

УДК 666.3-135:66.091.3:620.187

Т. О. Прихна^{1,*}, П. П. Барвіцький¹, Е. С. Геворкян^{2,3},
В. Є. Моціль¹, М. В. Карпець⁴, С. С. Пономарьов⁵,
Л. М. Девін¹, С. В. Ричев¹, В. М. Колодніцький¹,
М. Руцький², А. С. Локаткіна¹, О. І. Боримський¹,
А. А. Марченко¹, Л. О. Полікарпова¹

¹Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля

НАН України, м. Київ, Україна

²Kazimierz Pułaski University of Technology and Humanities
in Radom, Radom, Poland

³Український державний університет залізничного транспорту,
м. Харків, Україна

⁴Національний технічний університет України

“Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського”,
м. Київ, Україна

⁵Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова

НАН України, м. Київ, Україна

*prikhna@ukr.net

Ультрависокотемпературні композиційні матеріали на основі TaV₂, спечені різними методами

Досліджено процеси спікання TaV₂ і сумішею TaV₂ з 20 і 30 % (за масою) SiC, ZrSi₂ та MoSi₂ в умовах гарячого пресування (ГП), високих тисків і високих температур (ВТ-ВТ), а також TaV₂ і його сумішею з 20 і 30 % (за масою) SiC в умовах електроіскрового спікання (ЕІС). Введення добавок спричиняє утворення твердих розчинів на основі TaV₂ і SiC та нових фаз. Для TaV₂ після ГП твердість за Віккерсом H_V(9,8 Н) = 32,4 ГПа, після ЕІС – H_V(49 Н) = 20,8 ГПа, а тріциностійкість K_{Ic} (49 Н) = 7,6 МПа·м^{0,5}. Істотно покращити модуль Юнга з 532 до 853 ГПа вдалося додаванням 20 % (за масою) SiC після ГП. Спіканням сумішею TaV₂ з 30 % (за масою) SiC одержано матеріали з H_V(9,8 Н) = 39,4 ГПа і K_{Ic}(9,8 Н) = 6,75 МПа·м^{0,5} (ВТ-ВТ) та H_V(49 Н) = 25,4 ГПа і K_{Ic}(49 Н) = 10,8 МПа·м^{0,5} (ЕІС).

Ключові слова: ультрависокотемпературна кераміка, гаряче пресування, високі тиски-високі температури, електроіскрове спікання, мікротвердість, тріциностійкість, модуль Юнга.

© Т. О. ПРИХНА, П. П. БАРВІЦЬКИЙ, Е. С. ГЕВОРКЯН, В. Є. МОЦІЛЬ, М. В. КАРПЕЦЬ, С. С. ПОНОМАРЬОВ,
Л. М. ДЕВІН, С. В. РИЧЕВ, В. М. КОЛОДНІЦЬКИЙ, М. РУЦЬКИЙ, А. С. ЛОКАТКІНА, О. І. БОРИМСЬКИЙ,
А. А. МАРЧЕНКО, Л. О. ПОЛІКАРПОВА, 2025

Ультрависокотемпературна кераміка (УВТК), зокрема на основі TaB_2 , характеризується високими твердістю, температурою плавлення, електро- та теплопровідністю, а також хімічною та термічною стабільністю за високих температур і застосовують її як компонент обладнання, що працює в екстремальних умовах, наприклад, у ракетних двигунах, гіперзвукових літаках, космічних апаратах, що повертаються на землю, а також у різальному інструменті та ін. [1, 2]. Найпоширеніші способи спікання TaB_2 і його композитів – гаряче пресування (ГП) та електроіскрове спікання (ЕІС). Відомі також дослідження спікання TaB_2 в умовах високих тисків та температур (ВТ-ВТ): за температури 1200 °С під тиском 5,5 ГПа [1] одержано матеріал з твердістю за Віккерсом $H_V = 26$ ГПа, тріщиностійкістю $K_{Ic} = 3,8$ МПа м^{1/2}, модулем Юнга $E = 402$ ГПа та відносною густиною 95,11 %. З літературних джерел також відомо, що покращити механічні властивості боридної кераміки можна додаванням силіцидів та карбідів [2–6]. У даній публікації наведено результати дослідження структури і механічних характеристик однофазної кераміки TaB_2 і композитів на основі TaB_2 з додаванням силіцидів $MoSi_2$, $ZrSi_2$, і SiC , які було спечено в умовах ГП, ВТ-ВТ і ЕІС.

Зразки спікали з комерційних порошків TaB_2 без добавок із сумішей з $MoSi_2$, $ZrSi_2$, SiC в умовах ГП під тиском 30 МПа, ВТ-ВТ – 4,1 ГПа і ЕІС – 45 МПа. Режими спікання, результати дослідження фазового складу матеріалів (після уточнення дифрактограм методом Рітвельда), їхні H_V і K_{Ic} за навантаження на індентор 9,8 і 49 Н (визначали за допомогою мікротвердоміра FALCON 500, Нідерланди) та E , оціненого на основі вимірювання швидкості розповсюдження ультразвуку в матеріалах, а також густини ρ і пористості P представлено в табл. 1 і 2. Найвищі механічні характеристики для однофазних зразків TaB_2 вдалося досягти застосуванням методів ГП (зразок 1, див. табл. 1) і ЕІС (зразок 16, див. табл. 2). Покращення механічних характеристик (H_V , K_{Ic} і E), але в різній мірі і не всіх характеристик одночасно, було результатом додавання 20–30 %¹ SiC у разі застосування всіх досліджуваних методів спікання (зразки 2, 10 і 18). Додавання $ZrSi_2$ (зразок 5) і $MoSi_2$ (зразок 6) в процесі ГП дозволяло отримати зразки з досить високими значеннями твердості, але водночас тріщиностійкість і модуль Юнга погіршувались. Під час використання ВТ-ВТ в умовах, в яких досліджували матеріали, не вдалося взагалі консолідувати (зразки 12 і 13) або спечені зразки мали низькі значення як твердості, так і тріщиностійкості (зразки 11, 14).

Мікроструктура (у двох режимах скануючої електронної мікроскопії – відбитих і вторинних електронів) TaB_2 без добавок та з добавками 30 % SiC , 20 % $MoSi_2$ (σ , ϵ) і 30 % $ZrSi_2$, спечених в умовах ГП, наведено на рисунку. Зображення в режимі відбитих електронів свідчать про високу густину і практично відсутність пористості зразків з добавками SiC , високу пористість зразків з добавками $MoSi_2$ і дещо меншу пористість зразків з добавкою $ZrSi_2$.

Дослідження фазового складу зразків після спікання (див. табл. 1) у багатьох випадках свідчило про формування додаткових фаз, зменшення кількості добавки відносно кількості, в якій її було додано, або істотні зміни кристалграфічних параметрів (у даній роботі не наведено), що свідчило про взаємну дифузю присутніх елементів і формування твердих розчинів на основі TaB_2 та SiC . Також спостерігали утворення нових фаз.

Детальний аналіз мікроструктури зразка TaB_2 –30 % SiC (зразок 3) методом скануючої електронної спектроскопії в поєднанні з енергодиспер-

¹ Тут і далі вміст елементів та сполук приведено в % (за масою).

сійною рентгенівською спектроскопією показав, що наближена стехіометрія його матричної світло-сірої фази – $TaB_2Si_{0,5}O_{0,06}$, а великих включень фази майже чорного кольору – $SiC_{1,0-0,9}O_{0,02-0,06}$. Крім цього, у матричній фазі зустрічаються окремі дрібні темно-сірі включення ($> 1-2$ мкм) із наближеною стехіометрією $TaB_2C_{2,4}O_{0,33}$, $TaB_{3,1-2,65}Si_{0,4-0,5}C_{1,8-2,4}O_{0,22-0,31}$ і $TaB_{7,8}Si_{0,83}C_{4,7}O_{0,6}Zr_{0,8}$.

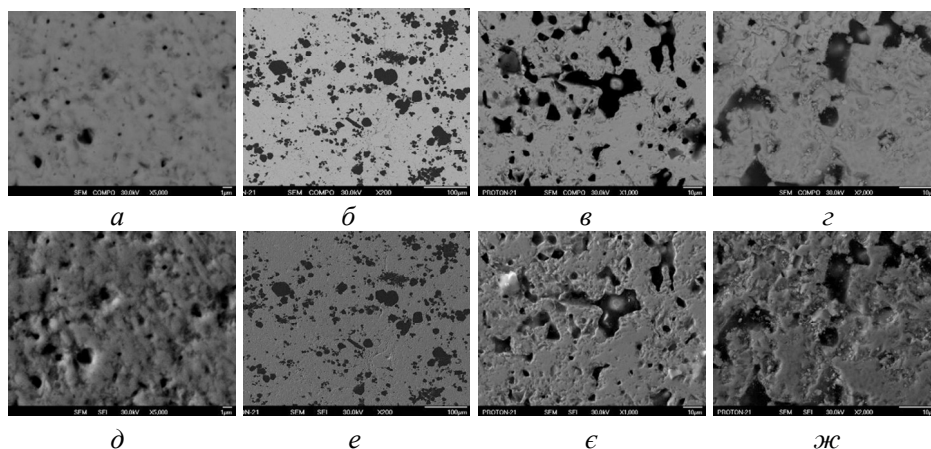
Таблиця 1. Склад вихідної шихти, режими спікання, твердість за Віккерсом, тріщиностійкість, модуль Юнга, фазовий склад після спікання та густина матеріалів на основі TaB_2

| Номер зразка | Шихта | $T, ^\circ C / \tau, \text{ год}$ | $H_V, (9,8 \text{ Н})$ ГПа, | $K_{Ic}, (9,8 \text{ Н})$ МПа·м ^{0,5} | $E,$ ГПа | Фазовий склад, % | $\rho,$ г/см ³ |
|---------------------------------|------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|---|-------------|---|------------------------------|
| ГП під тиском $p = 30$ МПа | | | | | | | |
| 1 | TaB_2 | 1900 / 1,0 | 32,4±0,1 | немає тріщин | 532 | $TaB_2 - 100$ | 11,98 |
| 2 | $TaB_2 + 20 \% SiC$ | 1900 / 1,0 | 28,7 37,2 (max) | 6,8 7,8 (max) | 853 | $TaB_2 - 89$ $\beta-SiC - 11$ | 10,45 |
| 3 | $TaB_2 + 30 \% SiC$ | 1900 / 1,0 | 28,0 34,4 (max) | $\bar{x} = 7,1$ 9,3 (max) | 568 | $TaB_2 - 80$ $\beta-SiC - 20$ | 8,37 |
| 4 | $TaB_2 + 20 \% ZrSi_2$ | 1750 / 0,33 | 23,5 25,3 (max) | 5,4 6,1 (max) | 362 | $TaB_2 - 97$ $ZrSi_2 - 3$ | 10,12 |
| 5 | $TaB_2 + 30 \% ZrSi_2$ | 1750 / 0,33 | 31,5 38 (max) | $\bar{x} = 5,1$ 5,9 (max) | 448 | $TaB_2 - 78$ $ZrSi_2 - 22$ | 9,35 |
| 6 | $TaB_2 + 20 \% MoSi_2$ | 1970 / 0,7 | 28,2 35,7 (max) | 5,42 7,1 (max) | 424 | – | 10,85 |
| 7 | $TaB_2 + 30 \% MoSi_2$ | 1970 / 0,7 | 20,1 20,7 (max) | 5,86 7,1 (max) | – | – | 10,81 |
| ВТ-ВТ під тиском $p = 4100$ МПа | | | | | | | |
| 8 | TaB_2 | 1800 / 0,13 | | не вдалося консолидувати | | | |
| 9 | $TaB_2 + 20 \% SiC$ | 1800 / 0,13 | 22,5 23,5 (max) | 6,3 7,7 (max) | | $TaB_2 - 78$ $\beta-SiC - 22$ | 9,8 |
| 10 | $TaB_2 + 30 \% SiC$ | 1800 / 0,13 | 39,4 | 6,75 8,4 (max) | | $TaB_2 - 67$ $\beta-SiC - 33$ | 8,69 |
| 11 | $TaB_2 + 20 \% ZrSi_2$ | 1800 / 0,13 | 18,7±1,1 | 4,2±0,2 | – | $(TaZrSi)B_2 - 58$ $TaSi_2 - 8$ $Si-e - 19$ $ZrSiO_4 - 15$ | 8,96 |
| 12 | $TaB_2 + 30 \% ZrSi_2$ | 1800 / 0,13 | | не вдалося консолидувати | | | |
| 13 | $TaB_2 + 20 \% MoSi_2$ | 1800 / 0,13 | | не вдалося консолидувати | | | |
| 14 | $TaB_2 + 30 \% MoSi_2$ | 1800 / 0,13 | 12,81 13 (max) | 3,7 4,2 (max) | – | $TaB_2 - 70$ $MoSi_2 - 30$ | 9,08 |

Примітка. Фазовий склад після спікання було оцінено уточненням рентгенограм методом Рітвельда.

Таблиця 2. Твердість за Віккерсом, тріщиностійкість, густина, пористість матеріалів на основі TaB₂, спечених методом ЕІС під тиском $p = 45$ МПа протягом 3 хв

| Номер зразка | Склад вихідної шихти | $T, ^\circ\text{C}$ | $H_V, (49 \text{ Н})$ ГПа, | $K_{Ic}, (49 \text{ Н})$ МПа·м ^{1/2} , | $\rho, \text{г/см}^3$ | $\Pi, \%$ |
|--------------|-----------------------------|---------------------|-------------------------------|--|-----------------------|-----------|
| 15 | TaB ₂ | 1950 | 20,4±0,1 | 6,2±0,2 | 10,37 | 11,4 |
| 16 | TaB ₂ | 1800 | 20,8±2,0 | 7,6±1,6 | 11,75 | ~ 0 |
| 17 | TaB ₂ + 30 % SiC | 1900 | 19,4±1,8 | 6,9±1,2 | 6,29 | 3,6 |
| 18 | TaB ₂ + 30 % SiC | 1800 | 25,4±2,1 | 10,8±0,8 | 6,29 | 3,6 |



Мікроструктури зразків TaB₂, зразок 1 (а, д), TaB₂-30 % SiC, зразок 3 (б, е), TaB₂-20 % MoSi₂, зразок 6 (в, є), TaB₂-30 % ZrSi₂, зразок 5 (з, ж) у режимах композиції (відбитих електронів), на даному зображенні важчі елементи і сполуки виглядають світлішими (а-в) і вторинних електронів, на даному зображенні контраст виникає через пористість матеріалів і орієнтацію зерен (д-ж).

ВИСНОВКИ

Найвищі значення механічних характеристик однофазних зразків TaB₂ вдалося досягти після ГП – $H_V(9,8 \text{ Н}) = 32,4 \pm 0,1$ ГПа і ЕІС – $H_V(49 \text{ Н}) = 20,8 \pm 2,0$ ГПа та $K_{Ic}(49 \text{ Н}) = 7,6 \pm 1,6$ МПа·м^{0,5} ($\rho = 11,75$ г/см³). В умовах ВТ-ВТ (4,1 ГПа, 1800 °С, 0,13 год) TaB₂ консолідувати не вдалося.

Істотно покращити модуль Юнга E (до 853 ГПа) і твердість (до $H_V(9,8 \text{ Н}) = 39,4$ ГПа) та досягти високих значень тріщиностійкості (до $K_{Ic}(49 \text{ Н}) = 10,8 \pm 0,8$ МПа·м^{0,5}) вдалося в результаті додавання 20 і 30 % SiC до TaB₂, у разі застосування усіх досліджуваних методів спікання (ВД-ВТ, ГП, ЕІС), але перераховані характеристики було покращено різною мірою і не завжди одночасно.

Зміну механічних характеристик матеріалів можна пояснити формуванням твердих розчинів і утворенням нових фаз, а також різною пористістю матеріалів. Додатки ZrSi₂ і MoSi₂ після ГП хоча і дозволяли отримати високі значення H_V , але K_{Ic} і E дещо погіршувались, а після спікання в умовах ВД-ВТ ці добавки призводили до істотного зменшення H_V і K_{Ic} .

ФІНАНСУВАННЯ

Дану роботу виконано в рамках теми Ш-5-23 (0786) за Постановою Бюро ВФТПМ НАН України від 20.09.2022 рр., протокол № 12 (2023–2025 рр.) та польського проекту OPUS-24 NCN WTKG.24.027 # УМО – 2022/47/В/STS/ 01041.

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори роботи заявляють, що не мають конфлікту інтересів.

T. O. Prikhna¹, P. P. Barvitskyi¹, E. S. Hevorkian^{2,3},
V. E. Moshchil¹, M. V. Karpets⁴, S. S. Ponomaryov⁵, L. V. Devin¹,
S. V. Rychev¹, V. M. Kolodnitskyi¹, M. Rucki², A. S. Lokatkina¹,
O. I. Borimskiy¹, A. A. Marchenko¹, L. O. Polikarpova¹

¹Bakul Institute for Superhard Materials,

National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

²Kazimierz Pułaski University of Technology and Humanities
in Radom, Radom, Poland

³Ukrainian State University of Railway Transport, Kharkiv, Ukraine

⁴National Technical University of Ukraine

“Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”, Kyiv, Ukraine

⁵Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics,

National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

Ultra high temperature composite materials based on TaB₂,
sintered by various methods

The sintering processes of TaB₂ and mixtures of TaB₂ with 20 and 30 wt % SiC, ZrSi₂, and MoSi₂ under conditions of hot pressing (HotP), high pressure and high temperature (HP-HT), as well as TaB₂ and its mixtures with 20 and 30 wt % SiC under conditions of spark plasma sintering (SPS) were investigated. The introduction of additives leads to the formation of solid solutions based on TaB₂ and SiC and new phases. For TaB₂ after HotP – Vickers hardness $H_V(9.8 H) = 32.4 \text{ GPa}$ and SPS (1950 °C, 0.05 h) – $H_V(49 H) = 20.8 \text{ GPa}$ and fracture toughness $K_{Ic}(49 H) = 7.6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$. A significant improvement in Young's modulus from 532 to 853 GPa was achieved by adding 20 wt. % SiC after HotP. By sintering mixtures of TaB₂ with 30 wt % SiC were obtained materials with $H_V(9.8 H) = 39.4 \text{ GPa}$ and $K_{Ic}(9.8 H) = 6.75 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ (HotP) and $H_V(49 H) = 25.4 \pm 2.1 \text{ GPa}$ and $K_{Ic}(49 H) = 10.8 \pm 0.8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ (SPS).

Keywords: ultrahightemperature ceramics, composites, hot pressing, high pressures-high temperatures, spark plasma sintering, microhardness, fracture toughness, Young modulus.

1. Zhang Z., Liang H., Chen H., Ding L., Song M., Wang J. Physical properties of high-temperature sintered TaB₂ under high pressure. *Ceram. Int.* 2021. Vol. 47, no. 7, Part A. P. 9061–9067.
2. Silvestroni L., Guicciardi S., Melandri C., Sciti D. TaB₂-based ceramics: Microstructure, mechanical properties and oxidation resistance. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2012. Vol. 32, no. 1. P. 97–105.
3. Prikhna T.A., Barvitskyi P.P., Maznaya A.V., Muratov V.B., Devin L.N., Neshpor A.V., Domnich V., Haber R., Karpets M.V., Samus E.V., Dub S.N., Moshchil V.E. Lightweight ceramics based on aluminum dodecaboride, boron carbide and self-bonded silicon carbide. *Ceram. Int.* 2019. Vol. 45, no. 7. P. 9580–9588.
4. Devin L.M., Prikhna T.O., Barvitskyi P.P., Rychev S.V., Karpets M.V., Moshchil V.E., Tsyssar M.O., Ponomarev S.S., Prisyazhnaya E.V., Lokatkina A.S. Physical and mechanical characteristics of impact-resistant ceramics under static and dynamic loading. *J. Superhard Mater.* 2021. Vol. 43, no. 3. P. 151–165.
5. Prikhna T.O., Lokatkina A.S., Barvitskyi P.P., Karpets M.V., Ponomaryov S.S., Bondar A.A., Büchner B., Werner J., Kluge R., Moshchil V.E., Borymskyi O.I., Devin L.M., Rychev S.V., Haber R., Yasar Z.A., Matovic B., Rucki M., Prisyazhna O.V. Structure, mechanical properties, and high-temperature stability of ZrB₂- and HfB₂-based materials. *J. Superhard Mater.* 2023. Vol. 45, no. 5. P. 321–335.
6. Prikhna T.O., Ünsal H., Barvitskyi P.P., Moshchil V.E. Ablation tests of hot-pressed ultrahigh-temperature HfB₂ and HfB₂-SiC ceramic. *J. Superhard Mater.* 2025. Vol. 47, no. 4. P. 333–335.

Надійшов до редакції 21.07.25

Після доопрацювання 25.07.25

Прийнятий до опублікування 28.07.25