

П. П. Барвіцький¹, Т. О. Пріхна^{1, *}, Х. Унсал^{2, **},
В. Є. Моціль¹, М. Гірчак², П. Татарко², М. В. Карпець³,
А. С. Локаткіна¹, В. М. Колодніцький¹, В. В. Білорусець¹,
С. С. Пономарьов⁴, Л. М. Девін¹, С. В. Ричев¹,
О. В. Присяжна¹, А. А. Марченко¹

¹Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля

НАН України, м. Київ, Україна

²Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences,
Bratislava, Slovakia

³Національний технічний університет України

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

⁴Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова

НАН України, м. Київ, Україна

*prikhna@ukr.net

**hakan.unsal@savba.sk

**Вплив вмісту та фізико-хімічних
властивостей SiC на жаростійкість
і механічні характеристики
ультрависокотемпературних HfB₂–SiC
композитів, одержаних методом
гарячого пресування**

Досліджено вплив вмісту добавки SiC до HfB₂ та її фізико-хімічних властивостей (морфології і розмірів зерен порошків SiC, кількості і хімічного складу присутніх у них домішок, кристалічної структури β Н чи β) на рівень ущільнення одержуваних методом гарячого пресування ультрависокотемпературних HfB₂–SiC композитів, їхні механічні властивості (твердість, тріщиностійкість, модуль Юнга), а також жаростійкість (стійкість до абляції) під час нагрівання на повітрі до високих температур газовим пальником. Мікротвердість за Віккерсом H_V та тріщиностійкість K_{Ic} кращого з розроблених композитів становили відповідно $H_V = 38,6 \pm 2,5$ ГПа і $K_{Ic} = 7,7 \pm 0,9$ МПа м^{0,5} (після навантаження на індентор 9,8 Н), а модуль Юнга – 510 ГПа. Даний композит було виготовлено із суміші HfB₂–30 % (за масою) SiC (5–10 мкм) за допомогою гарячого пресування (під тиском 30 МПа, 1950 °С, 30 хв) і він мав густину 6,54 г/см³. Дослідження стійкості до абляції на повітрі гарячепресованих зразків HfB₂ та HfB₂–SiC, нагрітих газовим пальником, показали, що кераміка HfB₂ з додаванням 30 % (за масою) SiC зі середніми розмірами зерен 30–50 мкм (уламкові зерна з гострими краями з наближеною стехіометрією SiC_{1,6}O_{0,1}, β -H SiC) та 5–10 мкм (монокристалічні зерна з гіперкубічною формою, близькою до сферичної, практично без домішок, з наближеною стехіометрією SiC_{1,5}, β -SiC) є значно жаростійкішою – стійкою до температур 2766 та 2780 °С, відповідно (за втрати маси 0,25 мг/с), ніж кераміка HfB₂ без добавок, зразки якої розтріскувалися вже за

© П. П. БАРВІЦЬКИЙ, Т. О. ПРІХНА, Х. УНСАЛ, В. Є. МОЦІЛЬ, М. ГІРЧАК, П. ТАТАРКО, М. В. КАРПЕЦЬ,
А. С. ЛОКАТКІНА, В. М. КОЛОДНІЦЬКИЙ, В. В. БІЛОРУСЕЦЬ, С. С. ПОНОМАРЬОВ, Л. М. ДЕВІН, С. В. РИЧЕВ,
О. В. ПРИСЯЖНА, А. А. МАРЧЕНКО, 2025

температури 1870 °C, а також стійкішою за композиційну кераміку HfB_2 –30 % (за масою) SiC , виготовлену з додаванням SiC з гострими уламковими зернами розміром 1 мкм (з пластинчастою або сильно витягнутою в одному напрямку формою зерен, з наближеною стехіометрією $\text{SiC}_{4,6}\text{O}_{0,75}$, 6H-SiC) або 3–10 мкм (з наближеною стехіометрією $\text{SiC}_{2,3}\text{O}_{0,25}$, 6H-SiC), що розтріскувалася вже за температури 1787 та 1455 °C відповідно. Крайню жаростійкість (або стійкість до абляції) кераміки HfB_2 – SiC з додаванням певних типів SiC можна пояснити більшими значеннями твердості та модуля Юнга, формуванням твердих розчинів на основі фаз HfB_2 і SiC з незначною кількістю домішкового кисню і розподілом присутніх фаз в об'ємі композита.

Ключові слова: ультрависокотемпературні композити HfB_2 – SiC , гаряче пресування, мікротвердість, тріщиностійкість, модуль Юнга, жаростійкість (стійкість до абляції).

ВСТУП

Виробництво високотемпературних вуглецевих композитів добре розвинене та існує широкий спектр розроблених матеріалів для різноманітних застосувань, але розробка нових керамічних композитів з покращеними фізико-механічними характеристиками, що можуть бути використані для виготовлення виробів, машин і конструкцій, які працюють в екстремальних умовах експлуатації, наприклад за надзвичайно високих температур в окисному середовищі, є актуальною і нагальною задачею сучасного матеріалознавства. Для досягнення подальшого прогресу необхідно дослідити можливість розробки матеріалів, більш стійких до дії високих енергій абляцій, агресивних середовищ, термічних ударів і градієнтів температур, радіації, матеріалів з поліпшеними механічними і експлуатаційними характеристиками, а також можливість здешевлення і спрощення технологій отримання нових матеріалів. Керамічні композити на основі тугоплавких боридів, карбідів та силіцидів демонструють високу стійкість до окислення та корозії за надвисоких температур і придатні для використання в літальних апаратах, що експлуатують на гіперзвукових швидкостях [1–10]. Вони є досить перспективними для виготовлення газових сопел, форсунок, обтічників, кромок крил літальних апаратів та інших елементів аерокосмічних апаратів завдяки комплексу високих фізико-механічних характеристик, хімічної та радіаційної стійкості, стійкості до окислення та корозії за високих і надвисоких температур [1, 3, 6]. Відомо, що додавання сполук на основі кремнію до боридів дозволяє істотно покращити їхні механічні характеристики, зокрема підвищити твердість і тріщиностійкість, а також стійкість до окиснення. У нещодавніх роботах авторів було показано, що додавання SiC і застосування гарячого пресування дозволяє істотно покращити механічні характеристики кераміки на основі карбіду бору [11, 12], а також властивості ультрависокотемпературної кераміки на основі боридів гафнію і цирконію [13, 14], одержаної в умовах високих тисків (4,1 ГПа) і високих температур та гарячого пресування ($P = 30$ МПа). Аналіз попередніх результатів досліджень авторів показав, що на характеристики HfB_2 – SiC композитів впливають не тільки кількість добавки SiC і умови спікання (тиск, температура, час витримки та ін.), а і фізико-хімічні властивості порошкоодібного SiC , який використовують як добавку, а саме морфологія і розміри зерен порошоків SiC , кількість присутніх у них домішок, стехіометрія SiC_x .

Метою даного дослідження є проведення детального аналізу та встановлення кореляційних залежностей між фізико-хімічними властивостями добавки SiC , умовами одержання, структурою і хімічним складом спечених зразків

композиційної кераміки на основі $\text{HfB}_2\text{-SiC}$, їхніми механічними характеристиками та жаростійкістю (стійкістю до абляції) під час нагріву на повітрі.

ТЕХНІКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Зразки спікали з порошків HfB_2 без добавок та із сумішей $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ в умовах гарячого пресування під тиском 30 МПа за температур 1850–2000 °С.

Характеристики різних типів SiC (рис. 1), що використовували в даному дослідженні, наведено в табл. 1. Матеріали досліджували за допомогою сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) із застосуванням мікрозондового аналізу, а зображення одержували в режимах вторинних електронів (SEI) та зворотно відбитих електронів (BEI). Параметри елементарної комірки вихідного HfB_2 становили $a = 0,31428$ нм і $c = 0,34763$ нм.

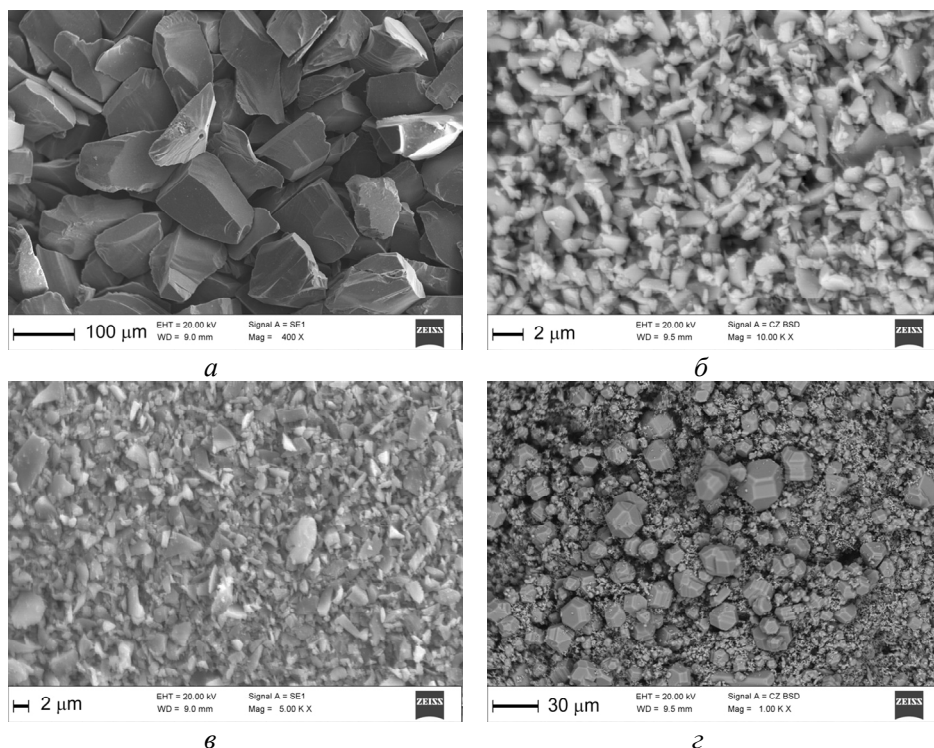


Рис. 1. Мікрознімки порошків SiC типів I–IV (а–г відповідно), одержаних за допомогою СЕМ у режимах SEI (а, в) і BEI (б, г).

На рис. 2 наведено зображення типової суміші $\text{HfB}_2 + 30\text{SiC}^1$ після 3 хв розмелу в планетарному активаторі сталевими шарами.

Було використано порошки SiC двох структурних типів 6H та β , які дещо відрізняються за теоретичною густиною: $6\text{H-SiC} = 3,215$ г/см³ та $\beta\text{-SiC} = 3,218$ г/см³. Як видно з результатів дослідження методами СЕМ та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕРС) використаних у даному дослідженні порошків, основною домішкою є кисень (див. табл. 1). Однак у разі дослідження методом СЕМ ЕРС у $\beta\text{-SiC}$ (типу IV) домішки кисню не було виявлено. Аналіз зображень на рис. 1, г показав, що зерна SiC (IV) розміром 5–10 мкм є монокристалічними з гіперкубічним габітусом і мають форму, близьку до сферич-

¹ Тут і далі вміст домішок SiC приведено в % (за масою).

ної. Зерна SiC (I) розміром 30–50 мкм є уламковими, з гострими краями, містять незначні домішки кисню і мають наближену усереднену стехіометрію $\text{SiC}_{1,6}\text{O}_{0,1}$. Зерна SiC (II), середній розмір яких 3–10 мкм, і SiC (III), середній розмір – 1 мкм, є гострими уламковими і сильно витягнуті в одному напрямку, містять істотно більшу кількість кисню і вуглецю (кількість вуглецю згідно CEM EPC аналізу істотно вища за стехіометрію SiC): $\text{SiC}_{2,3}\text{O}_{0,25}$ і $\text{SiC}_{4,6}\text{O}_{0,75}$, відповідно.

Таблиця 1. Характеристики вихідних SiC порошоків

Тип SiC (див. рис. 1)	Наближена стехіометрія порошоків за результатами CEM EPC		Незначні присутні домішки	Симетрія і кристалографічні параметри a, c, нм	Середній розмір зерен, мкм
	усереднена	мінімально-максимальна кількість елементів			
I	$\text{SiC}_{1,6}\text{O}_{0,1}$	$\text{SiC}_{0,6-2,0}\text{O}_{0,00-0,18}$	Al, $\text{SiO}_{1,5}\text{Na}_{0,1}$, $\text{SiC}_{0,15-0,21}\text{O}_{0,02-0,03}$	6H-SiC $a = 0,3081(4)$ $c = 1,5110(0)$	30–50
II	$\text{SiC}_{2,3}\text{O}_{0,25}$	$\text{SiC}_{0,59-2,11}\text{O}_{0,05-0,16}$ *	не спостерігали	6H-SiC	3–10
III	$\text{SiC}_{4,6}\text{O}_{0,75}$	$\text{SiC}_{2,8-6,2}\text{O}_{0,32-0,96}$	Al, Fe, Ni	6H-SiC	~ 1
IV	$\text{SiC}_{1,5}$	$\text{SiC}_{1,49-2,08}$	не спостерігали	β -SiC $a = 0,4356(5)$	5–10

*Наближений склад крупних зерен.

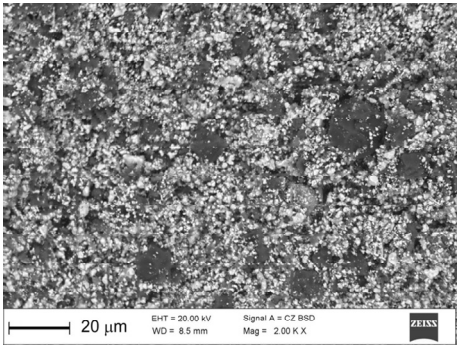


Рис. 2. Суміш $\text{HfB}_2 + 30\text{SiC}$ (IV) після 3 хв розмелювання в планетарному активаторі сталевими кульками; темно-сірі крупні частинки – нерозмелені зерна SiC (IV).

Структуру вихідних порошоків і спечених зразків досліджували методом рентгенівської дифракції за допомогою дифрактометра Ultima IV Rigaku на монохроматичному випромінюванні $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,541841 \text{ \AA}$) у діапазоні кутів $2\theta = 8\text{--}88^\circ$ з кроком сканування $0,05^\circ$ і часом експозиції в точці 2 с. В якості монохроматора використовували монокристал графіту, встановлений перед дифрагованим пучком. Аналіз експериментальних даних проводили за допомогою програм PowderCell 2.4, що дозволяють реалізувати повне уточнення профілю за методом Рітвельда [15]. Мікроструктуру спечених зразків досліджували методами CEM EPC, також досліджували EPC карти розподілу елементів на полірованих поверхнях спечених зразків.

Мікротвердість за Віккерсом та тріщиностійкість визначали за допомогою твердоміра FALCON 500 (Нідерланди), обладнаного оптичним мікроскопом,

цифровою 5-мегапіксельною камерою та комп'ютером. Твердість і тріщино-стійкість визначали під навантаженням 9,8 Н і робили не менше п'яти відбитків під час дослідження кожного зразка. Структура композиційних матеріалів $\text{HfB}_2\text{--SiC}$ під оптичним мікроскопом виглядає дуже строкатою, що істотно ускладнює визначення довжини, на яку розповсюджуються мікротріщини з кутів відбитків індентора. Через це допускаємо, що абсолютні значення тріщино-стійкості, визначені методом індентування, можуть бути не дуже точними. Модуль Юнга оцінювали з використанням резонансного методу, що визначає швидкість розповсюдження ультразвуку. Пористість зразків визначали через порівняння теоретичної густини, визначеної на основі теоретичних густин складових сумішей, з яких спікали зразки, з густиною матеріалів, визначеною за допомогою зважування і обмірювання зразків, але формування твердих розчинів не враховували. У попередніх роботах авторів пористість спечених зразків визначали за допомогою розрахунку адитивної пористості з врахуванням фазового складу спечених зразків, який отримували за допомогою розшифрування рентгенограм методом Рітвельда, і також без врахування можливої зміни теоретичної густини присутніх фаз у результаті формуванні твердих розчинів.

Для проведення тестів на абляцію зі спечених блоків вирізали зразки діаметром 20 мм і товщиною 2,2 мм. Дослідження процесу абляції проводили на спеціальному стенді. Відстань від оксиацетиленового пальника до поверхні зразків становила 13 мм, у горілку подавали суміш газів O_2 і C_2H_2 зі швидкістю 12 і 8 л/хв відповідно.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Умови одержання, структура і характеристики зразків, спечених з HfB_2 та з $\text{HfB}_2\text{--SiC}$ наведено в табл. 2–4 та на рис. 3–8. З результатів дослідження механічних характеристик та тестів на абляцію (див. табл. 3, рис. 3, 4) видно, що на результати впливають не тільки умови спікання і кількість добавки SiC , а й фізико-хімічні властивості доданих порошків SiC . За низьких температур спікання і нетривалих витримок під час виготовлення композитів $\text{HfB}_2\text{--SiC}$ можна одержати матеріали з досить високими значеннями твердості, тріщиностійкості та модуля Юнга, але ці показники, а також густина матеріалів, істотно зростають з підвищенням температури спікання і часу витримки. Це наглядно видно, якщо порівняти, наприклад, параметри спікання і характеристики зразків 4 і 5 (див. табл. 3). Попередні дослідження авторів показали, що найвищі механічні характеристики і найвищу густину в умовах гарячого пресування, використаних у даному дослідженні, можна досягти для композитів, виготовлених з сумішей $\text{HfB}_2\text{--}30\text{SiC}$ за допомогою їхнього спікання під тиском 25–30 МПа за температури 1950 °С протягом 20–30 хв. Тому дані параметри було вибрано для одержання зразків композитів $\text{HfB}_2\text{--SiC}$ з добавками SiC різної якості.

У табл. 2–4 нумерація зразків – згідно з табл. 1 SiC (IV) – зразки 3, 5 і 6. Втрата маси була практично однаковою під час дослідження на абляцію зразків з однаковою (30 %) кількістю SiC (I) (зразок 9) і SiC (IV) (зразок 5), що було виготовлено в однакових умовах і які успішно пройшли тести на абляцію. Такими були зразки, виготовлені з додаванням 20 і 30 % SiC (IV) та зразок 9, виготовлений з додаванням 30 % SiC (I), спечені під тиском 25–30 МПа за температури 1950 °С протягом 20–30 хв. Спечений зразок 2 з HfB_2 без добавок та зразки 10, 11 з додаванням 30 % SiC (II) і SiC (III) відповідно, а також зразок 6 з додаванням 40 % SiC (IV) тести на абляцію не пройшли, оскільки тріснули за істотно нижчих (1455–1900 °С) температур (див. рис. 4). Після

дослідження на абляцію в зразку 3 також виникла тріщина (див. рис. 3), але його було нагріто до високої (2766 °C) температури і витримано за такої температури заданий час (див. рис. 4). Тому можна вважати, що і даний зразок тест на абляцію пройшов успішно. На рис. 6 наведено втрату маси під час тестів на абляцію для різних зразків: зразка 2, спеченого з HfB_2 , зразків 3 і 5, спечених із сумішей з HfB_2 з добавками 20 і 30 % SiC (IV) відповідно, зразка 6 із 40 % SiC (IV), а також для зразка 9 з 30 % SiC (I). Результати показують, що зразки з меншим відсотком добавки SiC (IV) втрачали масу інтенсивніше (див. рис. 6). Втрата маси зразків з 20, 30 і 40 % SiC (IV) становила 0,41, 0,27 і 0,01 мг/с відповідно.

Таблиця 2. Параметри синтезу (тиск p , температура T , час τ), фазовий склад, кристалографічні параметри, густина ρ , пористість Π матеріалів на основі HfB_2 , отриманих за допомогою метода гарячого пресування без добавок та з добавкою SiC (I–IV)

Номер зразка	Вихідна суміш	p , МПа	T , °C	τ , хв	Фазовий склад, %	Кристалографічні параметри, нм		ρ , г/см ³	Π , %
						a	c		
1	HfB_2	30	1850	60	100 HfB_2	0,3142	0,3473	10,79	3,8
2*	HfB_2	30	2000	20	100 HfB_2	—	—	10,93	2,3
3*	HfB_2 –20 SiC (IV)	30	1950	30	78,5 HfB_2 21,5 6H- SiC	0,3142 0,3077	0,3476 1,5092	7,33	2,1
4	HfB_2 –30 SiC (IV)	30	1900	5	70 HfB_2 30 β - SiC	0,3141 0,4356	0,3473	5,84	~ 9
5*	HfB_2 –30 SiC (IV)	25	1950	60	70 HfB_2 30 β - SiC	0,3141 0,4357	0,3474	6,54	0
6*	HfB_2 –40 SiC (IV)	30	1950	30	58 HfB_2 42 6H- SiC	0,3124 0,3080	0,3477 1,5097	5,51	2
7	HfB_2 –30 SiC (I)	30	2000	20	79 HfB_2 18 6H- SiC 3 Hf(BC)	0,3145 0,3078 0,4601	0,3478 1,5110	6,6	0
8	HfB_2 –30 SiC (II)	30	2000	20	85 HfB_2 15 6H- SiC	0,3143 0,3079	0,3476 1,5116	6,25	2,7
9*	HfB_2 –30 SiC (I)	30	1950	20	86 HfB_2 14 6H- SiC	0,3143 0,3079	0,3476 1,5115	6,3	1,9
10*	HfB_2 –30 SiC (II)	30	1950	30	85 HfB_2 15 6H- SiC	0,3143 0,3079	0,3476 1,5112	6,4	0,3
11*	HfB_2 –30 SiC (III)	30	1950	30	85 HfB_2 15 6H- SiC	0,3144 0,3079	0,3478 1,5115	6,5	~ 0

*Зразки, які досліджували на високотемпературну абляцію.

За результатами розшифровки рентгенограм методом Рітвельда, наведеними в табл. 2, видно, що зразки композиційних матеріалів HfB_2 – SiC , виготовлені з додаванням SiC структурного типу 6H, містять істотно меншу кількість фази SiC , ніж кількість порошку SiC , який додавали (зразки 7–11, див. табл. 2). У разі додавання SiC (I) (зразок 7) спостерігали утворення деякої кількості третьої фази Hf(BC) , для зразків 8–11 спостерігали присутність лише двох фаз HfB_2 і 6H- SiC . У разі додавання порошку SiC зі структурою β - SiC кількість фази β - SiC (4, 5, див. табл. 2) в композиційних матеріалах була приблизно такою самою, як і кількість доданої добавки SiC .

Таблиця 3. Механічні характеристики (мікротвердість H_V і тріщиностійкість K_{Ic} за навантаження $P = 9,8$ Н, модуль Юнга E) композитів системи $HfB_2-30SiC$ з додаванням різного типу карбіду кремнію, одержаних гарячим пресуванням за різних значень тиску p , температури T і часу τ

Номер зразка	Вихідна суміш	p , МПа	T , °C	τ , хв	H_V , ГПа	K_{Ic} , МПа·м ^{0,5}	E , ГПа
1	HfB_2	30	1850	60	19,0±0,1	7,7±0,55	550
2*	HfB_2	30	2000	20	19,6±1,0	4,4±0,1	550
3*	$HfB_2-20SiC$ (IV)	30	1950	30	27,7±4,1	4,3±0,8	495
4	$HfB_2-30SiC$ (IV)	30	1900	5	19,5±0,4	6,0±0,9	409
5*	$HfB_2-30 SiC$ (IV)	25	1950	60	38,6±2,5	7,7±0,9	510
6*	$HfB_2-40SiC$ (IV)	30	1950	30	27,7±3,7	5,0±0,45	455
7	$HfB_2-30SiC$ (I)	30	2000	20	28,1±9,6	5,6±0,3	544
8	$HfB_2-30SiC$ (II)	30	2000	20	33,9±5,2	5,1±0,4	414
9*	$HfB_2-30SiC$ (I)	30	1950	30	28,1±11,3	6,1±2,2	477
10*	$HfB_2-30SiC$ (II)	30	1950	30	22,2±0,5	7,4±1,1	473
11*	$HfB_2-30SiC$ (III)	30	1950	30	23,7±0,9	7,9±1,4	458

*Зразки, які досліджували на високотемпературну абляцію.

Таблиця 4. Склад вихідних сумішей, умови спікання і хімічний склад (наближена стехіометрія) фаз, присутніх у зразках спечених композиційних матеріалах HfB_2-SiC , визначений за допомогою СЕМ ЕРС аналізу; наближена стехіометрія вихідних порошків SiC і присутніх у них домішок

Но- мер зраз- ка	Вихідна суміш	p , МПа	T , °C	t , хв	Наближений стехіометричний склад фаз	
					вихідних порошків	спечених композитів
					SiC Домішки	Фази на основі HfB_2 Фази на основі SiC Нові сформовані фази
3*	$HfB_2-20SiC$ (IV)	30	1950	30	$SiC_{1,5}$ —	$HfB_{1,7}O_{0,1}C_{0,9}$ $SiC_{1,2-1,8}O_{0,05-0,36}Hf_{0,003-0,019}Fe_{0,0-0,036}$ $SiC_{8,58}O_{0,09}Hf_{0,004}Fe_{0,004}$
6*	$HfB_2-40SiC$ (IV)	30	1950	30	$SiC_{1,5}$ —	$HfB_{1,5-1,9}O_{0,0-0,08}C_{0,0-1,16}$ $SiC_{1,1-1,4}B_{0,0-0,34}$ $HfC_{2,36}O_{1,56}$
9*	$HfB_2-30SiC$ (I)	30	1950	30	$SiC_{1,6}O_{0,1/}$ $Al, SiO_{1,5}Na_{0,1},$ $SiC_{0,15-0,21}O_{0,02-0,03}$	$HfB_{1,45-1,93}O_{0,06-0,08}$ $SiC_{1,12-1,42}B_{0,0-0,34}$ —
10*	$HfB_2-30SiC$ (II)	30	1950	30	$SiC_{2,3}O_{0,25}$ —	$HfB_{1,58-1,65}O_{1,1-0,8}C_{0,0-0,3}N_{0,0-0,2}$ $SiC_{1,9-3,4}O_{0,6-0,7}B_{0,0-0,4}N_{0,0-0,15}Fe_{0,07-0,3}$ $HfB_{0,35}C_{1,4}O_{0,8}$
11*	$HfB_2-30SiC$ (III)	30	1950	30	$SiC_{4,6}O_{0,75/}$ Al, Fe, Ni	$HfB_{1,67-2,1}O_{0,65}C_{0,94}$ $SiC_{1,1-1,14}O_{0,0-0,044}Hf_{0,01-0,03}$ $SiC_{2,75}O_{1,84}B_{0,67}Hf_{0,065}Fe_{0,49}$

*Зразки, які досліджували на високотемпературну абляцію.

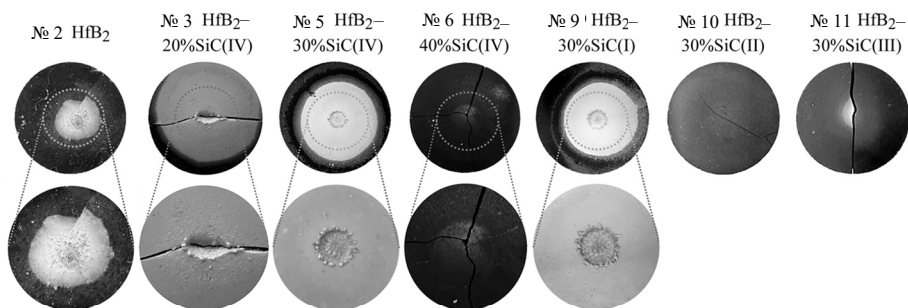


Рис. 3. Зображення зразків після проведених досліджень на високотемпературну абляцію; нумерація зразків згідно з табл. 2 і 3.

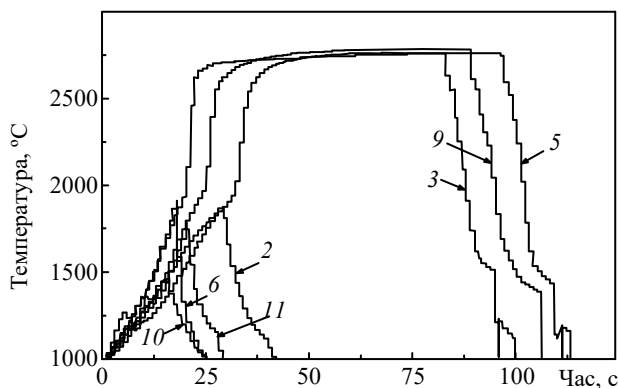


Рис. 4. Температурно-часові режими ($T_{\max} = 1870$ (2), 2766 (3, 5), 1900 (6), 2780 (9), 1455 (10), 1787 (11) °C) під час дослідження стійкості зразків до абляції; нумерація зразків згідно з табл. 1 і 2.

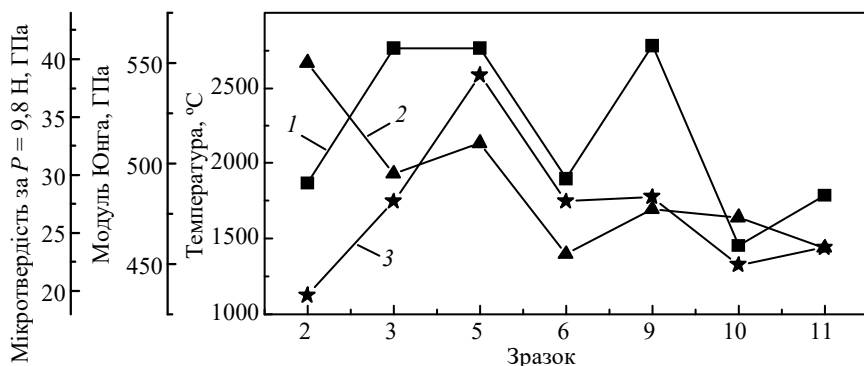


Рис. 5. Максимальна температура нагріву (1) під час дослідження на абляцію, модуль Юнга (2) та мікротвердість (3) за навантаження $P = 9,8$ Н для зразків 2, 3, 5, 6, 9, 10, 11, що досліджували на абляцію; нумерація зразків згідно табл. 2 і 3.

Істотне зменшення кількості SiC у спечених матеріалах у разі додавання SiC структурного типу 6Н можна пояснити формуванням твердих розчинів у процесі спікання за рахунок взаємної дифузії елементів або випаровуванням деяких елементів через інконгруентний характер плавлення сполук. У зв'язку з цим було ретельно досліджено структуру спечених зразків СЕМ ЕРС аналізом та EDX картуванням. Результати наведено в табл. 4 та на рис. 7 і 8.

Аналіз результатів, наведених у табл. 4, свідчить про те, що в композитних матеріалах фази на основі HfB_2 містять у своєму складі кисень, а також можуть містити вуглець і азот. Найменшу кількість кисню спостерігали у фазах дибориду гафнію в композитах з додаванням SiC типів I і IV (зразки 3, 6 і 9, див. табл. 4). Причому, у зразку 9 композита з SiC (I) у фазі HfB_2 вуглецю взагалі виявлено не було. А у зразку 6 із 40 % SiC (IV) (який не пройшов тест на абляцію) була виявлена також фаза $\text{HfC}_{2,36}\text{O}_{1,56}$. У зразку, виготовленому з HfB_2 –20 SiC (IV) (який пройшов тест на абляцію), у фазі на основі HfB_2 була присутня незначна кількість кисню і досить значна кількість вуглецю.

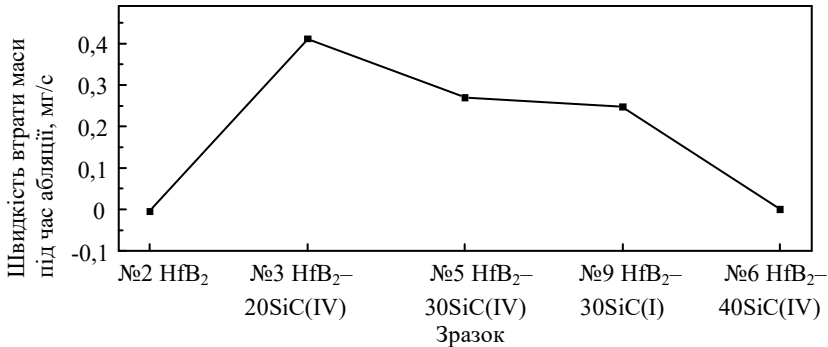


Рис. 6. Швидкість втрати маси під час абляції у зразків з HfB_2 та композиційних матеріалів, виготовлених з сумішей HfB_2 – SiC (I) і HfB_2 – SiC (IV).

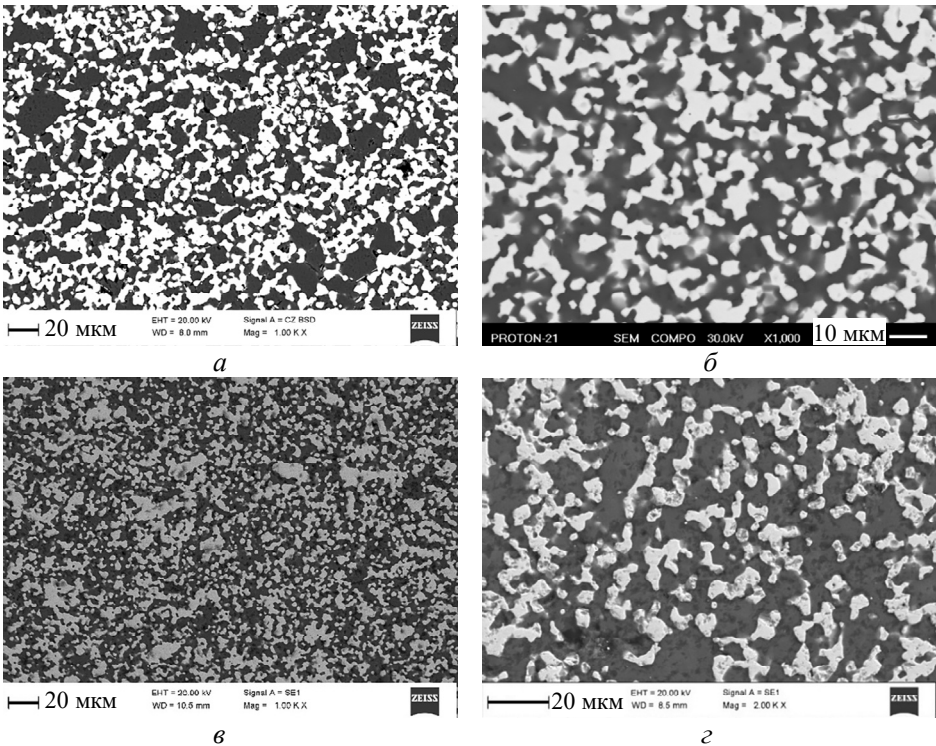
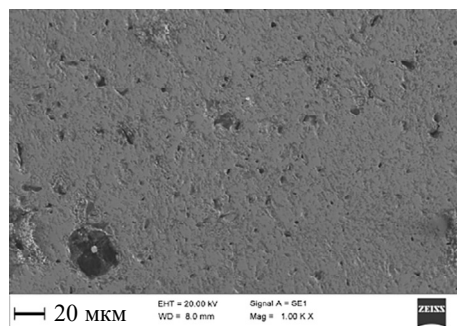


Рис. 7. Мікроструктура зразків 9 (а), 10 (б), 11 (в), і 5 (г), отриманих під тиском 30 МПа за температури 1950 °С протягом 30 хв із сумішей HfB_2 –30 SiC типів I–IV, та спеченого за таких самих умов зразка 2 з HfB_2 без добавок (д); наближені хімічні склади присутніх фаз – див. табл. 4; на зображеннях а–г темно-сірий колір – фаза на основі SiC , а найсвітліший – фаза на основі HfB_2 .



∂

Рис. 7. (Продовження).

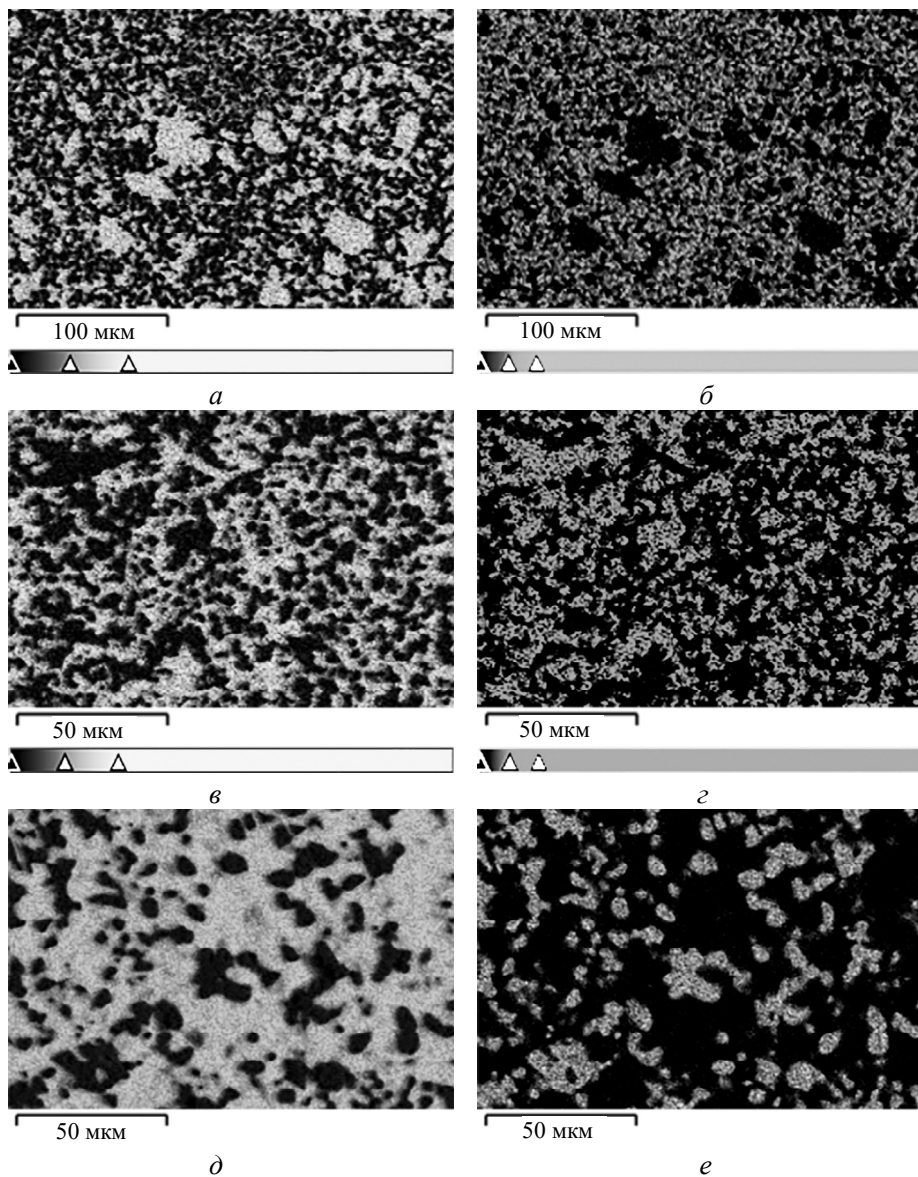


Рис. 8. СЕМ EPC карти розподілу $\text{Si } K\alpha_1$ (а, в, д) і $\text{Hf } L\alpha_1$ (б, г, е) у структурах зразків 9 (а, б), 11 (в, г) і 6 (д, е); темні ділянки на картах розподілу свідчать про відсутність даного елемента в цьому місці.

У композитах, виготовлених із сумішей з додаванням SiC типів II і III (зразки 10 і 11 відповідно) у фазі HfB₂ було виявлено істотно більшу кількість кисню, ніж у разі додавання SiC типів I і IV, причому у разі додавання SiC типу II кількість кисню була більшою, ніж SiC типу III. Але у фазі HfB₂ композита, виготовленого з SiC типу III, була присутня більша кількість вуглецю, а у фазі HfB₂ композита, виготовленого з SiC типу II, спостерігали ще й азот.

Автори не стверджують, що знайдено чітку кореляцію між кількістю домішки кисню у фазі HfB₂ композитів і стійкістю до абляції, але у зразках, які пройшли тест на абляцію, кисню в структурі цієї фази було істотно менше, ніж у зразках композитів з тією самою кількістю добавки SiC типів II і III, виготовлених у тих самих умовах, які не пройшли тести на абляцію.

Аналіз фаз на основі SiC, що входять до структури композитів HfB₂-SiC, також наведено в табл. 4 в порівнянні зі складом вихідних порошків SiC. Фаза SiC у композиті, що виготовили з додаванням SiC типу I у зразку 9 (30 %) містить лише домішки бору і ніяких інших фаз, крім фаз на основі SiC чи HfB₂. Присутність бору у фазі на основі SiC було помічено і у зразках 6 і 10 із SiC типів IV (40 %) і II (30 %) відповідно, але бор був відсутній у фазі SiC зразка 3, виготовленого з SiC типу IV (20 %). Однак у фазі SiC зразка 3 також у невеликих кількостях були присутні Hf і Fe і дещо більша кількість O; крім цього, у композиті було виявлено також фазу з приблизною стехіометрією SiC_{8,58}O_{0,09}Hf_{0,004}Fe_{0,004} (див. табл. 4).

У фазах на основі SiC у зразках 10 і 11, що не пройшли тест на абляцію, було виявлено в незначній кількості O, B, N і Fe (зразок 10 із SiC(II)) та O, Hf (зразок 11 із SiC (III)). Поряд з цим у зразку 11 було виявлено ще й фазу SiC_{2,75}O_{1,84}B_{0,67}Hf_{0,065}Fe_{0,49}.

Тобто, у всіх досліджених композитах спостерігали формування твердих розчинів, що безсумнівно впливало на характеристики матеріалів, але встановити чіткі кореляції між особливостями структури, механічними властивостями та жаростійкістю авторам поки що не вдалося. Можна тільки зауважити, що в зразках, що не пройшли тест на абляцію (тріснули за нижчих температур) у присутніх фазах спостерігали дещо більшу кількість домішкового кисню, як і у вихідних порошках SiC, але про строгі залежності мова поки що не йде, що свідчить про необхідність проведення детальних подальших досліджень.

Результати, наведені на рис. 5, свідчать про те, що зразки 3, 5, 9, які витримали тест на абляцію, мали одночасно високі значення твердості та модуля Юнга, що може бути пов'язано не лише з хімічним складом присутніх фаз і формуванням твердих розчинів, але й з розташуванням фаз і розміром їхніх зерен у структурах композитів.

На рис. 7, *a–г* наведено мікроструктуру композитів HfB₂-30SiC, виготовлених з різних типів SiC I–IV. Зерна фази на основі HfB₂ на всіх зображеннях мікроструктур виглядають найсвітлішими. Помітно менш рівномірний розподіл HfB₂ і більші відстані між зернами фази SiC у деяких місцях у зразках з добавками SiC типів I і IV (див. рис. 7, *a* і *г* відповідно), що успішно пройшли тест на абляцію, у порівнянні зі структурами зразків, виготовлених з додаванням SiC типів II і III (див. рис. 7, *б* і *в* відповідно). Про такий самий розподіл фаз свідчать і CEM EPC карти розподілу елементів Hf і Si на рис. 8, *a*, *б*, де показано розподіл елементів для зразка 9 з SiC типу I (пройшов тест на абляцію) і для зразка 11 з SiC типу III (не пройшов тест на абляцію).

Вихідні порошки SiC типів I і IV мали середній розмір зерен істотно крупніший за розмір зерен порошків типів II і III. Причому, навіть після розмелу в планетарному активаторі, про що свідчить рис. 2, у суміші залишались зерна

SiC досить великих розмірів, що спричиняло після спікання менш рівномірний розподіл фази на основі SiC і формування більших (до 20 мкм) областей, де зерна фази на основі SiC були відсутні. Такі особливості структури також вплинули на механічні характеристики матеріалів.

Додавання SiC навіть із зернами крупних розмірів, але в більшій кількості (наприклад, зразок 6 з 40 % SiC типу IV), приводило до формування суцільного каркасу з SiC після спікання (див. рис. 8, *д, е*), у результаті чого утворювалася структура, що мала нижчі значення модуля Юнга κ і яка розтріскувалася за нижчої температури під час тестів на абляцію.

ВИСНОВКИ

Дослідження впливу кількості та фізико-хімічних характеристик добавки порошкоподібного SiC (з різною морфологією і розмірами зерен, різним хімічним складом, кристалографічною структурою 6H і β) до HfB_2 на властивості і структуру ультрависокотемпературних HfB_2 -SiC композитів показало наступне.

Кращі зразки композитів, виготовлені з сумішей HfB_2 -(20–30)SiC методом гарячого пресування, були стійкими до абляції (втрата маси становила 0,25 мг/с) за температури 2766–2780 °C.

Кращі механічні властивості (твердість та модуль Юнга) і жаростійкість або стійкість до абляції мали композити, виготовлені з додаванням порошків SiC з більш крупними зернами: 30–50 мкм (уламкоподібними з гострими кромками) чи 5–10 мкм (кубичним або гіперкубичними), що зовсім не містили домішкового кисню або містили незначну його кількість із наближеною стехіометрією $\text{SiC}_{1,5-1,6}\text{O}_{0,0-0,1}$ (визначеною ЕРС аналізом). Розподіл зерен фази SiC у мікроструктурі таких спечених композитів з HfB_2 -30SiC був менш однорідним, тобто мікроструктура містила досить великі (до 20 мкм) області без фази на основі SiC. Формування суцільного каркасу з SiC, що спостерігалось у разі додавання 40 % SiC призводило до погіршення стійкості до абляції, зниження модуля Юнга і розтріскування зразків за нижчих температур.

Згідно з рентгенофазовим аналізом у композитах, виготовлених з додаванням β -SiC, після спікання кількість фази SiC відповідала кількості доданого порошкоподібного SiC, а в зразках, спечених з 6H-SiC, кількість цієї фази була істотно меншою, іноді вдвічі, але у всіх композитах спостерігали після спікання формування твердих розчинів через взаємну дифузію елементів у тому чи іншому ступені.

Хоча строгих кореляційних залежностей між хімічним складом вихідних порошків SiC та присутніх фаз і твердих розчинів у композитах не було встановлено, але було помічено, що вищу жаростійкість, твердість та модуль Юнга мали композити, до складу фаз яких після спікання входило менше кисню і які було виготовлено з вихідних порошків SiC, що не містили (або містили незначну кількість) кисню, і стехіометрія яких була близькою до $\text{SiC}_{1,5-1,6}$.

Втрата маси під час тестів на абляцію для зразків, що успішно пройшли тест на абляцію, була більшою у разі меншої (20 %) кількості доданого SiC і була практично однаковою для зразків, виготовлених з додаванням SiC типів I і IV в однакової (30 %) кількості і спечених в однакових умовах.

ФІНАНСУВАННЯ

Дані дослідження виконано в рамках теми III-5-23 (0786) “Дослідження закономірностей та оптимізація параметрів спікання композиційних матеріалів на основі тугоплавких боридів і карбідів, їх фізико-механічних властивостей з метою отримання виробів складної форми для високотемпературної техніки

з робочою температурою до 2000 °C”, що виконували за Постановою Бюро ВФТПМ НАН України від 20.09.2022 рр., протокол № 12, (2023–2025 рр.), а також за проектами Slovak Research and Development Agency (Контракт № APVV-21-0402] та SAS-TUBITAK/JRP/2023/807/HiTemCom, № 720464) та проект SPS G8391 в рамках Програми “Наука заради миру та безпеки”.

ПОДЯКА

Автори Х. Унсал, М. Гірчак, Т.О. Пріхна висловлюють подяку за підтримку Slovak Research and Development Agency.

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів.

P. P. Barvitskyi¹, T. O. Prikhna¹, H. Ünsal², V. E. Moshchil¹,
M. Hičák², P. Tatarko², M. V. Karpets³, A. S. Lokatkina¹,
V. M. Kolodnitskyi¹, V. V. Bilorusets¹, S. S. Ponomaryov⁴,
L. M. Devin¹, S. V. Rychev¹, O. V. Prysiashna¹, A. A. Marchenko¹

¹Bakul Institute for Superhard Materials,

National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

²Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences,
Bratislava, Slovakia

³National Technical University of Ukraine

“Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”, Kyiv, Ukraine

⁴Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics,

National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

Influence of content, physic and chemical properties of SiC
on the heat resistance and mechanical characteristics
of ultra-high-temperature HfB₂-SiC composites
hot-pressed-produced

This publication presents the results of a study of the influence of content of SiC additives to HfB₂ and their physical and mechanical properties (morphology and grain size of SiC powders, amount and chemical composition of impurities present in them, crystal structure 6H or β) on the level of densification of ultra-high-temperature (UHT) HfB₂-SiC composites prepared by hot pressing, their mechanical properties (such as hardness, fracture toughness and Young's modulus), as well as heat resistance (resistance to ablation) when heated in air to high temperatures with a gas burner. The Vickers microhardness, H_V, and fracture toughness, K_{IC}, of the best of the developed composites were H_V = 38.6±2.5 GPa, K_{IC} = 7.7±0.9 MPa m^{0.5} (under indentation load of 9.8 N), Young's modulus 510 GPa. This composite was made from a mixture of HfB₂ – 30 wt % β-SiC (5–10 μm) by hot pressing under a pressure of 30 MPa, 1950 °C, 30 min. and had a specific gravity of 6.54 g/cm³. Studies of the resistance to ablation of hot-pressed HfB₂ and HfB₂-SiC samples heated by a gas burner showed that HfB₂ ceramics with the addition of 30 wt % SiC with average grain sizes of 30–50 μm (fragmented grains with sharp edges with approximate stoichiometry SiC_{1.6}O_{0.1}, 6H-SiC) and 5–10 μm (single-crystal grains with a hypercubic shape, close to spherical, practically free of impurities, with approximate stoichiometry SiC_{1.5}, β-SiC) have significantly higher thermal resistance – up to temperatures of 2766 and 2780 °C, respectively (mass loss of 0.25 mg/s) than HfB₂ ceramics without additives, samples of which cracked already at 1870 °C. A heat resistance of composite ceramics HfB₂-30 wt % SiC, made with the addition of SiC with sharp fragment grains of 1 μm in size (with a lamellar or strongly elongated in one direction grains, with an approximate stoichiometry of SiC_{4.6}O_{0.75}, 6H-SiC) or 3–10 μm (with an approximate stoichiometry of SiC_{2.3}O_{0.25}, 6H-SiC) was much lower: samples cracked already at a temperature of 1787 and 1455 °C, respectively. Better heat resistance (or resistance to ablation) of HfB₂-SiC ceramics when adding certain types of SiC is explained by higher values of hardness and Young's modulus, formation of solid solutions based on the HfB₂ and SiC

phases with a small amount of admixture oxygen and by the distribution of the present phases in the composite.

Keywords: HfB_2 -SiC ultra-high-temperature composites, hot pressing, microhardness, fracture toughness, Young modulus, heat resistance (resistance to ablation).

1. Ghosh D., Subhash G. Scratch studies in boron-rich lightweight and ultrahigh temperature ceramic. In: Boron Rich Solids. NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics. The Netherlands, Dordrecht: Springer, 2010. P. 83–94.
2. Bellosi A., Guicciardi S., Medri V., Monteverde F., Sciti D., Silvestroni L., Lugovy M., Orlovskaya N. Processing and properties of ultra-refractory composites based on Zr- and Hf-borides: state of the art and perspectives. In: Boron Rich Solids. NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics. The Netherlands, Dordrecht: Springer, 2010. P. 147–160.
3. Levashov E.A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Shtansky D.V. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced materials and coatings. *Int. Mater. Rev.* 2017. Vol. 62, no. 4. P. 203–239.
4. Pogozhev Yu.S., Iatsyuk I.V., Potanin A.Yu., Levashov E.A., Novikov A.V., Kochetov N.A., Kovalev D.Yu. The kinetics and mechanism of combusted Zr–B–Si mixtures and the structural features of ceramics based on zirconium boride and silicide. *Ceram. Int.* 2016. Vol. 42, no. 15. P. 16758–16765.
5. Potanin A.Yu., Astapov A.N., Pogozhev Yu.S., Rupasov S.I., Shvyndina N.V., Klechkovskaya V.V., Levashov E.A., Timofeev I.A., Timofeev A.N., Oxidation of HfB_2 -SiC ceramics under static and dynamic conditions. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2021. Vol. 41, no. 16. P. 34–47.
6. Potanin A.Yu., Vorotilo S., Pogozhev Yu.S., Rupasov S.I., Loginov P.A., Shvyndina N.V., Sviridova T.A., Levashov E.A., High-temperature oxidation and plasma torch testing of MoSi_2 - HfB_2 -MoB ceramics with single-level and two-level structure. *Corros. Sci.* 2019. Vol. 158, art. 108074.
7. Vorotilo S., Potanin A.Yu., Pogozhev Yu.S., Levashov E.A., Kochetov N.A., Kovalev D.Yu. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced ceramics MoSi_2 - HfB_2 -MoB. *Ceram. Int.* 2019. Vol. 45, no. 1. P. 96–107.
8. Paul T.R., Mondal M.K., Mallik M. Microstructure dependent physical and mechanical properties of spark plasma sintered ZrB_2 - MoSi_2 -SiCw composites. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2019. Vol. 79. P. 131–137.
9. Chakraborty S., Debnath D., Mallick A.R., Das P.K. Mechanical, tribological, and thermal properties of hot-pressed ZrB_2 - B_4C composite. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2015. Vol. 12, no. 3. P. 568–576.
10. Monteverde F., Guicciardi S., Melandri C., Dalle Fabbriche D. In: Boron Rich Solids. NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics. The Netherlands, Dordrecht: Springer, 2010. P. 261–272.
11. Prikhna T.A., Barvitskiy 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.
12. Devin L.M., Prikhna T.O., Barvitskiy P.P., Rychev S.V., Karpets M.V., Moshchil V.E., Tsysar M.O., Ponomaryov S.S., Prisyazhna 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.
13. Prikhna T.O., Lokatkina A.S., Barvitskiy P.P., Karpets M.V., Ponomaryov S.S., Bondar A.A., Büchner B., Werner J., R. Kluge, Moshchil V.E., Borymskiy O.I., Devin L.M., Rychev S.V., Haber R., Yasar Zeynep Ayguzer, Matovic B., Rucki M., Prisyazhna O.V. Structure, mechanical properties, and high-temperature stability of ZrB_2 - and HfB_2 -based materials. *J. Superhard Mater.* 2023. Vol. 45, no. 5. P. 321–335.
14. Prikhna T.O., Ünsal H., Barvitskiy P.P., Moshchil V.E. Ablation tests of hot-pressed ultra-high-temperature HfB_2 and HfB_2 -SiC ceramic. *J. Superhard Mater.* 2025. Vol. 47, no. 4. P. 333–335.
15. McCusker L.B., Von Dreele R.B., Cox D.E., Louër D., Scardi P. Rietveld refinement guidelines. *J. Appl. Crystallogr.* 1999. Vol. 32, no. 1. P. 36–50.

Надійшла до редакції 13.08.25

Після доопрацювання 18.08.25

Прийнята до опублікування 20.08.25