂ // *Inorganic Materials: Applied Research*. 2023. T. 14, № 5–6. C. 1312–1320.
17. Amosov A. P. et al. Nitride nanopowders by azide SHS technology // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2017. T. 26, № 1. C. 11–21.
18. Shiganova L. A. et al. The self-propagating high-temperature synthesis of a nanostructured titanium nitride powder with the use of sodium azide and haloid titanium-containing salt // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2011. T. 52, № 1. C. 91–95.
19. Khina B. B., Formanek B. Modeling heterogeneous interaction during SHS in the Ni-Al system: A phase-formation-mechanism map // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2007. T. 16, № 2. C. 51–61.
20. Kurbatkina V. V. et al. Fabrication of submicron powders and nanostructured NiAl-based granules by the SHS method from a mechanically activated mixture // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2015. T. 56, № 5. C. 561–566.
21. Nepapushev A. A., Rogachev A. S., Mukasyan A. S. The influence of high-energy ball milling on the heterogeneous reaction kinetics in the Ti-Si system // *Intermetallics (Barking)*. 2018.
22. Рогачев А. С. Механическая активация гетерогенных экзотермических реакций в порошковых смесях // *Успехи химии*. 2019. Т. 88, № 9. С. 875–900.
23. Pauls J. M., Shkodich N. F., Mukasyan A. S. Mechanisms of Self-Sustained Reaction in Mechanically Induced Nanocomposites: Titanium Nitride and Boron // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2019. T. 123, № 17. C. 11273–11283.
24. Varma A. et al. Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials // *Chem Rev*. 2016. T. 116, № 23. C. 14493–14586.
25. Holt J. B., Munir Z. A. Combustion synthesis of titanium carbide: Theory and experiment // *J Mater Sci*. 1986. T. 21, № 1. C. 251–259.
26. Mukasyan A. S. et al. Direct combustion synthesis of silicon carbide nanopowder from the elements // *Journal of the American Ceramic Society*. 2013. T. 96, № 1.
27. Aruna S. T., Mukasyan A. S. Combustion synthesis and nanomaterials // *Curr Opin Solid State Mater Sci*. 2008. T. 12, № 3–4. C. 44–50.
28. Mukasyan A. S., Shuck C. E. Kinetics of SHS reactions: A review // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2017. T. 26, № 3. C. 145–165.
29. Shteinberg A. S. et al. Kinetics of High Temperature Reaction in Ni-Al System: Influence of Mechanical Activation // *J Phys Chem A*. 2010. T. 114, № 20. C. 6111–6116.
30. Nepapushev A. A. et al. Influence of high-energy ball milling on reaction kinetics in the Ni-Al system: An electrothermographic study // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2015. T. 24, № 1.

31. Григорьева Т. Ф., Баринова А. П., Ляхов Н. З. Механохимический синтез интерметаллических соединений // Успехи химии. 2001. Т. 70, № 1. С. 45–63.
32. Болдырев В. В., Аввакумов Е. Г., Болдырева Е. В. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий. Новосибирск : Изд-во Сиб. отд-ния РАН, 2009.
33. Болдырев В. В. Механохимия и механическая активация твердых веществ // Успехи химии. 2006. Т. 75, № 3. С. 177–189.
34. Егорычев К. Н. и др. Способ синтеза сложных карбидов: пат. SU 1804489 USA. СССР, 1993.
35. Левашов Е. А., Курбаткина В. В., Колесниченко К.В. Закономерности влияния предварительного механического активирования на реакционную способность СВС-смесей на основе титана // Известия вузов. Порошковая металлургия. 2000. Т. 6. С. 61–67.
36. Талако Т. Л. Синтез материалов с участием механически активируемых экзотермических реакций. Минск: Белорусская наука, 2024.
37. Korchagin M. A. et al. The effect of mechanical treatment on the rate and limits of combustion in SHS processes // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2000. Т. 9, № 3. С. 307–320.
38. Maglia F. et al. Combustion synthesis of mechanically activated powders in the Ti-Si system // J Mater Res. 2001. Т. 16, № 4. С. 1074–1082.
39. Miracle D. B. Overview No. 104 The physical and mechanical properties of NiAl // Acta Metallurgica et Materialia. 1993. Т. 41, № 3. С. 649–684.
40. Frommeyer G., Rosenkranz R. Structures and Properties of the Refractory Silicides Ti₅Si₃ and TiSi₂ and Ti-Si-(Al) Eutectic Alloys // Metallic Materials with High Structural Efficiency. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers. С. 287–308.
41. White J. D. E. et al. Thermal Explosion in Al–Ni System: Influence of Mechanical Activation // J Phys Chem A. 2009. Т. 113, № 48. С. 13541–13547.
42. Cross A. et al. In Situ Preparation of Highly Stable Ni-Based Supported Catalysts by Solution Combustion Synthesis // The Journal of Physical Chemistry C. 2014. Т. 118, № 45. С. 26191–26198.
43. Evdokimenko N. et al. Sponge-like CoNi Catalysts Synthesized by Combustion of Reactive Solutions: Stability and Performance for CO₂ Hydrogenation // Materials. 2022. Т. 15, № 15. С. 5129.
44. Roslyakov S. et al. One-step solution combustion synthesis of nanostructured transition metal antiperovskite nitride and alloy // Nano-Structures & Nano-Objects. 2021. Т. 28. С. 100796.
45. Khort A., Roslyakov S., Loginov P. Solution combustion synthesis of single-phase bimetallic nanomaterials // Nano-Structures & Nano-Objects. 2021. Т. 26. С. 100727.
46. Romanovski V. et al. Bimetallic CuNi Nanoparticle Formation: Solution Combustion Synthesis and Molecular Dynamic Approaches // Inorg Chem. 2024. Т. 63, № 52. С. 24844–24854.

47. Romanovski V. et al. Synthesis and effect of CoCuFeNi high entropy alloy nanoparticles on seed germination, plant growth, and microorganisms inactivation activity // *Environmental Science and Pollution Research*. 2022. T. 30, № 9. C. 23363–23371.
48. Ramdane W. Self-Propagating High-Temperature Synthesis of MgB₂ superconductor: A Review // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2023. T. 32, № 1. C. 41–59.
49. Samy O. et al. A Review on MoS₂ Properties, Synthesis, Sensing Applications and Challenges // *Crystals (Basel)*. 2021. T. 11, № 4. C. 355.
50. Nersisyan H. H. et al. Combustion synthesis of zero-, one-, two- and three-dimensional nanostructures: Current trends and future perspectives // *Prog Energy Combust Sci*. 2017. T. 63. C. 79–118.
51. Aydinyan S. Synthesis of Ti₂AlC MAX phase and Ti₂C MXene by activated combustion // *Ceram Int*. 2024. T. 50, № 7. C. 12263–12269.
52. Shuck C. E. et al. Scalable Synthesis of Ti₃C₂T_x MXene // *MXenes*. New York: Jenny Stanford Publishing, 2023. C. 539–560.
53. Roslyakov S. et al. One-step spray solution combustion synthesis of nanostructured spherical Ca₃Co₄O₉: The fuel effect // *Nano-Structures & Nano-Objects*. 2024. T. 39. C. 101292.
54. Yermekova Z. et al. Microstructure and thermoelectric properties of porous CaMnO₃/CaMn₂O₄ composite prepared by spray solution combustion synthesis // *J Eur Ceram Soc*. 2024. T. 44, № 11. C. 6449–6459.
55. Singh S. P. et al. Thermoelectric properties of non-stoichiometric CaMnO_{3-δ} composites formed by redox-activated exsolution // *J Eur Ceram Soc*. 2020. T. 40, № 4. C. 1344–1351.
56. Kanas N. et al. Tuning the Thermoelectric Performance of CaMnO₃-Based Ceramics by Controlled Exsolution and Microstructuring // *ACS Appl Energy Mater*. 2022. T. 5, № 10. C. 12396–12407.
57. Yao S., Chen D. Combustion synthesis and luminescent properties of a new material Li₂(Ba_{0.99},Eu_{0.01})SiO₄:B³⁺ for ultraviolet light emitting diodes // *Opt Laser Technol*. 2008. T. 40, № 3. C. 466–471.
58. Kwon Y.-S., Gerasimov K. B., Yoon S.-K. Ball temperatures during mechanical alloying in planetary mills // *J Alloys Compd*. 2002. T. 346, № 1–2. C. 276–281.
59. Miki M., Yamasaki T., Ogino Y. Preparation of Nanocrystalline NbN and (Nb, Al)N Powders by Mechanical Alloying under Nitrogen Atmosphere // *Materials Transactions, JIM*. 1992. T. 33, № 9. C. 839–844.
60. Amini R. et al. Microstructural phase evaluation of high-nitrogen Fe–Cr–Mn alloy powders synthesized by the mechanical alloying process // *J Mater Sci*. 2009. T. 44, № 1. C. 136–148.

61. Portnoy V. K., Fadeeva V. I., Zaviyalova I. N. Mechanical alloying of Ni□Nb in different atmospheres // *J Alloys Compd.* 1995. T. 224, № 1. C. 159–161.
62. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling // *Prog Mater Sci.* 2001. T. 46, № 1–2. C. 1–184.
63. Ермилов А. Г., Богатырева Е. В. Предварительная механоактивация. Москва: НИТУ МИСиС, 2012.
64. Bogatyreva E. V. et al. Effect of mechanical activation time on the reactivity of wolframite concentrates // *Inorganic Materials.* 2011. T. 47, № 7. C. 791–797.
65. Al-Aqeeli N. et al. Development of new Al-based nanocomposites by mechanical alloying // *Materials Science and Engineering: A.* 2008. T. 480, № 1–2. C. 392–396.
66. Kaloshkin S. et al. Composed Phases and Microhardness of Aluminium-Rich Aluminium-Iron Alloys Obtained by Rapid Quenching, Mechanical Alloying and High Pressure Torsion Deformation // *Mater Trans.* 2002. T. 43, № 8. C. 2031–2038.
67. Dudina D. V. et al. Phase evolution during early stages of mechanical alloying of Cu–13 wt.% Al powder mixtures in a high-energy ball mill // *J Alloys Compd.* 2015. T. 629. C. 343–350.
68. Shkodich N. F. et al. Bulk Cu–Cr nanocomposites by high-energy ball milling and spark plasma sintering // *J Alloys Compd.* 2014. T. 617. C. 39–46.
69. Zadorozhnyy V. Yu. et al. Mechanical alloying of nanocrystalline intermetallic compound TiFe doped by aluminum and chromium // *J Alloys Compd.* 2014. T. 586. C. S56–S60.
70. Do J.-L., Friščić T. Mechanochemistry: A Force of Synthesis // *ACS Cent Sci.* 2017. T. 3, № 1. C. 13–19.
71. Tsuzuki T. Mechanochemical synthesis of metal oxide nanoparticles // *Commun Chem.* 2021. T. 4, № 1. C. 143.
72. Suryanarayana C. Mechanical alloying: a critical review // *Mater Res Lett.* 2022. T. 10, № 10. C. 619–647.
73. Shkodich N. F. et al. Crystallization of amorphous Cu₅₀Ti₅₀ alloy prepared by high-energy ball milling // *J Alloys Compd.* 2018. T. 741. C. 575–579.
74. Lin C. K., Liu S. W., Lee P. Y. Preparation and thermal stability of Zr-Ti-Al-Ni-Cu amorphous powders by mechanical alloying technique // *Metallurgical and Materials Transactions A.* 2001. T. 32, № 7. C. 1777–1786.
75. Shuck C. E. et al. Solid-flame: Experimental validation // *Combust Flame.* 2016. T. 163. C. 487–493.
76. Lee T. et al. Novel solid-state metal powder surface modification process for additive manufacturing of metal matrix composites and alloys // *Appl Surf Sci.* 2023. T. 615. C. 156364.

77. Rogachev A. S. et al. Experimental investigation of milling regimes in planetary ball mill and their influence on structure and reactivity of gasless powder exothermic mixtures // Powder Technol. 2015. T. 274.
78. Czeppe T., Wierzbinski S. Structure and mechanical properties of NiAl and Ni₃Al-based alloys // Int J Mech Sci. 2000. T. 42, № 8. C. 1499–1518.
79. Wang Z. et al. Synthesis and structural features of Ni–Al nanoparticles by hydrogen plasma–metal reaction // Mater Lett. 2006. T. 60, № 17–18. C. 2227–2231.
80. Jang S.-C. et al. New method for low temperature fabrication of Ni–Al alloy powder for molten carbonate fuel cell applications // Int J Hydrogen Energy. 2014. T. 39, № 23. C. 12259–12265.
81. Morsi K. Review: reaction synthesis processing of Ni–Al intermetallic materials // Materials Science and Engineering: A. 2001. T. 299, № 1–2. C. 1–15.
82. Bochenek K., Basista M. Advances in processing of NiAl intermetallic alloys and composites for high temperature aerospace applications // Progress in Aerospace Sciences. 2015. T. 79. C. 136–146.
83. Shekari M. et al. Induction-activated self-propagating, high-temperature synthesis of nickel aluminide // Advanced Powder Technology. 2017. T. 28, № 11. C. 2974–2979.
84. Mukasyan A. S. et al. Reactive spark plasma sintering of exothermic systems: A critical review // Ceram Int. 2022. T. 48, № 3. C. 2988–2998.
85. Morsi K. Combustion synthesis and the electric field: A review // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2017. T. 26, № 3. C. 199–209.
86. Dudina D. V., Mukherjee A. K. Reactive Spark Plasma Sintering: Successes and Challenges of Nanomaterial Synthesis // J Nanomater. 2013. T. 2013. C. 1–12.
87. Rogachev A. S. et al. Influence of the high energy ball milling on structure and reactivity of the Ni+Al powder mixture // J Alloys Compd. 2013. T. 577. C. 600–605.
88. Abderrazak H., Hadj Hmi E. S. B. Silicon Carbide: Synthesis and Properties // Properties and Applications of Silicon Carbide. InTech, 2011.
89. Vargas-Gonzalez L., Speyer R. F., Campbell J. Flexural Strength, Fracture Toughness, and Hardness of Silicon Carbide and Boron Carbide Armor Ceramics // Int J Appl Ceram Technol. 2010. T. 7, № 5. C. 643–651.
90. Fend T. et al. Experimental investigation of compact silicon carbide heat exchangers for high temperatures // Int J Heat Mass Transf. 2011. T. 54, № 19–20. C. 4175–4181.
91. Eray E. et al. A roadmap for the development and applications of silicon carbide membranes for liquid filtration: Recent advancements, challenges, and perspectives // Chemical Engineering Journal. 2021. T. 414. C. 128826.
92. Langpoklakpam C. et al. Review of Silicon Carbide Processing for Power MOSFET // Crystals (Basel). 2022. T. 12, № 2. C. 245.

93. Khattari Z. Y. Simultaneous Fine-Tuning of Hirshfeld Topological Surfaces, Volumes, and their Voids to Optimize the Radiation Shielding Properties: A Case Study of Silicon Carbide (SiC) // *Silicon*. 2024. T. 16, № 4. C. 1753–1764.
94. Song J. et al. Development of a silicon carbide radiation detection system and experimentation of the system performance // *Applied Radiation and Isotopes*. 2024. T. 214. C. 111555.
95. Jarndal A., Arivazhagan L., Nirmal D. On the performance of GaN-on-Silicon, Silicon-Carbide, and Diamond substrates // *International Journal of RF and Microwave Computer-Aided Engineering*. 2020. T. 30, № 6.
96. Ou H. et al. Novel Photonic Applications of Silicon Carbide // *Materials*. 2023. T. 16, № 3. C. 1014.
97. Sadow S. Silicon Carbide Technology for Advanced Human Healthcare Applications // *Micromachines (Basel)*. 2022. T. 13, № 3. C. 346.
98. Ermer E., Wiersaw P., Ludoslaw S. Influence of sintering activators on structure of silicon carbide // *Solid State Ion*. 2001. T. 141–142. C. 523–528.
99. Volkova G. et al. Structural Evolution of Silicon Carbide Nanopowders during the Sintering Process // *Journal of Ceramics*. 2014. T. 2014. C. 1–5.
100. Bandet J., Despax B., Caumont M. Vibrational and electronic properties of stabilized wurtzite-like silicon // *J Phys D Appl Phys*. 2002. T. 35, № 3. C. 234–239.
101. Reich S., Thomsen C. Raman spectroscopy of graphite // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 2004. T. 362, № 1824. C. 2271–2288.
102. Li B., Yu D., Zhang S.-L. Raman spectral study of silicon nanowires // *Phys Rev B*. 1999. T. 59, № 3. C. 1645–1648.
103. Li J. G., Hausner H. Wetting and adhesion in liquid silicon/ceramic systems // *Mater Lett*. 1992. T. 14, № 5–6. C. 329–332.
104. Manukyan K. V. et al. Microstructure-reactivity relationship of Ti + C reactive nanomaterials // *J Appl Phys*. 2013. T. 113, № 2.
105. Manukyan K. V. et al. Tailored Reactivity of Ni+Al Nanocomposites: Microstructural Correlations // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2012. T. 116, № 39. C. 21027–21038.
106. Ciftja A., Engh T. A., Tangstad M. Wetting Properties of Molten Silicon with Graphite Materials // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2010. T. 41, № 12. C. 3183–3195.
107. Li J.-G., Hausner H. Wetting and infiltration of graphite materials by molten silicon // *Scripta Metallurgica et Materialia*. 1995. T. 32, № 3. C. 377–382.
108. Mukasyan A. S., White J. D. E. Electrically induced liquid infiltration for the synthesis of carbon/carbon–silicon carbide composite // *Ceram Int*. 2009. T. 35, № 8. C. 3291–3299.

109. Gnesin G. G., Raichenko A. I. Kinetics of the liquid-phase reactive sintering of silicon carbide // Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 1973. T. 12, № 5. C. 383–389.
110. Vadchenko S. G. et al. Thermal explosion in various Ni-Al Systems: Effect of mechanical activation // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2013. T. 22, № 1. C. 60–64.
111. Gorovenko V. I., Knyazik V. A., Shteinberg A. S. High-temperature interaction between silicon and carbon // Ceram Int. 1993. T. 19, № 2. C. 129–132.
112. Pampuch R., Białoskórski J., Walasek E. Mechanism of reactions in the Si + C system and the self-propagating high-temperature synthesis of silicon carbide // Ceram Int. 1987. T. 13, № 1. C. 63–68.
113. Moskovskikh D. et al. Extremely hard and tough high entropy nitride ceramics // Sci Rep. 2020. T. 10, № 1. C. 19874.
114. Sedegov A. et al. Synthesis and study of high-entropy ceramics based on the carbides of refractory metals // IOP Conf Ser Mater Sci Eng. 2019. T. 558. C. 012043.
115. Shkodich N. et al. Refractory High-Entropy HfTaTiNbZr-Based Alloys by Combined Use of Ball Milling and Spark Plasma Sintering: Effect of Milling Intensity // Metals (Basel). 2020. T. 10, № 9. C. 1268.
116. Sedegov A. S. et al. Structural features of HfTaTiNbZr high-entropy alloy fabricated by high energy ball milling // Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Universities' Proceedings Non-Ferrous Metallurgy). 2020. № 3. C. 42–50.
117. Moskovskikh D. O. et al. High-entropy (HfTaTiNbZr)C and (HfTaTiNbMo)C carbides fabricated through reactive high-energy ball milling and spark plasma sintering // Ceram Int. Elsevier, 2020. T. 46, № 11. C. 19008–19014.
118. Nisar A. et al. A perspective on challenges and opportunities in developing high entropy-ultra high temperature ceramics // Ceram Int. 2020. T. 46, № 16. C. 25845–25853.
119. Oses C., Toher C., Curtarolo S. High-entropy ceramics // Nat Rev Mater. 2020. T. 5, № 4. C. 295–309.
120. Li R. et al. Synthesis, mechanical properties and thermal conductivity of high-entropy (TiTaNbZrMox)(CN) ceramics // J Eur Ceram Soc. 2023. T. 43, № 16. C. 7273–7281.
121. Yeh C. L., Liu E. W. Combustion synthesis of tantalum carbides TaC and Ta₂C // J Alloys Compd. 2006. T. 415, № 1–2. C. 66–72.
122. Merzhanov A. G. Combustion processes that synthesize materials // J Mater Process Technol. 1996. T. 56, № 1–4. C. 222–241.
123. Lee H., Cho K., Lee J. Synthesis and Temperature Profile Analysis of ZrC by SHS Method // J. Korean Ceram. Soc. The Korean Ceramic Society. 1995. T. 32, № 6. C. 659–668.

124. Yudin S. et al. Mechanism and kinetics of high-temperature oxidation of medium- and high-entropy carbides in air // *Mater Des.* 2023. Т. 231. С. 112048.
125. Шкиро В. М., Нерсисян Г. А., Боровинская И. П. Исследование закономерностей горения смесей тантала с углеродом // *Физика горения и взрыва.* 1978. Т. 4. С. 58–64.
126. Ha H., Hwang G., Han H. Mechanism on the Synthesis of Titanium Carbide by SHS (Self-Propagating High-Temperature Synthesis) Method // *J. Korean Ceram. Soc. The Korean Ceramic Society.* 1994. Т. 31, № 11. С. 1249–1258.
127. Yi H. C., Moore J. J. Self-propagating high-temperature (combustion) synthesis (SHS) of powder-compacted materials // *J Mater Sci.* 1990. Т. 25, № 2. С. 1159–1168.
128. Geguzin Ya. E. *Fizika Spekaniya (Physics of Sintering).* 2nd изд. Moskow: Nauka, 1984. 321 с.
129. German R. M. *Liquid Phase Sintering* // *Liquid Phase Sintering.* 1985.
130. Olevsky E. A., Dudina D. V. *Field-assisted sintering: Science and applications.* Springer International Publishing, 2018. 425 с.
131. Olevsky E. et al. Outside Mainstream Electronic Databases: Review of Studies Conducted in the USSR and Post-Soviet Countries on Electric Current-Assisted Consolidation of Powder Materials // *Materials.* 2013. Т. 6, № 10. С. 4375–4440.
132. Raitchenko A. I. *Fundamentals of powder sintering by electric current passing* // *Metallurgy.* 1987. С. 128.
133. Inoue K. Apparatus for Electrically Sintering Discrete Bodies: пат. 3250892 USA. US, 1962.
134. Inoue K. Electric-discharge sintering: пат. 3241956 USA. US, 1963.
135. Taylor G. F. Apparatus for Making Hard Metal Compositions: пат. 1896854 USA. US, 1933.
136. Cremer G. D. Sintering Together Powders Metals such as Bronze, Brass or Aluminum: пат. 2355954 USA. US, 1944.
137. Weintraub G., Rush H. Patent: пат. 1071488 USA. US, 1913.
138. Davis N.R. Patent: пат. 274283 USA. GB, 1927.
139. Сарафанов С.Г., Ливенцев Н.М. Патент: пат. 24336 USA. СССР , 1930.
140. Sherwood C.F. Patent : пат. 365068 USA. GB, 1931.
141. British Thomson Houston Co. Ltd. Patent : пат. 436430 USA. GB , 1935.
142. Kratky A. Patent : пат. 2089030 USA. US: Kratky A. , US Patent (1937) No. 2089030., 1937.
143. Tokita M. Trends in Advanced SPS Spark Plasma Sintering Systems and Technology. Functionally Gradient Materials and Unique Synthetic Processing Methods from Next Generation of Powder Technology. // *Journal of the Society of Powder Technology, Japan.* 1993. Т. 30, № 11. С. 790–804.
144. Tokita M. Progress of Spark Plasma Sintering (SPS) Method, Systems, Ceramics Applications and Industrialization // *Ceramics.* 2021. Т. 4, № 2. С. 160–198.

145. Tokita M. Method and System for Automatic Electrical Sintering: пат. 6383446 USA. US, 2002.
146. Chuvil'deev V. N. et al. Spark plasma sintering of tungsten carbide nanopowders obtained through DC arc plasma synthesis // *J Alloys Compd.* 2017. T. 708. C. 547–561.
147. Musa C. et al. Spark plasma synthesis and densification of TaB₂ by pulsed electric current sintering // *Mater Lett.* 2011.
148. Licheri R. et al. Spark plasma sintering of UHTC powders obtained by self-propagating high-temperature synthesis // *J Mater Sci.* 2008. T. 43, № 19. C. 6406–6413.
149. Abedi M. et al. Spark Plasma Sintering of Titanium Spherical Particles // *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science.* 2016. T. 47, № 5.
150. Miyasaka Y. et al. Electric Joining Methods and Apparatus and a Joined Unit of Members: пат. 6515250 USA. US, 2003.
151. Khor K. A. et al. Microstructure-property modifications in plasma sprayed 20 wt.% yttria stabilized zirconia electrolyte by spark plasma sintering (SPS) technique // *Materials Science and Engineering: A.* 2004. T. 366, № 1. C. 120–126.
152. Dudina D. V., Bokhonov B. B., Olevsky E. A. Fabrication of porous materials by spark plasma sintering: A review // *Materials.* 2019.
153. Licheri R. et al. Influence of the heating rate on the in situ synthesis and consolidation of ZrB₂ by reactive Spark Plasma Sintering // *J Eur Ceram Soc.* 2015.
154. Global Spark Plasma Sintering Equipment (FAST) Market Size By Based on Product Type (Laboratory Scale Plasma Sintering Equipment, Industrial Scale Plasma Sintering Equipment), By Based on Application (Metals and Alloys, Ceramics), By Based on End-User Industry (Aerospace, Automotive), By Based on Technology (Single-Pulse FAST Systems, Multi-Pulse FAST Systems), By Based on Component (Sintering Chamber, Power Supply Unit), By Geographic Scope And Forecast. 2025.
155. Saunders T., Grasso S., Reece M. J. Ultrafast-Contactless Flash Sintering using Plasma Electrodes // *Sci Rep.* 2016. T. 6, № 1. C. 27222.
156. Grasso S. et al. Flash Spark Plasma Sintering (FSPS) of α and β SiC // *Journal of the American Ceramic Society.* 2016.
157. Guillon O. et al. Field-Assisted Sintering Technology/Spark Plasma Sintering: Mechanisms, Materials, and Technology Developments // *Adv Eng Mater.* 2014. T. 16, № 7. C. 830–849.
158. Firestein K. L. et al. High-strength aluminum-based composites reinforced with BN, AlB₂ and AlN particles fabricated via reactive spark plasma sintering of Al-BN powder mixtures // *Materials Science and Engineering: A.* 2017. T. 681. C. 1–9.
159. Raichenko A. I. et al. Electric discharge sintering of binary powder mixtures // *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics.* 1976. T. 15, № 8. C. 602–606.

160. Omori M. Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS) // *Materials Science and Engineering: A*. 2000. T. 287, № 2. C. 183–188.
161. Nazeer F. et al. Effect of processing routes on mechanical and thermal properties of copper–graphene composites // *Materials Science and Technology*. 2019. T. 35, № 14. C. 1770–1774.
162. Yang J. et al. Joining of 316L stainless steel by using spark plasma sintering method // *Materials & Design (1980-2015)*. 2013. T. 52. C. 179–189.
163. Mu X. N. et al. Interface evolution and superior tensile properties of multi-layer graphene reinforced pure Ti matrix composite // *Mater Des*. 2018. T. 140. C. 431–441.
164. Liu W., Naka M. In situ joining of dissimilar nanocrystalline materials by spark plasma sintering // *Scr Mater*. 2003. T. 48, № 9. C. 1225–1230.
165. Decker S., Krüger L. Mechanical properties of a CrMnNi steel/Mg-PSZ-FGM processed by asymmetric Spark Plasma Sintering // *Mater Des*. 2017. T. 115. C. 8–16.
166. Torosyan K. S. et al. Reactive, nonreactive, and flash spark plasma sintering of Al₂O₃/SiC composites—A comparative study // *Journal of the American Ceramic Society*. 2020. T. 103, № 1.
167. Chen F. et al. In situ reactive spark plasma sintering of WSi₂/MoSi₂ composites // *Ceram Int*. 2016. T. 42, № 9. C. 11165–11169.
168. Qin Y. et al. A high entropy silicide by reactive spark plasma sintering // *Journal of Advanced Ceramics*. 2019. T. 8, № 1. C. 148–152.
169. Abedi M. et al. Reactive spark plasma sintering of NiAl intermetallics: A comparative study // *Intermetallics (Barking)*. 2023. T. 152. C. 107750.
170. Shahedi Asl M. et al. A novel ZrB₂–VB₂–ZrC composite fabricated by reactive spark plasma sintering // *Materials Science and Engineering A*. 2018.
171. Moskovskikh D. O. et al. Bulk boron carbide nanostructured ceramics by reactive spark plasma sintering // *Ceram Int*. 2017. T. 43, № 11.
172. Мержанов А.Г., Барзыкин В.В., Абрамов В.Г. Теория теплового взрыва от Н.Н. Семёнова до наших дней // *Химическая физика*. 1996. Т. 15, № 6. С. 3–44.
173. Rogachev A. S. Combustion for Material Synthesis // *Combustion for Material Synthesis*. 1st изд. Boca Raton: CRC Press, 2014. 1–407 с.
174. Chamberlain A. L., Fahrenholtz W. G., Hilmas G. E. Low-temperature densification of zirconium diboride ceramics by reactive hot pressing // *Journal of the American Ceramic Society*. 2006. T. 89, № 12. C. 3638–3645.
175. Concise Encyclopedia of Self-Propagating High-Temperature Synthesis // *Concise Encyclopedia of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. Elsevier, 2017. 436 с.
176. Mukasyan A. S., Rogachev A. S., Aruna S. T. Combustion synthesis in nanostructured reactive systems // *Advanced Powder Technology*. 2015. T. 26, № 3. C. 954–976.

177. Zou J. et al. Tuning the combustion process during reactive sintering of high-performance ceramics by employing solid solutions as reactants // *J Eur Ceram Soc.* 2021. Т. 41, № 1. С. 101–113.
178. Wang S. et al. Microstructure and mechanical properties of B₄C-TiB₂ composite ceramic fabricated by reactive spark plasma sintering // *Int J Refract Metals Hard Mater.* 2020. Т. 92. С. 105307.
179. Мержанов А. Г., Штейнберг А. С., Гончаров Е. П. Об особенностях высокотемпературного разложения перхлората аммония и гетерогенных систем на его основе // *Физика горения и взрыва.* 1973. Т. 2. С. 185–191.
180. Barzykin V. V. Thermal Regimes of the Exothermic Reactions. Chernogolovka: ISMAN, 2004. С. 234–249.
181. Zeldovich Y. B. et al. Mathematical theory of combustion and explosions // *Math Theory of Combust and Explos.* 1985.
182. Demirskyi D., Agrawal D., Ragulya A. Densification kinetics of powdered copper under single-mode and multimode microwave sintering // *Mater Lett.* 2010. Т. 64, № 13. С. 1433–1436.
183. Kuskov K. v. et al. Comparison of Conventional and Flash Spark Plasma Sintering of Cu–Cr Pseudo-Alloys: Kinetics, Structure, Properties // *Metals (Basel).* 2021. Т. 11, № 1. С. 141.
184. Awotunde M. A. et al. Reactive synthesis of CNTs reinforced nickel aluminide composites by spark plasma sintering // *Materials Science and Engineering: A.* 2020. Т. 796. С. 140070.
185. Licheri R. et al. Bulk monolithic zirconium and tantalum diborides by reactive and non-reactive spark plasma sintering // *J Alloys Compd.* 2016. Т. 663. С. 351–359.
186. Tallarita G. et al. High-entropy transition metal diborides by reactive and non-reactive spark plasma sintering: A comparative investigation // *J Eur Ceram Soc.* 2020. Т. 40, № 4. С. 942–952.
187. Rogachev A. S. et al. Combined Use of SHS and SPS: Important Mechanistic Details // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis.* 2021. Т. 30, № 1. С. 22–29.
188. Мукасян А.С., Шугаев В.А., Кирьяков Н.В. Влияние газообразных флюидных фаз на горение металлов в азоте // *Физика горения и взрыва.* 1993. Т. 1. С. 9–13.
189. Zavjalov A. P. et al. Phase Formation and Densification Peculiarities of Hf–C–N Solid Solution Ceramics during Reactive Spark Plasma Sintering // *Adv Eng Mater.* 2020. Т. 22, № 12.
190. Son H.-W. et al. Thermoelectric properties of MgTi₂O₅/TiN conductive composites prepared via reactive spark plasma sintering for high temperature functional applications // *Scr Mater.* 2020. Т. 178. С. 44–50.
191. Sciti D. et al. Sintering and Densification Mechanisms of Ultra-High Temperature Ceramics // *Ultra-High Temperature Ceramics.* Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc, 2014. С. 112–143.
192. Wei X.-F. et al. Gradient microstructure development and grain growth inhibition in high-entropy carbide ceramics prepared by reactive spark plasma sintering // *J Eur Ceram Soc.* 2020. Т. 40, № 4. С. 935–941.

193. Qin M. et al. Dissolving and stabilizing soft WB₂ and MoB₂ phases into high-entropy borides via boron-metals reactive sintering to attain higher hardness // *J Eur Ceram Soc.* 2020. T. 40, № 12. С. 4348–4353.
194. Novitskii A. et al. Direct synthesis of p-type bulk BiCuSeO oxyselenides by reactive spark plasma sintering and related thermoelectric properties // *Scr Mater.* 2020. T. 187. С. 317–322.
195. van der Rest C. et al. On the reactive sintering of Heusler Fe₂VAl-based thermoelectric compounds // *Intermetallics (Barking).* 2020. T. 125. С. 106890.
196. Upadhyay N. K. et al. Enhanced thermoelectric properties of pristine CrSi₂ synthesized using a facile single-step spark plasma assisted reaction sintering // *Mater Sci Semicond Process.* 2020. T. 109. С. 104917.
197. Novitskii A. et al. Reactive spark plasma sintering and thermoelectric properties of Nd-substituted BiCuSeO oxyselenides // *J Alloys Compd.* 2019. T. 785.
198. Папынов Е. К. и др. Синтез перовскитоподобной керамики SrTiO₃ для иммобилизации радиоактивного стронция по технологии реакционного искрового плазменного спекания // *Журнал неорганической химии.* 2021. Т. 66, № 5. С. 592–600.
199. Zou J., Zhang G.-J., Fu Z.-Y. In-situ ZrB₂- hBN ceramics with high strength and low elasticity // *J Mater Sci Technol.* 2020. T. 48. С. 186–193.
200. Qin M. et al. High-entropy monoborides: Towards superhard materials // *Scr Mater.* 2020. T. 189. С. 101–105.
201. Шапкин Н. П. и др. Реакционное искровое плазменное спекание SiC и SiC-HfB₂ керамики на основе природного возобновляемого сырья // *Журнал неорганической химии.* 2021. Т. 66, № 5. С. 575–584.
202. Никитин П. Ю. и др. Синтез, фазовый состав и свойства керамических материалов AlMgB₁₄, полученных методом искрового плазменного спекания // *Журнал неорганической химии.* 2021. Т. 66, № 8. С. 1150–1155.
203. Dudina D. V. et al. Separating the reaction and spark plasma sintering effects during the formation of TiC–Cu composites from mechanically milled Ti–C–3Cu mixtures // *Ceram Int.* 2021. T. 47, № 9. С. 12494–12504.
204. Dudina D. V. et al. Interaction of a Ti–Cu Alloy with Carbon: Synthesis of Composites and Model Experiments // *Materials.* 2019. T. 12, № 9. С. 1482.
205. Abedi M. et al. An analytical review on Spark Plasma Sintering of metals and alloys: from processing window, phase transformation, and property perspective // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences.* 2022. С. 1–46.
206. Abedi M. et al. A critical review on spark plasma sintering of copper and its alloys // *J Mater Sci.* 2021. T. 56, № 36. С. 19739–19766.

207. Prochazka S., Scanlan R. M. Effect of Boron and Carbon on Sintering of SiC // Journal of the American Ceramic Society. 1975. T. 58, № 1–2. C. 72–72.
208. Bind J. M., Biggers J. V. Hot-Pressing of Silicon Carbide with 1% Boron Carbide Addition // Journal of the American Ceramic Society. 1975. T. 58, № 7–8. C. 304–306.
209. Maity T., Kim Y. High-temperature strength of liquid-phase-sintered silicon carbide ceramics: A review // Int J Appl Ceram Technol. 2022. T. 19, № 1. C. 130–148.
210. Lee S. Low Temperature Pressureless Sintering of SiC Using an Aluminum Borocarbide Additive // Journal of the American Ceramic Society. 2011. T. 94, № 9. C. 2746–2748.
211. Ness E. A., Rafaniello W. Origin of Density Gradients in Sintered β -Silicon Carbide Parts // Journal of the American Ceramic Society. 1994. T. 77, № 11. C. 2879–2884.
212. Kim Y.-W., Lee J.-G. Effect of polycarbosilane addition on mechanical properties of hot-pressed silicon carbide // J Mater Sci. 1992. T. 27, № 17. C. 4746–4750.
213. LANGE F. F., GUPTA T. K. Sintering of SiC with Boron Compounds // Journal of the American Ceramic Society. 1976. T. 59, № 11–12. C. 537–538.
214. Dutta S. Microstructure and Property Characterization of Sintered Si_3N_4 , SiC, and SiAlON // Journal of the American Ceramic Society. 1982. T. 65, № 1.
215. Ghosh A. et al. Elevated-Temperature Fracture Resistance of a Sintered α -Silicon Carbide // Journal of the American Ceramic Society. 1989. T. 72, № 2. C. 242–247.
216. Zhou Y. et al. Tailoring the mechanical properties of silicon carbide ceramics by modification of the intergranular phase chemistry and microstructure // J Eur Ceram Soc. 2002. T. 22, № 14–15. C. 2689–2696.
217. Shimoda K. et al. High-Temperature Mechanical Property Improvements of SiC Ceramics by NITE Process // Mater Trans. 2006. T. 47, № 4. C. 1204–1208.
218. Sciti D., Guicciardi S., Bellosi A. Effect of annealing treatments on microstructure and mechanical properties of liquid-phase-sintered silicon carbide // J Eur Ceram Soc. 2001. T. 21, № 5. C. 621–632.
219. Hotta M., Hojo J. Effect of AlN additive on densification, microstructure and strength of liquid-phase sintered SiC ceramics by spark plasma sintering // Journal of the Ceramic Society of Japan. 2009. T. 117, № 1369. C. 1009–1012.
220. Kim Y., Mitomo M., Nishimura T. High-Temperature Strength of Liquid-Phase-Sintered SiC with AlN and Re_2O_3 (RE = Y, Yb) // Journal of the American Ceramic Society. 2002. T. 85, № 4. C. 1007–1009.
221. Lim K.-Y. et al. High temperature strength of silicon carbide sintered with 1 wt.% aluminum nitride and lutetium oxide // J Eur Ceram Soc. 2013. T. 33, № 2. C. 345–350.

222. Kim Y.-W. et al. Microstructure and high-temperature strength of silicon carbide with 2000 ppm yttria // *J Eur Ceram Soc.* 2017. T. 37, № 15. C. 4449–4455.
223. Seo Y.-K. et al. High-temperature strength of a thermally conductive silicon carbide ceramic sintered with yttria and scandia // *J Eur Ceram Soc.* 2016. T. 36, № 15. C. 3755–3760.
224. Yeom J.-A. et al. Microstructure and properties of porous SiC ceramics with AlN–RE₂O₃ (RE = Sc, Y, Lu) additives // *J Eur Ceram Soc.* 2022. T. 42, № 11. C. 4446–4455.
225. Lee J.-H., Kim D.-Y., Kim Y.-W. Grain boundary crystallization during furnace cooling of α -SiC sintered with Y₂O₃–Al₂O₃–CaO // *J Eur Ceram Soc.* 2006. T. 26, № 7. C. 1267–1272.
226. Kim Y.-H. et al. Mechanical and thermal properties of silicon carbide ceramics with yttria–scandia–magnesia // *J Eur Ceram Soc.* 2019. T. 39, № 2–3. C. 144–149.
227. Xu T. et al. High-temperature flexural strength of SiC ceramics prepared by additive manufacturing // *Int J Appl Ceram Technol.* 2020. T. 17, № 2. C. 438–448.
228. Biswas K. et al. Comparative bending creep behaviour of silicon carbide sintered with oxynitride additives // *Scr Mater.* 2005. T. 53, № 5. C. 591–596.
229. KIM Y. et al. High-temperature strength of silicon carbide ceramics sintered with rare-earth oxide and aluminum nitride // *Acta Mater.* 2007. T. 55, № 2. C. 727–736.
230. Kim Y. W., Lee J. H., Kim D. Y. Effect of Sintering Additive Composition on Grain Boundary Structure in Liquid-Phase-Sintered Silicon Carbide // *Materials Science Forum.* 2007. T. 558–559. C. 897–902.
231. Lee S.-H. et al. Mechanical properties of hot-forged silicon carbide ceramics // *Scr Mater.* 2005. T. 52, № 2. C. 153–156.
232. Dutta S. Strength Distribution in Commercial Silicon Carbide Materials // *Journal of the American Ceramic Society.* 1988. T. 71, № 11.
233. Dutta S. Microstructure and Property Characterization of Sintered Si₃N₄, SiC, and SiAlON // *Journal of the American Ceramic Society.* 1982. T. 65, № 1.
234. Shinoda Y., Nagano T., Wakai F. Fabrication of Nanograined Silicon Carbide by Ultrahigh-Pressure Hot Isostatic Pressing // *Journal of the American Ceramic Society.* 1999. T. 82, № 3. C. 771–773.
235. Mitomo M., Kim Y.-W., Hirotsuru H. Fabrication of silicon carbide nanoceramics // *J Mater Res.* 1996. T. 11, № 7. C. 1601–1604.
236. Vaßen R. et al. Densification of ultrafine SiC powders // *J Mater Sci.* 1996. T. 31, № 14. C. 3623–3637.
237. Shinoda Y. et al. Superplasticity of Silicon Carbide // *Journal of the American Ceramic Society.* 1999. T. 82, № 10. C. 2916–2918.

238. Stobierski L., Gubernat A. Sintering of silicon carbide I. Effect of carbon // *Ceram Int.* 2003. T. 29, № 3. C. 287–292.
239. Stobierski L., Gubernat A. Sintering of silicon carbide II. Effect of boron // *Ceramic International.* 2003. T. 29, № 4. C. 355–361.
240. Borsa C. E., Ferreira H. S., Kiminami R. H. G. A. Liquid phase sintering of Al₂O₃/SiC nanocomposites // *J Eur Ceram Soc.* 1999. T. 19, № 5. C. 615–621.
241. Šajgalík P. et al. SiC/Si₃N₄ nano/micro-composite — processing, RT and HT mechanical properties // *J Eur Ceram Soc.* 2000. T. 20, № 4. C. 453–462.
242. Wu J. M., Li Z. Z. Nanostructured composite obtained by mechanically driven reduction reaction of CuO and Al powder mixture // *J Alloys Compd.* 2000. T. 299, № 1–2. C. 9–16.
243. Cheong D.-S., Hwang K.-T., Kim C.-S. Fabrication, mechanical properties and microstructure analysis of Si₃N₄/SiC nanocomposite // *Compos Part A Appl Sci Manuf.* 1999. T. 30, № 4. C. 425–427.
244. Gao L. et al. SiC-ZrO₂(3Y)-Al₂O₃ nanocomposites superfast densified by spark plasma sintering // *Nanostructured Materials.* 1999. T. 11, № 1. C. 43–49.
245. Gao L. et al. Mechanical Properties and Microstructure of Nano-SiC–Al₂O₃ Composites Densified by Spark Plasma Sintering // *J Eur Ceram Soc.* 1999. T. 19, № 5. C. 609–613.
246. Schwarz R. B. et al. Synthesis of molybdenum disilicide by mechanical alloying // *Materials Science and Engineering: A.* 1992. T. 155, № 1–2. C. 75–83.
247. Yamamoto T., Kitaura H., Kodera Y. Consolidation of Nanostructured β -SiC by Spark Plasma Sintering // *J. Am. Ceram. Soc.* 2004. T. 87, № 8. C. 1436–1441.
248. Gephart S., Singh J., Kulkarni A. Field assisted sintering of SiC using extreme heating rates // *J Mater Sci.* 2011. T. 46, № 10. C. 3659–3663.
249. Zhou Y. et al. Very Rapid Densification of Nanometer Silicon Carbide Powder by Pulse Electric Current Sintering // *Journal of the American Ceramic Society.* 2000. T. 83, № 3. C. 654–656.
250. Tanaka H., Zhou Y. Low temperature sintering and elongated grain growth of 6H-SiC powder with AlB₂ and C additives // *J Mater Res.* 1999. T. 14, № 2. C. 518–522.
251. Zhou Y. et al. Silicon carbide ceramics prepared by pulse electric current sintering of β -SiC and α -SiC powders with oxide and nonoxide additives // *J Mater Res.* 1999. T. 14, № 8. C. 3363–3369.
252. Lee S. Low Temperature Pressureless Sintering of SiC Using an Aluminum Borocarbide Additive // *Journal of the American Ceramic Society.* 2011. T. 94, № 9. C. 2746–2748.
253. Risbud S. H. et al. Retention of nanostructure in aluminum oxide by very rapid sintering at 1150 °C // *J Mater Res.* 1995. T. 10, № 2. C. 237–239.
254. Nishimura T. et al. Fabrication of silicon nitride nano-ceramics by spark plasma sintering // *J Mater Sci Lett.* 1995. T. 14, № 15. C. 1046–1047.

255. Yoshimura M. et al. Rapid Rate Sintering of Nano-grained ZrO₂-based Composites Using Pulse Electric Current Sintering Method // J Mater Sci Lett. 1998. T. 17, № 16. C. 1389–1391.
256. Moskovskikh D. O. et al. Spark plasma sintering of SiC powders produced by different combustion synthesis routes // J Eur Ceram Soc. 2015. T. 35, № 2.
257. Zhou Y. et al. Densification and grain growth in pulse electric current sintering of alumina // J Eur Ceram Soc. 2004. T. 24, № 12. C. 3465–3470.
258. Evans A. G., Charles E. A. Fracture toughness determinations by indentation // J. Am. Ceram. Soc. 1976. T. 59, № 7–8. C. 371–372.
259. Niihara K., Morena R., Hasselman D. P. H. Evaluation of KIC of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios // J. Mater. Sci. Lett. 1982. T. 1. C. 13–16.
260. Shetty D. K. et al. Indentation fracture of WC-Co cermets // J. Mater. Sci. 1985. T. 20. C. 1873–1882.
261. Anstis G. R. et al. A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements // J. Am. Ceram. Soc. 1981. T. 64. C. 533–538.
262. Laugier M. T. The elastic/plastic indentation of ceramics // J. Mater. Sci. Lett. 1985. T. 4. C. 1539–1541.
263. Tib H., Sintering S. R. Homogeneous TiB₂ Ceramics Achieved by Electric Current-Assisted Self-Propagating Reaction Sintering. 2007. T. 3306, № 22966. C. 3303–3306.
264. Kuzenkova M. A. et al. The structure and properties of sintered boron carbide // Journal of the Less Common Metals. 1979. T. 67, № 1. C. 217–223.
265. Thevenot F. Boron Carbide A Comprehensive Review // J Eur Ceram Soc. 1990. T. 6. C. 205–225.
266. Domnich V. et al. Boron carbide: Structure, properties, and stability under stress // Journal of the American Ceramic Society. 2011. T. 94, № 11. C. 3605–3628.
267. Suri A. K. et al. Synthesis and consolidation of boron carbide: a review // International Materials Reviews. 2010. T. 55, № 1. 4–40 c.
268. Angers R., Beauvy M. Hot-pressing of boron carbide // Ceram Int. 1984. T. 10, № 2. C. 49–55.
269. Dole S. L., Prochazka S., Doremus R. H. Microstructural coarsening during sintering of boron carbide // Journal of the American Ceramic Society. 1989. T. 72, № 6. C. 958–966.
270. Greenwood N. N., Earnshaw A. Chemistry of the Elements // Order A Journal On The Theory Of Ordered Sets And Its Applications. 1997. 1–4 c.
271. Alan W. Weimer. Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing. 1997. C. 115–117.
272. Deng F., Xie H. Y., Wang L. Synthesis of submicron B₄C by mechanochemical method // Mater Lett. 2006. T. 60, № 13–14. C. 1771–1773.

273. Nikzad L. et al. Effect of milling on the combustion synthesis of ternary system B₂O₃, Mg and C // *Micro Nano Lett.* 2012. T. 7, № 4. C. 366–369.
274. Ponomarev V. I. et al. Ordering of Carbon Atoms in Boron Carbide Structure // *Crystallography Reports.* 2013. T. 58, № 3. C. 422–426.
275. Kovalev I. D. et al. SHS-produced boron carbide: Some special features of crystal structure // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis.* 2012. T. 21, № 2. C. 134–138.
276. Alkan M. et al. Effect of initial composition on boron carbide production by SHS process followed by acid leaching // *Solid State Sciences.* 2012. T. 14, № 11–12. C. 1688–1691.
277. Roghani H. et al. Phase and morphology studies of B₄C-SiC nanocomposite powder synthesized by MASHS method in B₂O₃, Mg, C and Si system // *Advanced Powder Technology.* Elsevier, 2015. T. 26, № 4. C. 1116–1122.
278. Shi H. et al. Effects of reactants proportions on features of in-situ magnesiothermic self-propagating high temperature synthesized boron carbide powder // *Ceram Int.* 2022. T. 48, № 22. C. 33400–33411.
279. Coban O. et al. Combustion Synthesis of B₄C–TiB₂ Nanocomposite Powder: Effect of Mg Particle Size on SHS and Optimization of Acid Leaching Process // *Journal of Superhard Materials.* 2023. T. 45, № 1. C. 20–30.
280. Yaghoubi M., Torabi O. Effect of the magnesium content on the mechanochemical behavior in ternary system Mg–B₂O₃–C // *Int J Refract Metals Hard Mater.* 2014. T. 43. C. 132–140.
281. Orrù R. et al. Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering // *Materials Science and Engineering R: Reports.* 2009. T. 63, № 4–6. C. 127–287.
282. Patterson A. L. The scherrer formula for X-ray particle size determination // *Physical Review.* 1939. T. 56, № 10. C. 978–982.
283. Zhang S. et al. Synthesis and characterization of B₁₃C₂ boron carbide ceramic by pulsed electric current sintering // *Ceram Int.* 2012. T. 38, № 2. C. 895–900.
284. Sairam K. et al. Influence of spark plasma sintering parameters on densification and mechanical properties of boron carbide // *Int J Refract Metals Hard Mater.* 2014. T. 42. C. 185–192.
285. Moshtaghioun B. M. et al. Effect of spark plasma sintering parameters on microstructure and room-temperature hardness and toughness of fine-grained boron carbide (B₄C) // *J Eur Ceram Soc.* 2013. T. 33, № 2. C. 361–369.
286. She J. H., Ueno K. Effect of additive content on liquid-phase sintering on silicon carbide ceramics // *Mater Res Bull.* 1999. T. 34, № 10–11. C. 1629–1636.
287. Chen J. et al. The effect of carbon on surface quality of solid-state-sintered silicon carbide as optical materials // *Mater Charact.* 2014. T. 89. C. 7–12.

288. Sciti D., Bellosi A. Effects of additives on densification, microstructure and properties of liquid-phase sintered silicon carbide // *J Mater Sci*. 2000. T. 35, № 15. C. 3849–3855.
289. Sánchez-González E. et al. Effect of microstructure on the mechanical properties of liquid-phase-sintered silicon carbide at pre-creep temperatures // *J Eur Ceram Soc*. 2011. T. 31, № 6. C. 1131–1139.
290. Paik U. et al. Effect of particle dispersion on microstructure and strength of reaction-bonded silicon carbide // *Materials Science and Engineering: A*. 2002. T. 334, № 1–2. C. 267–274.
291. Zhang Y. et al. Large-scale fabrication of lightweight Si/SiC ceramic composite optical mirror // *Mater Lett*. 2004. T. 58, № 7–8. C. 1204–1208.
292. Suyama S., Kameda T., Itoh Y. Development of high-strength reaction-sintered silicon carbide // *Diam Relat Mater*. 2003. T. 12, № 3–7. C. 1201–1204.
293. Jung Y.-I. et al. Effect of $\text{TiSi}_2/\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ matrix phases in a reaction-bonded SiC on mechanical and high-temperature oxidation properties // *J Eur Ceram Soc*. 2016. T. 36, № 6. C. 1343–1348.
294. Aroati S. et al. Preparation of reaction bonded silicon carbide (RBSC) using boron carbide as an alternative source of carbon // *J Eur Ceram Soc*. 2011. T. 31, № 5. C. 841–845.
295. Zavjalov A., Shapkin N. P., Papynov E. K. Spark Plasma Sintering of SiC Ceramics Based on Natural Renewable Raw Materials // *Materials Science Forum*. 2020. T. 992. C. 759–763.
296. Yu Y.-T. et al. Sintering Behavior of Spark Plasma Sintered SiC with Si-SiC Composite Nanoparticles Prepared by Thermal DC Plasma Process // *Nanoscale Res Lett*. 2017. T. 12, № 1. C. 606.
297. Unlu M. D. et al. The Spark Plasma Sintering of Silicon Carbide Ceramics Using Alumina // *Acta Phys Pol A*. 2014. T. 125, № 2. C. 257–259.
298. Maître A. et al. Role of boron on the Spark Plasma Sintering of an α -SiC powder // *J Eur Ceram Soc*. 2008. T. 28, № 9. C. 1881–1890.
299. Gonzalez-Julian J. et al. Novel Cr_2AlC MAX-phase/SiC fiber composites: Synthesis, processing and tribological response // *J Eur Ceram Soc*. 2017. T. 37, № 2. C. 467–475.
300. Dmitruk A. et al. Development of Pore-Free Ti-Si-C MAX/Al-Si Composite Materials Manufactured by Squeeze Casting Infiltration // *J Mater Eng Perform*. 2019. T. 28, № 10. C. 6248–6257.
301. Dash A. et al. Short SiC fiber/ Ti_3SiC_2 MAX phase composites: Fabrication and creep evaluation // *Journal of the American Ceramic Society*. 2020. T. 103, № 12. C. 7072–7081.
302. Tabares E., Jiménez-Morales A., Tsipas S. A. Study of the synthesis of MAX phase Ti_3SiC_2 powders by pressureless sintering // *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 2021. T. 60, № 1. C. 41–52.
303. Perevislov S. N., Sokolova T. V., Stolyarova V. L. The Ti_3SiC_2 max phases as promising materials for high temperature applications: Formation under various synthesis conditions // *Mater Chem Phys*. 2021. T. 267. C. 124625.

304. Podbolotov K. et al. Low-temperature reactive spark plasma sintering of dense SiC-Ti₃SiC₂ ceramics // J Eur Ceram Soc. 2023. T. 43, № 4. C. 1343–1351.
305. Zeng J., Ren S., Lu J. Phase Evolution of Ti₃SiC₂ Annealing in Vacuum at Elevated Temperatures // Int J Appl Ceram Technol. 2013. T. 10, № 3. C. 527–539.
306. Bentzel G. W. et al. On the interactions of Ti₂AlC, Ti₃AlC₂, Ti₃SiC₂ and Cr₂AlC with silicon carbide and pyrolytic carbon at 1300 °C // J Eur Ceram Soc. 2015. T. 35, № 15. C. 4107–4114.
307. Li S.-B. et al. In situ synthesis of Ti₃SiC₂/SiC composite by displacement reaction of Si and TiC // Materials Science and Engineering: A. 2004. T. 381, № 1–2. C. 51–56.
308. Racault C., Langlais F., Naslain R. Solid-state synthesis and characterization of the ternary phase Ti₃SiC₂ // J Mater Sci. 1994. T. 29, № 13. C. 3384–3392.
309. Xiao H., Gao P., Guo W. Progress and applications of recrystallized sic and its composites // Chinese Science Bulletin. 2015. T. 60, № 3. C. 267–275.
310. Kriegesmann J. Processing Phenomena for Recrystallized Silicon Carbide // Grain Boundary Controlled Properties of Fine Ceramics. Dordrecht: Springer Netherlands, 1992. C. 176–188.
311. Kim T., Yamazaki Y., Hirano T. Magneto-optical properties of Bi-YIG nanoparticle with polymethacrylate matrix materials // physica status solidi (b). 2004. T. 241, № 7. C. 1601–1604.
312. Huang Q.-W., Zhu L.-H. High-temperature strength and toughness behaviors for reaction-bonded SiC ceramics below 1400 °C // Mater Lett. 2005. T. 59, № 14–15. C. 1732–1735.
313. Wang Y., Tan S., Jiang D. The fabrication of reaction-formed silicon carbide with controlled microstructure by infiltrating a pure carbon preform with molten Si // Ceram Int. 2004. T. 30, № 3. C. 435–439.
314. Scafè E. et al. Mechanical behaviour of silicon-silicon carbide composites // J Eur Ceram Soc. 1996. T. 16, № 7. C. 703–712.
315. Sangsuwan P. et al. Reaction-Bonded Silicon Carbide by Reactive Infiltration // Ind Eng Chem Res. 2001. T. 40, № 23. C. 5191–5198.
316. Biswas K. Solid State Sintering of SiC-Ceramics // Materials Science Forum. 2009. T. 624. C. 71–89.
317. Malik R., Kim Y.-H., Kim Y.-W. Effect of additive content on the mechanical and thermal properties of pressureless liquid-phase sintered SiC // Journal of Asian Ceramic Societies. 2020. T. 8, № 2. C. 448–459.
318. Jensen R. P. et al. High-temperature properties of liquid-phase-sintered α -SiC // Materials Science and Engineering: A. 2000. T. 282, № 1–2. C. 109–114.
319. Liang H. et al. Low temperature pressureless sintering of α -SiC with Al₂O₃ and CeO₂ as additives // J Eur Ceram Soc. 2014. T. 34, № 3. C. 831–835.

320. Šajgalík P. et al. Additive-free hot-pressed silicon carbide ceramics—A material with exceptional mechanical properties // *J Eur Ceram Soc.* 2016. T. 36, № 6. C. 1333–1341.
321. Hayun S. et al. Microstructure and mechanical properties of silicon carbide processed by Spark Plasma Sintering (SPS) // *Ceram Int.* 2012. T. 38, № 8. C. 6335–6340.
322. Gorban' B. F. et al. Microindentation and Macroindentation of Titanium Silicon Carbide Ti_3SiC_2 // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics.* 2005. T. 44, № 3–4. C. 181–190.
323. Barsoum M., El-Raghy T. A progress report on Ti_3SiC_2 , Ti_3GeC_2 , and the H-phases, M_2BX // *Journal of materials synthesis and processing.* 1997. T. 5, № 3. C. 197–216.
324. CRC Materials Science and Engineering Handbook / под ред. Shackelford J. F., Alexander W. CRC Press, 2000.
325. Kondo T. et al. Effect of pulsed DC current on atomic diffusion of Nb–C diffusion couple // *J Mater Sci.* 2008. T. 43, № 19. C. 6400–6405.
326. Li R. et al. Enhanced atomic diffusion of Fe–Al diffusion couple during spark plasma sintering // *Scr Mater.* 2016. T. 110. C. 105–108.
327. Zhou M., Rodrigo D., Cheng Y.-B. Effects of the electric current on conductive $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ composites in spark plasma sintering // *J Alloys Compd.* 2013. T. 547. C. 51–58.
328. Ceja-Cárdenas L. et al. Spark plasma sintering of $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ceramics with Al_2O_3 and Y_2O_3 as additives and its morphology transformation // *J Alloys Compd.* 2010. T. 501, № 2. C. 345–351.
329. Roebben G. et al. Assessment of the high temperature elastic and damping properties of silicon nitrides and carbides with the impulse excitation technique // *J Eur Ceram Soc.* 2002. T. 22, № 14–15. C. 2501–2509.
330. Duan R. G. et al. Stability of intergranular phases in hot-pressed Si_3N_4 studied with mechanical spectroscopy and in-situ high-temperature XRD // *J Eur Ceram Soc.* 2002. T. 22, № 11. C. 1897–1904.
331. Hou D. et al. Effect of $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ Additives on the Microstructure and Electrical Properties Evolution of Si_3N_4 Ceramics // *Applied Sciences.* 2024. T. 14, № 3. C. 1125.
332. Andreev P. et al. Spark Plasma Sintering of Si_3N_4 Ceramics with $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (3%–10% wt.) as Sintering Additive // *Coatings.* 2023. T. 13, № 2. C. 240.
333. Kim W. J. et al. Percolation study on electrical resistivity of $\text{SiC}/\text{Si}_3\text{N}_4$ composites with segregated distribution // *J Appl Phys.* 1998. T. 83, № 5. C. 2593–2598.
334. Fahrenholtz W. G., Hilmas G. E. Ultra-high temperature ceramics: Materials for extreme environments // *Scr Mater.* 2017. T. 129. C. 94–99.
335. Pierson H. O. Handbook of refractory carbides and nitrides: properties, characteristics, processing, and applications // *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides.* 1996.

336. Wen Q. et al. Microwave Absorption of SiC/HfC_xN_{1-x}/C Ceramic Nanocomposites with HfC_xN_{1-x}-Carbon Core-Shell Particles // Journal of the American Ceramic Society. John Wiley & Sons, Ltd, 2016. T. 99, № 8. C. 2655–2663.
337. Dippo O. F. et al. Bulk high-entropy nitrides and carbonitrides // Sci Rep. 2020. T. 10, № 1. C. 21288.
338. Shimada S., Nakajima K., Inagaki M. Oxidation of Single Crystals of Hafnium Carbide in a Temperature Range of 600° to 900°3C // Journal of the American Ceramic Society. John Wiley & Sons, Ltd, 1997. T. 80, № 7. C. 1749–1756.
339. Shimada S., Inagaki M., Matsui K. Oxidation Kinetics of Hafnium Carbide in the Temperature Range of 480° to 600°C // Journal of the American Ceramic Society. John Wiley & Sons, Ltd, 1992. T. 75, № 10. C. 2671–2678.
340. Fahrenholtz W. G. et al. Ultra-High Temperature Ceramics: Materials for Extreme Environment Applications // Ultra-High Temperature Ceramics: Materials for Extreme Environment Applications. 2014.
341. Binner J. et al. Selection, processing, properties and applications of ultra-high temperature ceramic matrix composites, UHTCMCs – a review // International Materials Reviews. Taylor & Francis, 2020. T. 65, № 7. C. 389–444.
342. Luan X. et al. Laser ablation behavior of Cf/SiHfBCN ceramic matrix composites // J Eur Ceram Soc. 2016. T. 36, № 15. C. 3761–3768.
343. Yuan J. et al. High-temperature oxidation behavior of polymer-derived SiHfBCN ceramic nanocomposites // J Eur Ceram Soc. 2016. T. 36, № 12. C. 3021–3028.
344. Yu Z. et al. Single-source-precursor synthesis, microstructure and high temperature behavior of TiC-TiB₂-SiC ceramic nanocomposites // Ceram Int. 2017. T. 43, № 8. C. 5949–5956.
345. Chen S. et al. Fabrication and characterization of precursor-derived non-oxide ZrC-SiC multiphase ultrahigh temperature ceramics // J Eur Ceram Soc. 2016. T. 36, № 16. C. 3843–3850.
346. Wei Y. et al. Oxidation mechanism and kinetics of SiBCN/HfC ceramic composites at high temperatures // Journal of Materials Research and Technology. 2020. T. 9, № 2. C. 2289–2298.
347. Ionescu E. et al. Polymer-Derived Silicon Oxycarbide/Hafnia Ceramic Nanocomposites. Part II: Stability Toward Decomposition and Microstructure Evolution at T>>1000°C // Journal of the American Ceramic Society. John Wiley & Sons, Ltd, 2010. T. 93, № 6. C. 1783–1789.
348. Yang Y. et al. Ablation resistance of HfC-SiC coating prepared by supersonic atmospheric plasma spraying for SiC-coated C/C composites // Ceram Int. 2016. T. 42, № 4. C. 4768–4774.
349. Zhang J. et al. Effect of HfC-SiC transition layer on the ablation resistance of SiC/HfC-SiC/HfC multi-layer coating for C/C composites // Vacuum. 2019. T. 169. C. 108886.

350. Liu J.-X., Huang X., Zhang G.-J. Pressureless Sintering of Hafnium Carbide–Silicon Carbide Ceramics // *Journal of the American Ceramic Society*. John Wiley & Sons, Ltd, 2013. T. 96, № 6. C. 1751–1756.
351. Basu B. et al. Dynamic compression behavior of reactive spark plasma sintered ultrafine grained (Hf, Zr)B₂–SiC composites // *Ceram Int*. 2015. T. 41, № 7. C. 8468–8474.
352. Monteverde F., Melandri C., Guicciardi S. Microstructure and mechanical properties of an HfB₂+30vol.% SiC composite consolidated by spark plasma sintering // *Mater Chem Phys*. 2006. T. 100, № 2. C. 513–519.
353. Kim K.-S. et al. Ablation characteristics of rocket nozzle using HfC–SiC refractory ceramic composite // *Acta Astronaut*. 2020. T. 173. C. 31–44.
354. Sheindlin M. et al. Recent advances in the study of high-temperature behaviour of non-stoichiometric TaC_x, HfC_x and ZrC_x carbides in the domain of their congruent melting point // *Advances in Applied Ceramics*. 2018. T. 117, № sup1. C. s48–s55.
355. Andrievskii R. A. et al. Melting Point in Systems: ZrC–HfC, TaC–ZrC, TaC–HfC // *Poroshkovaya Metall*. 1967. T. 49, № 1. C. 85–88.
356. Savvatimskiy A. I., Onufriev S. V., Muboyadzhyan S. A. Thermophysical properties of the most refractory carbide Ta_{0.8}Hf_{0.2}C under high temperatures (2000–5000 K) // *J Eur Ceram Soc*. 2019.
357. Vinci A. et al. Influence of fibre content on the strength of carbon fibre reinforced HfC/SiC composites up to 2100 °C // *J Eur Ceram Soc*. 2019. T. 39, № 13. C. 3594–3603.
358. Glechner T. et al. Correlation between fracture characteristics and valence electron concentration of sputtered Hf–C–N based thin films // *Surf Coat Technol*. 2020. T. 399. C. 126212.
359. Hong Q.-J., van de Walle A. Prediction of the material with highest known melting point from ab initio molecular dynamics calculations // *Phys Rev B*. 2015. T. 92, № 2. C. 020104.
360. Buinevich V. S. et al. Fabrication of ultra-high-temperature nonstoichiometric hafnium carbonitride via combustion synthesis and spark plasma sintering // *Ceram Int*. 2020. T. 46, № 10. C. 16068–16073.
361. Suvorova (Buinevich) V. S. et al. Fabrication and oxidation resistance of the hafnium carbonitride – Silicon carbide composites // *Ceram Int*. 2022. T. 48, № 16. C. 23870–23877.
362. Sun S.-K. et al. Reactive spark plasma sintering of ZrC and HfC ceramics with fine microstructures // *Scr Mater*. 2013. T. 69, № 2. C. 139–142.
363. Feng L., Lee S.-H., Kim H.-N. Effects of high-energy ball milling and reactive spark plasma sintering on the densification of HfC–SiC composites // *J Eur Ceram Soc*. 2017. T. 37, № 5. C. 1891–1898.
364. Liu C. et al. Sintering and densification mechanisms of tantalum carbide ceramics // *J Eur Ceram Soc*. 2021. T. 41, № 15. C. 7469–7477.

365. Feng L., Lee S.-H., Yin J. Low-Temperature Sintering of HfC/SiC Nanocomposites Using HfSi₂-C Additives // Journal of the American Ceramic Society. John Wiley & Sons, Ltd, 2016. T. 99, № 8. C. 2632–2638.
366. Feng L., Lee S.-H., Kim H.-N. Effects of high-energy ball milling and reactive spark plasma sintering on the densification of HfC-SiC composites // J Eur Ceram Soc. 2017. T. 37, № 5. C. 1891–1898.
367. Pierson H. O. Handbook of refractory carbides and nitrides: properties, characteristics, processing, and applications // Handbook of Refractory Carbides and Nitrides. 1996.
368. Akrami S. et al. High-entropy ceramics: Review of principles, production and applications // Materials Science and Engineering: R: Reports. 2021. T. 146. C. 100644.
369. Zhang Y. et al. Solid-Solution Phase Formation Rules for Multi-component Alloys // Adv Eng Mater. 2008. T. 10, № 6. C. 534–538.
370. Pauling L. Atomic Radii and Interatomic Distances in Metals // J Am Chem Soc. 1947. T. 69, № 3. C. 542–553.
371. Zhao S. Lattice distortion in high-entropy carbide ceramics from first-principles calculations // Journal of the American Ceramic Society. 2021. T. 104, № 4. C. 1874–1886.
372. Wang Z. et al. High-entropy carbide ceramics: a perspective review // Tungsten. 2021. T. 3, № 2. C. 131–142.
373. Feng L. et al. Strength of single-phase high-entropy carbide ceramics up to 2300°C // Journal of the American Ceramic Society. John Wiley & Sons, Ltd, 2021. T. 104, № 1. C. 419–427.
374. Tan Y. et al. Compositional effect on mechanical properties of transition-metal carbide solid solutions // Ceram Int. 2021. T. 47, № 12. C. 16882–16890.
375. Wang Y. et al. Enhanced Hardness in High-Entropy Carbides through Atomic Randomness // Adv Theory Simul. 2020. T. 3, № 9. C. 2000111.
376. Harrington T. J. et al. Phase stability and mechanical properties of novel high entropy transition metal carbides // Acta Mater. 2019. T. 166. C. 271–280.
377. Feng L. et al. Synthesis of single-phase high-entropy carbide powders // Scr Mater. Pergamon, 2019. T. 162. C. 90–93.
378. Wang K. et al. Microstructure and mechanical properties of (TiZrNbTaMo)C high-entropy ceramic // J Mater Sci Technol. 2020. T. 39. C. 99–105.
379. Sedegov A. S. et al. Study of phase formation and properties of high-entropy carbide HfTaTiNbZrC₅ obtained by selfpropagating high-temperature synthesis // IOP Conf Ser Mater Sci Eng. 2021. T. 1014, № 1. C. 012049.

380. Chicardi E. et al. Synthesis of all equiatomic five-transition metals High Entropy Carbides of the IVB (Ti, Zr, Hf) and VB (V, Nb, Ta) groups by a low temperature route // *Ceram Int.* 2020. T. 46, № 13. C. 21421–21430.
381. Chicardi E., García-Garrido C., Gotor F. J. Low temperature synthesis of an equiatomic (TiZrHfVNb)₅C high entropy carbide by a mechanically-induced carbon diffusion route // *Ceram Int.* 2019. T. 45, № 17. C. 21858–21863.
382. Liu D. et al. Reaction synthesis and characterization of a new class high entropy carbide (NbTaMoW)₅C // *Materials Science and Engineering: A.* 2021. T. 804. C. 140520.
383. Liu D. et al. Phase evolution and properties of (VNbTaMoW)₅C high entropy carbide prepared by reaction synthesis // *J Eur Ceram Soc.* 2020. T. 40, № 8. C. 2746–2751.
384. Castle E. et al. Processing and Properties of High-Entropy Ultra-High Temperature Carbides // *Sci Rep.* 2018. T. 8, № 1. C. 8609.
385. Kavak S. et al. Synthesis and characterization of (HfMoTiWZr)₅C high entropy carbide ceramics // *Ceram Int.* 2022. T. 48, № 6. C. 7695–7705.
386. Wei X.-F. et al. High entropy carbide ceramics from different starting materials // *J Eur Ceram Soc.* 2019. T. 39, № 10. C. 2989–2994.
387. Sun K. et al. Densification and joining of a (HfTaZrNbTi)₅C high-entropy ceramic by hot pressing // *J Eur Ceram Soc.* 2021. T. 41, № 6. C. 3196–3206.
388. Mao H.-R. et al. Ultrafast high-temperature synthesis and densification of high-entropy carbides // *J Eur Ceram Soc.* 2022. T. 42, № 10. C. 4053–4065.
389. Zhou J. et al. High-entropy carbide: A novel class of multicomponent ceramics // *Ceram Int.* 2018. T. 44, № 17. C. 22014–22018.
390. Wen T. et al. Thermophysical and mechanical properties of novel high-entropy metal nitride-carbides // *Journal of the American Ceramic Society.* 2020. T. 103, № 11.
391. Tallarita G. et al. Novel processing route for the fabrication of bulk high-entropy metal diborides // *Scr Mater.* 2019. T. 158. C. 100–104.
392. Guo H. et al. Annealing of a (Hf_{0.2}Ta_{0.2}Ti_{0.2}Nb_{0.2}Zr_{0.2})₅C high-entropy ceramic up to 2100 °C: In-situ removal of oxide impurities and microstructural modification // *Ceram Int.* 2023. T. 49, № 23. C. 37872–37880.
393. Yan X. et al. (Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})₅C high-entropy ceramics with low thermal conductivity // *Journal of the American Ceramic Society.* John Wiley & Sons, Ltd, 2018. T. 101, № 10. C. 4486–4491.
394. Kurbatkina V. V. et al. Self-propagating high-temperature synthesis of single-phase binary tantalum-hafnium carbide (Ta,Hf)₅C and its consolidation by hot pressing and spark plasma sintering // *Ceram Int.* 2018. T. 44, № 4. C. 4320–4329.

395. Buinevich V. S. et al. Fabrication of ultra-high-temperature nonstoichiometric hafnium carbonitride via combustion synthesis and spark plasma sintering // *Ceram Int.* 2020. T. 46, № 10. C. 16068–16073.
396. Feng L., Fahrenholtz W. G., Hilmas G. E. Low-temperature sintering of single-phase, high-entropy carbide ceramics // *Journal of the American Ceramic Society.* 2019. T. 102, № 12. C. 7217–7224.
397. Whittle K. R., Lumpkin G. R., Ashbrook S. E. Neutron diffraction and MAS NMR of Cesium Tungstate defect pyrochlores // *J Solid State Chem.* 2006. T. 179, № 2. C. 512–521.
398. Shatynski S. R. The thermochemistry of transition metal carbides // *Oxidation of Metals.* 1979. T. 13, № 2. C. 105–118.
399. Patsera E. I. et al. Production of ultra-high temperature carbide (Ta,Zr)C by self-propagating high-temperature synthesis of mechanically activated mixtures // *Ceram Int.* 2015. T. 41, № 7. C. 8885–8893.
400. Guo H. et al. High creep resistance of (Hf_{0.2}Ta_{0.2}Ti_{0.2}Nb_{0.2}Zr_{0.2})C high entropy ceramics prepared by spark plasma sintering of the self-propagating high temperature synthesized powders // *Ceram Int.* 2025. T. 51, № 4. C. 5148–5158.
401. Chevacharoenkul S., Davis R. F. Dislocation mechanisms, diffusional processes and creep behavior in NbC_x // *Acta Metallurgica.* 1989. T. 37, № 2. C. 417–427.
402. Kim C., Gottstein G., Grummon D. S. Plastic flow and dislocation structures in tantalum carbide: Deformation at low and intermediate homologous temperatures // *Acta Metallurgica et Materialia.* 1994. T. 42, № 7. C. 2291–2301.
403. Antou G. et al. High temperature compressive creep of spark plasma sintered zirconium (oxy-)carbide // *Materials Science and Engineering: A.* 2014. T. 612. C. 326–334.
404. Cheng Z. et al. Compressive creep properties and mechanisms of (Ti-Zr-Nb-Ta-Mo)C high entropy ceramics at high temperatures // *J Eur Ceram Soc.* 2022. T. 42, № 13. C. 5280–5289.
405. Kang Y. Bin et al. Dislocation creep behavior of CoCrFeMnNi high entropy alloy at intermediate temperatures // *Mater Res Lett.* 2018. T. 6, № 12. C. 689–695.
406. Hsia K. J., Parks D. M., Argon A. S. Effects of grain boundary sliding on creep-constrained boundary cavitation and creep deformation // *Mechanics of Materials.* 1991. T. 11, № 1. C. 43–62.
407. Herring C. Diffusional Viscosity of a Polycrystalline Solid // *J Appl Phys.* 1950. T. 21, № 5. C. 437–445.
408. Pelleg J. *Creep in Ceramics.* Cham: Springer International Publishing, 2017. T. 241.
409. Pešička J. et al. The evolution of dislocation density during heat treatment and creep of tempered martensite ferritic steels // *Acta Mater.* 2003. T. 51, № 16. C. 4847–4862.

410. Li X. et al. The contribution of national parks to human health and well-being: Visitors' perceived benefits of Wuyishan National Park // *International Journal of Geoheritage and Parks*. 2021. T. 9, № 1. C. 1–12.
411. Fultz B., Howe J. *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013.
412. Rowcliffe D. J., Hollox G. E. Plastic flow and fracture of tantalum carbide and hafnium carbide at low temperatures // *J Mater Sci*. 1971. T. 6, № 10. C. 1261–1269.
413. Cheng Z. et al. Mechanical and dielectric properties of porous and wave-transparent Si₃N₄-Si₃N₄ composite ceramics fabricated by 3D printing combined with chemical vapor infiltration // *Journal of Advanced Ceramics*. 2019. T. 8, № 3. C. 399–407.
414. Gallardo-López A. et al. High-temperature compressive creep of liquid phase sintered silicon carbide // *Acta Mater*. 1999. T. 47, № 7. C. 2185–2195.
415. Fang T.-T., Linga Murty K. Grain-size-dependent creep of stainless steel // *Materials Science and Engineering*. 1983. T. 61, № 3. C. L7–L10.
416. Han X. et al. Improved creep resistance of high entropy transition metal carbides // *J Eur Ceram Soc*. 2020. T. 40, № 7. C. 2709–2715.
417. Gifkins R. D. A mechanism for the formation of intergranular cracks when boundary sliding occurs // *Acta Metallurgica*. 1956. T. 4, № 1. C. 98–99.
418. Chan K. S., Page R. A., Lankford J. Cavity nucleation at grain boundary ledges // *Acta Metallurgica*. 1986. T. 34, № 12. C. 2361–2370.
419. Nixon R. D., Chevacharoenkul S., Davis R. F. Steady-state creep behavior of hot isostatically pressed niobium carbide // *Mater Res Bull*. 1987. T. 22, № 9. C. 1233–1240.
420. Kosolapova T. Ya. *Carbides*. Boston, MA: Springer US, 1995.
421. Zhang Z. et al. Arc melting: a novel method to prepare homogeneous solid solutions of transition metal carbides (Zr, Ta, Hf) // *Ceram Int*. 2019. T. 45, № 7. C. 9316–9319.
422. Lun H. et al. Oxidation behavior of non-stoichiometric (Zr,Hf,Ti)_x carbide solid solution powders in air // *Journal of Advanced Ceramics*. 2021. T. 10, № 4. C. 741–757.
423. Wang Y., Reece M. J. Oxidation resistance of (Hf-Ta-Zr-Nb)_C high entropy carbide powders compared with the component monocarbides and binary carbide powders // *Scr Mater*. Pergamon, 2021. T. 193. C. 86–90.
424. Pak A. et al. Synthesis and oxidation behavior of the materials based on carbon fibers and ultra-high temperature binary and high-entropy carbides // *Materialia (Oxf)*. 2022. T. 26. C. 101617.
425. Shabalin I. L. *Ultra-High Temperature Materials II*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2019.
426. Wang Y. Processing and properties of high entropy carbides // *Advances in Applied Ceramics*. 2022. T. 121, № 2. C. 57–78.

427. Galwey A. K., Brown M. E. Thermal decomposition of ionic solids: chemical properties and reactivities of ionic crystalline phases. 1-е изд. Netherlands : Elsevier Science, 1999. Т. 86.
428. Ebrahimi-Kahrizsangi R., Abbasi M. H. Evaluation of reliability of Coats-Redfern method for kinetic analysis of non-isothermal TGA // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2008. Т. 18, № 1. С. 217–221.
429. Vyazovkin S. et al. ICTAC Kinetics Committee recommendations for analysis of multi-step kinetics // Thermochim Acta. 2020. Т. 689. С. 178597.
430. Xu Z., Rosso K. M., Bruemmer S. M. A generalized mathematical framework for thermal oxidation kinetics // J Chem Phys. 2011. Т. 135, № 2.
431. Wang Y. et al. The role of multi-elements and interlayer on the oxidation behaviour of (Hf-Ta-Zr-Nb)C high entropy ceramics // Corros Sci. 2020. Т. 176.
432. Ye B. et al. Oxidation behavior of (Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})C high-entropy ceramics at 1073-1473 K in air // Corros Sci. 2019. Т. 153. С. 327–332.
433. Viccary M. W., Tilley R. J. D. The reaction between H-Nb₂O₅ (c) and WO₃ (g) // J Solid State Chem. 1993. Т. 104, № 1.
434. Zhang C., Boesl B., Agarwal A. Oxidation resistance of tantalum carbide-hafnium carbide solid solutions under the extreme conditions of a plasma jet // Ceram Int. Elsevier, 2017. Т. 43, № 17. С. 14798–14806.
435. Zinkle S. J., Was G. S. Materials challenges in nuclear energy // Acta Mater. 2013. Т. 61, № 3. С. 735–758.
436. Hosemann P. et al. Materials selection for nuclear applications: Challenges and opportunities // Scr Mater. 2018. Т. 143. С. 181–187.
437. Bérardan D. et al. Colossal dielectric constant in high entropy oxides // physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters. 2016. Т. 10, № 4. С. 328–333.
438. Bérardan D. et al. Room temperature lithium superionic conductivity in high entropy oxides // J Mater Chem A Mater. 2016. Т. 4, № 24. С. 9536–9541.
439. Gild J. et al. High-Entropy Metal Diborides: A New Class of High-Entropy Materials and a New Type of Ultrahigh Temperature Ceramics // Sci Rep. 2016. Т. 6, № 1. С. 37946.
440. Sarker P. et al. High-entropy high-hardness metal carbides discovered by entropy descriptors // Nat Commun. 2018. Т. 9, № 1. С. 4980.
441. Demirskyi D. et al. High-temperature flexural strength performance of ternary high-entropy carbide consolidated via spark plasma sintering of TaC, ZrC and NbC // Scr Mater. 2019. Т. 164. С. 12–16.

442. Ye B., Wen T., Chu Y. High-temperature oxidation behavior of $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{C}$ high-entropy ceramics in air // Journal of the American Ceramic Society. John Wiley & Sons, Ltd, 2020. T. 103, № 1. C. 500–507.
443. Tan Y. et al. Oxidation behaviours of high-entropy transition metal carbides in 1200 °C water vapor // J Alloys Compd. 2020. T. 816. C. 152523.
444. Gosset D. et al. Structural evolution of zirconium carbide under ion irradiation // Journal of Nuclear Materials. 2008. T. 373, № 1–3. C. 123–129.
445. Wang F. et al. Irradiation damage in $(\text{Zr}_{0.25}\text{Ta}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Ti}_{0.25})\text{C}$ high-entropy carbide ceramics // Acta Mater. 2020. T. 195. C. 739–749.
446. Sun Q. et al. Single-phase $(\text{Hf-Mo-Nb-Ta-Ti})\text{C}$ high-entropy ceramic: A potential high temperature anti-wear material // Tribol Int. Elsevier Ltd, 2021. T. 157, № September 2020. C. 106883.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Технологическая инструкция ТИ 08-263801-2025

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»



УТВЕРЖДАЮ
Проректор НИТУ МИСИС
по науке и инновациям

М.Р. Филонов

«19» марта 2025 г.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ИНСТРУКЦИЯ

на процесс изготовления субмикронного порошка карбида кремния
методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

ТИ 08-263801 -2025

Инв. № подл.	Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № доул.	Подп. и дата

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Акт стендовых испытаний

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор НИИ «МИС-С»
по науке и инновациям



«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор
ООО «Бахметьевский завод»

И.Ю. Янишевский
«21» август 2014 г.



АКТ

стендовых испытаний

керамических вставок из субмикронного порошка карбида кремния
для абразивоструйных сопел с прямым каналом

Мы, нижеподписавшиеся, составили настоящий акт в том, что в период с 04.08.2014 по 26.08.2014 г. В ООО «Бахметьевский завод» (г. Никольск, Пензенская обл.) были проведены стендовые испытания керамических вставок из субмикронного порошка карбида кремния для абразивоструйных сопел с прямым каналом.

Объект испытания

Керамические вставки из субмикронного карбида кремния с прямым каналом, диаметром 7,5 мм. Чертеж вставки показан на рисунке 1. Сравнивались керамические вставки, произведенные из базового порошка карбида кремния, со вставками из субмикронного порошка карбида кремния (Таблица 1).

Таблица 1 – Объект испытаний

Обозначение вставки	Диаметр сопла, мм	Тип канала	Материал вставки
SiC (базовый)	7,5	Прямой	SiC (90%-60мкм 10%-14мкм)
SiC (субмикронный)	7,5	Прямой	SiC (100-300 нм)

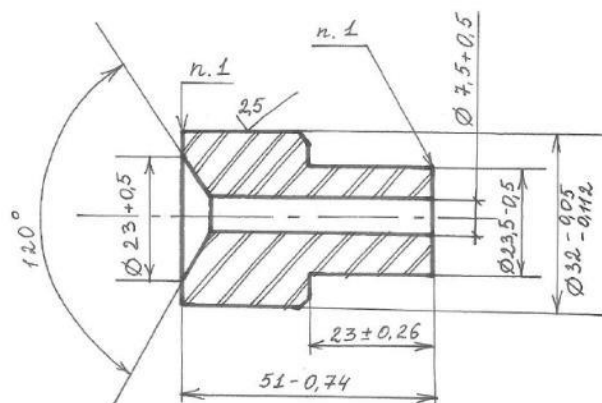


Рисунок 1 – Чертёж керамической вставки абразивоструйного сопла с прямым каналом

Режимы эксплуатации

Испытания абразивоструйных сопел с прямым каналом проводили на пескоструйном аппарате. Сопла предназначены для фокусирования воздушно-песчаной смеси, подающейся по абразивоструйному проводу от пескоструйного аппарата. Основные рабочие параметры аппарата представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Рабочие параметры испытаний

Давление воздуха, атм	Расход сжатого воздуха, м ³ /мин	Абразив
5,2	1,6	Кварцевый песок

Выходные параметры испытания:

1. Изменение внутреннего диаметра вставки, мм/час
2. Оценка срока службы, час

Результаты стендовых испытаний

Основные результаты испытаний абразивоструйных сопел с прямым каналом представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты стендовых испытаний инструмента

Обозначение сегмента	Износ сопла, мм/час	Оценка срока службы, час
SiC (базовый)	0,025	289
SiC (субмикронный)	0,015	420

Выводы по результатам испытания:

Применение керамических вставок из субмикронного порошка карбида кремния, привело к ощутимому росту ресурса абразивоструйных сопел на 63%, по сравнению со стандартными соплами.

От ООО «Бахметьевский завод»
Начальник производства



С.В. Сорокин

От НИТУ «МИСиС»
Инженер



Д.О. Московских

АКТ ИСПЫТАНИЙ

Проректор по научной работе

В.Г. Сафонов

« 03 » 06 2022 г.



Экспериментальное исследование радиационной стойкости структурно-фазового состояния карбида высокоэнтропийного сплава (TaTiNbZrHf)C для применения в качестве материала тепловыделяющих элементов

2. Цель исследований: экспериментальное исследование радиационной стойкости структурно-фазового состояния образцов керамики после облучения низкоэнергетическими ионами гелия (40 кэВ) с дозами в диапазоне $(1-3) \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ и вакуумного отжига при 950°C.

3. Дата начала исследований: 25.04.2022 г.

4. Дата окончания исследований: 27.05.2022 г.

5. Испытательная установка:

Дифрактометр рентгеновский Ultima IV (Rigaku). Съемка проводилась в геометрии Брэгга-Брентано (ББ) и дифракции при малых углах скольжения ($\alpha=1^\circ$) с использованием излучения с длиной волны 0,154179 нм. Угловой диапазон исследования составлял 20-120°, скорость 2°/мин, шаг 0,05°.

6. Результаты испытаний:

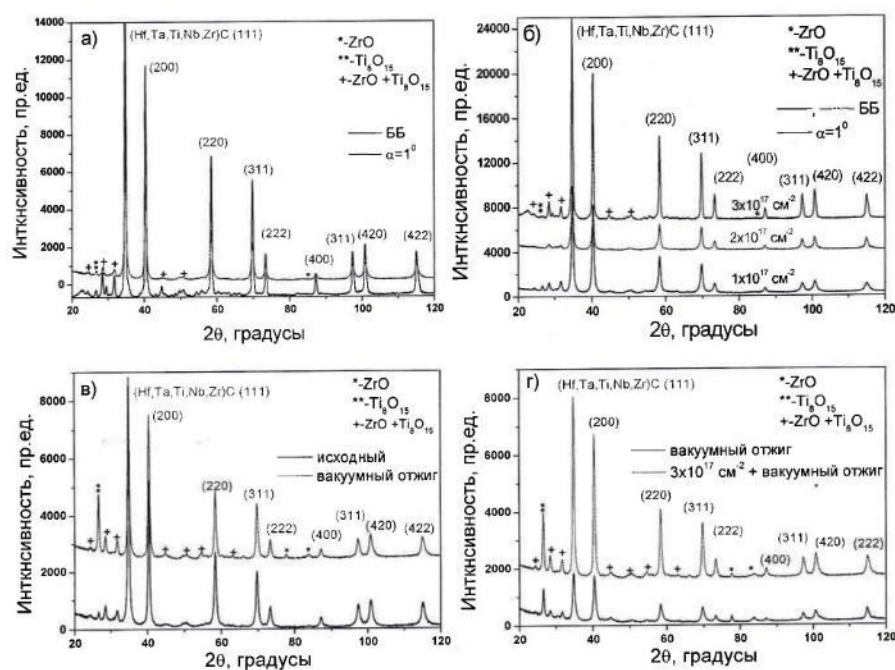
В исходном состоянии формируется основная фаза $(\text{TaTiNbZrHf})\text{C}$ с кубической решеткой (рисунок 1а). Дополнительные фазы – оксиды Zr и Ti. Также на рентгенограмме, снятой в геометрии ББ, присутствуют не идентифицированные дифракционные пики, по-видимому, соответствующие отражениям от карбидов Ta, Ti, Nb, Zr, Hf.

Облучение ионами He (40 кэВ) в диапазоне доз $(1-3) \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ не приводит к изменению фазового состава образца TaTiNbZrHfC₅ (рисунок 16). Обнаружен небольшой сдвиг дифракционных линий основной фазы в область меньших углов 2θ , что свидетельствует о росте

параметра решетки $(\text{TaTiNbZrHf})\text{C}_5$. Облучение также приводит к уменьшению интенсивности дифракционной линии оксида титана ($26,6^\circ$) при дозе $2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$.

Вакуумный отжиг при 950°C в течении 1 ч не приводит к изменению фазового состава образца HfTaTiNbZrC_5 (рисунок 1в). Параметр решетки твердого раствора $(\text{TaTiNbZrHf})\text{C}_5$ остается постоянным. Отжиг приводит только к увеличению интенсивности дифракционных линий, соответствующих оксидам.

Рентгенофазовый анализ исходного и облученного ионами He (40 кэВ) с дозой $3 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ образцов TaTiNbZrHfC_5 после вакуумного отжига при 950°C в течении 1 ч показал, что облучение и последующий вакуумный отжиг практически не оказывает влияние на структуру образцов TaTiNbZrHfC_5 (рисунок 1г). Выявлен только рост интенсивности дифракционных пиков, соответствующих оксидам.



а) исходный; б) облученный ионами He (40 кэВ); в) отожженный в вакууме при 950°C в течении 1 ч; г) исходный и облученный ионами He (40 кэВ) с дозой $3 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$, после вакуумного отжига при 950°C в течении 1 ч.

Рисунок 1 - Рентгенограммы образца HfTaTiNbZrC_5 , снятые в геометрии Брегга-Брентано (а, б) и при малых углах скольжения $\alpha=1^\circ$ (а-г)

7. Выводы:

Керамические высокоэнтропийные материалы $(\text{TaTiNbZrHf})\text{C}$, могут быть рекомендованы для изготовления тепловыделяющих элементов, работающих при высоких температурах $\sim 1000^\circ\text{C}$ и потоков нейтронов с интенсивностью $5 \times 10^7 \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

Испытания проводили:

Заведующий кафедрой физики твердого тела,
доктор физ.-мат. наук, профессор



В.В. Углов



Е.Г. Коналов

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Акт об использовании научных результатов

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель генерального директора по науке
АО «НИИ НПО «ЛУЧ»

А.А. Мокрушин

«24» 10 2025 г.

АКТ

об использовании научных результатов диссертационной работы на соискание ученой степени доктора технических наук Московских Дмитрия Олеговича на тему «Получение бинарных и многокомпонентных карбидов с использованием СВС, высокоэнергетической механической обработки и искрового плазменного спекания» по специальности 2.6.5. Порошковая металлургия и композиционные материалы

Настоящий акт составлен в том, что в Акционерном обществе «Научно-исследовательский институт Научно-производственное объединение «ЛУЧ» были использованы следующие научные результаты:

- Технология синтеза высокоэнтропийного многокомпонентного карбида состава $(\text{Ta}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Hf}_{0,2})\text{C}$.
- Результаты измерений, подтверждающие, что полученная керамика обладает ультравысокой твердостью (до 34 ГПа) и высокой трещиностойкостью $(5,8 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2})$.
- Экспериментальные данные по радиационной стойкости карбида $(\text{Ta}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Hf}_{0,2})\text{C}$, а именно результаты испытаний на облучение ионами He с энергией 40 кэВ в диапазоне доз $(1-5) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ и при потоках нейтронов с интенсивностью $5 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ при температурах до 2000 °С, подтвердившие структурную стабильность материала.
- Результаты испытаний окисления на воздухе при температурах до 1200 °С, продемонстрировавшие рекордную стойкость карбида $(\text{Ta}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Hf}_{0,2})\text{C}$ к окислению.
- Данные по высокотемпературной ползучести, а именно что в интервале 1400–1600 °С при напряжениях от 150 до 300 МПа карбид $(\text{Ta}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Hf}_{0,2})\text{C}$ имеет значения скорости установившейся ползучести $10^{-8}-10^{-9} \text{ с}^{-1}$, которые снижены на 1–2 порядка по сравнению с бинарными карбидами.

Полученные результаты использованы АО «НИИ НПО «ЛУЧ» в следующих целях:

- Для проведения экспертизы и оценки перспективности применения материала $(\text{Ta}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Hf}_{0,2})\text{C}$ в качестве перспективного матричного материала для активных зон ядерных реакторов нового поколения, включая ВГТР;
- Для разработки технических заданий на проведение дальнейших, более глубоких исследований поведения материала в условиях, имитирующих длительную эксплуатацию в ядерных энергетических установках.
- Для оценки возможности модификации существующих и создания новых радиационно-стойких материалов на основе полученных данных о механизме высокой стабильности высокоэнтропийных карбидов.

На основании проведенного анализа и полученных экспериментальных данных, многокомпонентные карбиды состава $(\text{Ta}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Hf}_{0,2})\text{C}$ могут быть рекомендованы для применения в перспективных проектах АО «НИИ НПО «ЛУЧ», связанных с развитием ядерной и термоядерной энергетики России.

Начальник лаборатории

Бахин Андрей Николаевич

ПРИЛОЖЕНИЕ Д
Акт внедрения НПФ «КЕРАМИКА»

ИНДИВИДУАЛЬНЫЙ ПРЕДПРИНИМАТЕЛЬ
ТОРОСЯН С.С.

442530 г. Кузнецк, Пензенская обл., ул. Белинского 33 кв 21, тел./факс 8- 84157-7-80-53
свидетельство №97-41 от 14.01.97., выдано администрацией города Кузнецка
Пензенской области, ИНН 580300211494

АКТ
о внедрении результатов диссертационного исследования

НПФ «Керамика» настоящим подтверждает, что результаты диссертационного исследования Московских Д.О. на тему: «Получение бинарных и многокомпонентных карбидов с использованием СВЧ, высокоэнергетической механической обработки и искрового плазменного спекания» обладают актуальностью и практической значимостью, разработанные материалы успешно реализованы в НПФ «Керамика»

Предложенный в работе способ получения субмикронного порошка карбида кремния (SiC), был использован для изготовления опытной партии SiC сегментов размером 100×100 мм, толщиной 10–23 мм, обладающих комбинацией высоких свойств: трещиностойкостью 5 МПа·м^{1/2}, твердостью 24,1 ГПа и модулем упругости 450 ГПа. Эти характеристики делают материал перспективным для работы в условиях ударно-динамических нагрузок.

Индивидуальный предприниматель
Торосян С.С.
«*С.С. Торосян*» 2025 г.



ПРИЛОЖЕНИЕ Е

Акт внедрения ООО Машиностроительный Завод «Активатор»



Активатор

activator.ru

zhm.activator@gmail.com

+7 (383)3049287, +7 (960)7807706

Общество с ограниченной
ответственностью
Машиностроительный завод
«Активатор»
630056, г. Новосибирск,
ул. Софийская, 14, оф. 17
ИНН/КПП 5408289532/540801001

АКТ

о внедрении результатов диссертационного исследования

Общество с ограниченной ответственностью Машиностроительный Завод «Активатор» настоящим подтверждает, что результаты диссертационного исследования Московских Д.О. на тему: «Получение бинарных и многокомпонентных карбидов с использованием СВЧ, высокоэнергетической механической обработки и искрового плазменного спекания» обладают актуальностью и практической значимостью, разработанные режимы механической обработки в планетарно-шаровых мельницах и рекомендации успешно реализованы в ООО МЗ «Активатор».

Предложенные в работе режимы высокоэнергетической механической обработки (содержание Главы 2 диссертации), были использованы для конструирования и изготовления нового оборудования для измельчения и активирования порошков.

С уважением,
Беляев Евгений Юрьевич,
Генеральный Директор
ООО МЗ «Активатор»

