Одержання, структура, властивості

УДК 666.3-135:66.091.3:620.187

Т. О. Пріхна[1,*], П. П. Барвіцький[1], М. В. Карпець[2], І. П. Фесенко[1], В. Є. Мощіль[1], А. С. Локаткіна[1], В. В. Білорусець[1], С. С. Пономарьов[1], Б. Бюхнер[3], В. М. Колодніцький[1], М. Руцький[4], Е. С. Геворкян[4], А. А. Марченко[1]

[1]Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, м. Київ, Україна

[2]Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського", м. Київ, Україна

[3]Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung, Dresden, Germany

[4]Casimir Pulaski Radom University, Radom, Poland

**prikhna@ukr.net*

Вплив додавання SiC на структуру, механічні властивості та теплопровідність композитів на основі HfB_2

Досліджено вплив порошкоподібної добавки SiC (β-SiC, з середнім розміром зерен 5–10 мкм гіперкубічного габітусу, з наближеною стехіометрією $SiC_{1,5}$ згідно з SEM EDX) у кількості 10–50 % (за масою) на структуру, механічні властивості та теплопровідність ультрависокотемпературних композитів на основі HfB_2, одержаних в умовах гарячого пресування (під тиском 30 МПа за температури 1950 °С). Додавання SiC у кількості 10 % (за масою) практично не приводило до зниження теплопровідності у порівнянні зі значеннями, наведеними в літературі для однофазного HfB_2. Для композита HfB_2–10 % (за масою) SiC теплопровідність становила 117–128 Вт/(м·К). У разі додавання більшої кількості SiC (20–50 % (за масою)) спостерігали деяке зниження теплопровідності до 82–96 Вт/(м·К), але підвищення концентрації SiC у даних межах практично не впливало на теплопровідність. У разі збільшення кількості SiC у діапазоні від 10 до 30 % (за масою) спостерігали збільшення кристалографічних параметрів a і c у HfB_2 та параметра a у SiC, а також об'ємів елементарних комірок обох фаз. Подальше збільшення кількості SiC до 40 % (за масою) приводить до різкого зменшення кристалографічних параметрів обох фаз та об'ємів елементарних комірок. Крім фаз HfB_2 та β-SiC у композитах з додаванням 20–40 %

© Т. О. ПРІХНА, П. П. БАРВІЦЬКИЙ, М. В. КАРПЕЦЬ, І. П. ФЕСЕНКО, В. Є. МОЩІЛЬ, А. С. ЛОКАТКІНА, В. В. БІЛОРУСЕЦЬ, С. С. ПОНОМАРЬОВ, Б. БЮХНЕР, В. М. КОЛОДНІЦЬКИЙ, М. РУЦЬКИЙ, Е. С. ГЕВОРКЯН, А. А. МАРЧЕНКО, 2026

(за масою) β-SiC формується фаза Hf(B,C) у кількості 3–7 % (за масою), а в зразках з додаванням 40 % (за масою) β-SiC спостерігали ще й формування фази 6H-SiC. Результати дослідження карт розподілу елементів методом Оже-спектроскопії показали, що в спечених зразках композитів HfB_2–SiC формуються тверді розчини. Збільшення концентрації β-SiC у шихті з 10 до 30 % (за масою) приводить до монотонного зростання мікротвердості та тріщиностійкості спечених композитів: H_V(9,8 Н) = 23,6±1,8 ГПа, K_{Ic} = 4,0±0,5 МПа·м^{0,5} у разі додавання 10 % (за масою) SiC; H_V(9,8 Н) = 27,7±4,1 ГПа, K_{Ic}= 4,3±0,8 МПа·м^{0,5} у разі додавання 20 % (за масою) SiC; H_V(9,8 Н) = 38,6±10,7 ГПа, K_{Ic}=7,7±1,0 МПа·м^{0,5} у разі додавання 30 % (за масою) SiC. Додавання більшої кількості SiC приводить до зменшення твердості та тріщиностійкості: HV(9,8 Н) = 27,7±3,7 ГПа, K_{Ic}=5,0±0,5 МПа·м^{0,5} у разі додаванні 40 % (за масою) SiC.

***Ключові слова**: ультрависокотемпературні композити HfB_2–SiC, гаряче пресування, мікротвердість, тріщиностійкість, теплопровідність.*

ВСТУП

Ультрависокотемпературна кераміка на основі тугоплавких боридів, карбідів і силіцидів характеризується високою термостійкістю, теплопровідністю, електропровідністю, окиснювальною та корозійною стійкістю за надвисоких температур і її застосовують для виготовлення елементів аерокосмічної техніки, апаратів, що повертаються на землю, гіперзвукових літаків, наприклад, газових сопел, форсунок, обтічників, передніх кромок крил, важконапружених конструкційних елементів та ін. [1–10]. Сукупність високих теплофізичних (високої теплопровідності, помірного коефіцієнта теплового розширення) і механічних властивостей (високих значень модуля пружності та твердості) у поєднанні зі значною стійкістю до окислення [11] забезпечує переваги матеріалів на основі HfB_2 порівняно з іншими диборидами перехідних металів, зокрема ZrB_2.

Підвищення експлуатаційних характеристик кераміки на основі HfB_2 можна досягти за допомогою її модифікування другою фазою, насамперед карбідом кремнію. Показано, що введення SiC приводить до покращення механічних властивостей композитів у порівнянні з однофазною боридною керамікою, наприклад такою, як HfB_2, B_4C та ін. [12–15], також покращується стійкість до абляції композитів на основі HfB_2 [16]. Нещодавніми дослідженнями авторів було показано, що на властивості композитів HfB_2–SiC впливає не тільки кількість добавки порошкоподібного SiC у шихту, а і структурний тип SiC, розмір зерен SiC, їхній габітус, стехіометрія фази SiC, тип та кількість домішкових елементів у SiC [17].

З літературних джерел відомо, що теплопровідність за кімнатної температури HfB_2, одержаного різними методами, становить 107–125 Вт/(м·К) [18, 19], а β-SiC – 131 Вт/(м·К) [20]. Композити на основі HfB_2–20 % (за об'ємом) SiC мають дещо нижчу теплопровідність – 44 Вт/(м·К) [21] та 78 Вт/(м·К) [22]. А композити, виготовлені із сумішей HfB_2–5, 20. 30 % (за об'ємом) SiC–5 % (за об'ємом) TaB_2 методом електроіскрового спікання (spark plasma sintering (SPS)), мали теплопровідність 77,9, 88,9 та 118,4 Вт/(м·К) відповідно [23]. Їхні мікротвердість та тріщиностійкість за навантаження 9,8 Н становили: 24,0±1,3 ГПа і 3,4±0,5 МПа·м^{0,5}; 26,3±1,0 ГПа і 3,4±0,2 МПа·м^{0,5}; 28,5±1,2 ГПа і 3,3±0,4 МПа·м^{0,5} відповідно [23].

У [17] авторами було показано, що найкращими характеристиками з погляду стійкості до абляції, твердості та тріщиностійкості мали композити

HfB_2–SiC, виготовлені з додаванням β-SiC із середнім розміром зерен 5–10 мкм гіперкубічного габітусу, з наближеною стехіометрією $SiC_{1,5}$ згідно з SEM EDX.

Метою даного дослідження було вивчення впливу концентрації (10–50 %[1]) добавки β-SiC з перерахованими вище характеристиками на структуру, теплопровідність, мікротвердість та тріщиностійкість композитів HfB_2–SiC, виготовлених методом гарячого пресування в оптимальних умовах, визначених у результаті попередніх досліджень [17].

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ

Досліджували вихідні порошки HfB_2 з розміром зерен < 5 мкм і параметрами елементарної комірки *a* і *c*, що дорівнювали 0,31428 і 0,34763 нм відповідно, та об'ємом $V = 0{,}03434$ нм^3 (параметри комірки та об'єм були визначені за допомогою уточнення методом Рітвельда даних рентгенівської дифракції авторами даної роботи) та β-SiC із середнім розміром зерен 5–10 мкм гіперкубічного габітусу (рис. 1), наближеною стехіометрією $SiC_{1,5}$ (мінімальний і максимальний елементний склад – $SiC_{1,49–2,08}$), визначеною за допомогою мікрорентгенівського аналізу (EDX), виконаного за допомогою скануванльному електронному мікроскопі (СЕМ), кубічної сингонії з параметром елементарної комірки $a = 0{,}4356(5)$ нм об'ємом $V = 0{,}08268$ нм^3, також визначеними за допомогою рентгенівської дифракції з уточненням методом Рітвельда. Суміші HfB_2–(10–50 %)β-SiC після розмелу у високошвидкісному планетарному активаторі спікали методом гарячого пресування (HotP) під тиском 30 МПа за температури 1950 °С протягом 0,5 год. Для порівняння використовували зразки, спечені методом гарячого пресування під тиском 30 МПа, з подібного порошку HfB_2 за температури 1850 °С протягом 1 год.

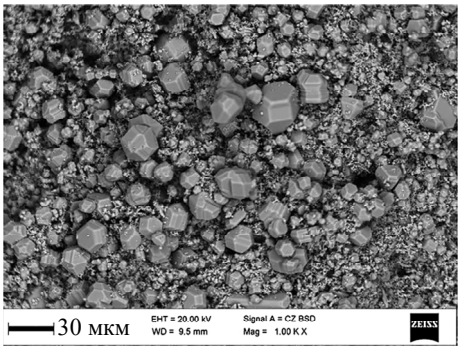


Рис. 1. Загальний вигляд порошків β-SiC із середнім розміром зерен 5–10 мкм гіперкубічного габітусу; знімок одержано за допомогою СЕМ у режимі зворотно відбитих електронів.

Для ізоляції матеріалу від графітових елементів пресформи (матриці та пуансонів), а також для зменшення тертя, робочі поверхні оснастки покривали розчином порошкоподібного гексагонального нітриду бору (*h*BN) в органічному розчиннику. Розчинник швидко випаровувався після нанесення на графітові поверхні. Спечені керамічні зразки отримували у вигляді дисків діаметром 35 мм та висотою 10 мм, з яких вирізали зразки певних розмірів для визначення механічних властивостей і вимірювання теплопровідності.

Теплопровідність визначали за кімнатної температури нестаціонарним методом із використанням приладу ИТ-3 МХТИ [24], призначеного для дослідження високотеплопровідних матеріалів. Зразки для вимірювань вирізали у формі

[1] Тут і далі вміст домішок SiC приведено в % (за масою), якщо не наведено інше.

пластин розміром 15×20 мм, товщиною 1 мм; поверхні пластин шліфували. Метод базується на короткочасному імпульсному нагріванні зразка (10–30 с) з подальшим охолодженням до початкової температури. Тепловий потік спрямований уздовж зразка − від нагрівника до теплоприймача. Коефіцієнт теплопровідності λ визначали за часовим інтегралом різниці температур під час стадій нагрівання та охолодження, який є обернено пропорційним λ. Відносна похибка вимірювань не перевищувала 5 %.

Фазовий аналіз зразків та їхню кристалічну структуру визначали методом рентгенівської дифракції в діапазоні кутів 2θ = 8–88° за допомогою дифрактометра Ultima IV (Rigaku). Використовували монохроматичне випромінювання Cu$K\alpha$ (довжина хвилі λ = 1,541841 Å), крок сканування – 0,05° і час експозиції в точці – 2 с. Аналіз експериментальних даних проводили за допомогою пакета програм PowderCell 2.4 з використанням повнопрофільного методу Рітвельда [25], що дає можливість отримати дані про структуру кристалічних матеріалів, зокрема про параметри елементарної комірки, координати атомів, параметри теплових коливань та ін. Мікроструктуру спечених зразків досліджували методами СЕМ і EDX та Оже-спектроскопії із використанням сканувального Оже-мікроскопа JAMP−9500F (JEOL "Japan Electron Optics Laboratory", Японія), а також сканувального електронного мікроскопа EVO 50 XVP ("Carl Zeis", Німеччина).

Мікротвердість і тріщиностійкість визначали за допомогою твердоміра Falcon-500 індентором Віккерса за навантаження 9,8 Н. Вимірювання довжини тріщин, що розповсюджуються з кутів відбитка індентора, та діагоналей відбитка дозволяє оцінити тріщиностійкість матеріалу за формулою, запропонованою Евансом і Чарльзом [26]:

$$K_{1c} = 7{,}42 \cdot 10^{-2} \frac{P}{C_{1,5}},$$

де P – навантаження на індентор; $C = (2C_x + 2C_y)/4$, де $2C_x$, $2C_y$ – сума довжин тріщин та діагоналі відбитку за відповідною віссю.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

У табл. 1 наведено фазовий склад гарячепресованих зразків, отриманий за допомогою уточнення дифрактограм методом Рітвельда, а також параметри та об'єми елементарних комірок фаз HfB_2 та β-SiC, присутніх у спечених матеріалах.

Таблиця 1. Характеристики гарячепресованих зразків: фазовий склад, визначений методом рентгенівської дифракції з уточненням методом Рітвельда, параметри елементарних комірок *a*, *c*, об'єм елементарних комірок *V*

Склад вихідних сумішей, %	Фазовий склад матеріалу спеченого зразка, %	HfB_2			β-SiC	
		a, нм	*c*, нм	*V*, нм^3	*a*, нм	*V*, нм^3
HfB_2	100HfB_2	0,31389	0,34724	0,03421	–	–
90HfB_2–10β-SiC	90HfB_2	0,31399	0,34728	0,03424	0,43558	0,08264
	10β-SiC					
80HfB_2–20β-SiC	75HfB_2	0,31403	0,34736	0,03425	0,43562	0,08267
	19β-SiC					
	6Hf(B,C)					

Таблиця 1. (Продовження)

70HfB_2–30β-SiC	69HfB_2	0,31419	0,34766	0,03431	0,43570	0,08271
	28β-SiC					
	3Hf(C, B)					
60HfB_2–40β-SiC	52HFB_2	0,31366	0,34707	0,03415	0,43552	0,08261
	37β-SiC					
	7Hf(B,C)					
	4(6H-SiC)					

На рис. 2 показано залежності зміни кристалографічних параметрів та об'ємів елементарних комірок фаз HfB_2 і β-SiC спечених зразків від кількості добавки β-SiC (згідно з табл. 1), а також параметри і об'єм елементарних комірок вихідних порошків HfB_2 і β-SiC.

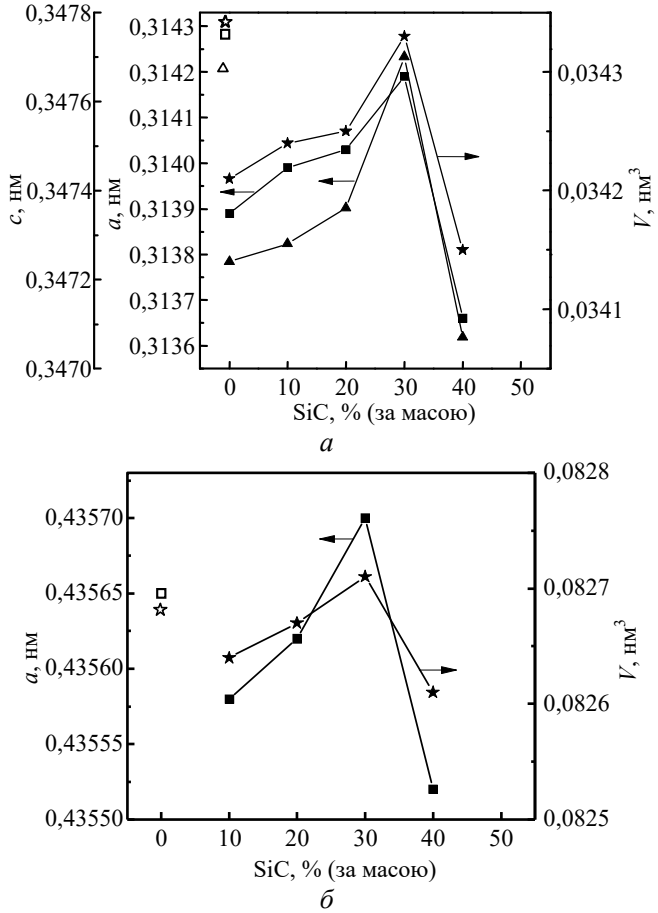
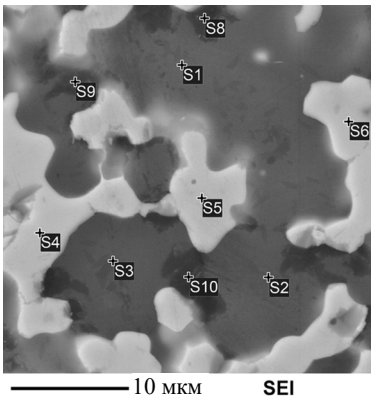


Рис. 2. Параметри елементарних комірок *a* (■) і *c* (▲) та їхні об'єми *V* (★) в залежності від концентрації добавки β-SiC для фаз HfB_2 (*а*) та β-SiC (*б*) спечених композитів HfB_2– β-SiC (див. табл. 1); параметри *a* (□) і *c* (Δ) та об'єми (☆) елементарних комірок вихідних порошків HfB_2 та β-SiC.

З аналізу рис. 2 та результатів, наведених у табл. 1, випливає, що у разі збільшення кількості SiC у діапазоні від 10 до 30 % спостерігали збільшення

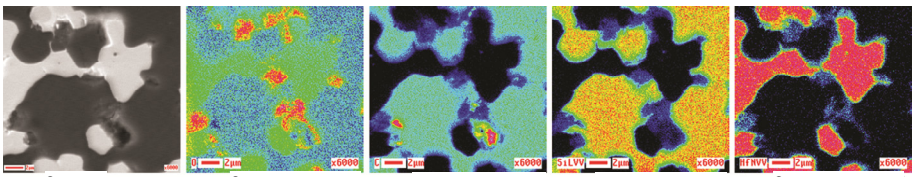
кристалографічних параметрів *a* і *c* HfB_2 та параметра *a* фази β-SiC, а також об'ємів елементарних комірок обох фаз спечених зразків. Подальше збільшення кількості SiC до 40 % приводить до різкого зменшення кристалографічних параметрів обох фаз (HfB_2 та β-SiC), а також об'ємів елементарних комірок. Слід відмітити, що кристалографічні параметри та об'єм елементарної комірки спеченого HfB_2 без добавок є меншими за параметри та об'єм комірки вихідного порошку HfB_2. Хоча додавання SiC та збільшення його кількості до 30 % приводить до збільшення кристалографічних параметрів HfB_2, тільки параметр *c* цієї фази після спікання (у разі додавання 30 % SiC) досягає значень дещо більших за значення цього ж параметра для вихідного порошку HfB_2, а для вихідного порошку HfB_2 параметр *a* та об'єм комірки *V* цієї фази є меншими за їхні значення у цій фазі після спікання. Крім фаз HfB_2 та β-SiC у композитах з додаванням 20–40 % β-SiC формується фаза Hf(B,C) у кількості 3–7 %, а у зразках з додаванням 40 % β-SiC спостерігали ще й формування фази 6H-SiC. Фаза 6H-SiC має гексагональну елементарну комірку і її параметри в спеченому зразку (у разі додавання 40 % β-SiC) становили: *a* = 0,30756 нм і *c* = 1,51066 нм. Зміни кристалографічних параметрів у разі збільшення вмісту β-SiC спостерігали і для фази β-SiC (див. рис. 2, *б*, табл. 1). Параметр *a* фази β-SiC, що має кубічну сингонію, досягає значень більших за значення параметра *a* вихідного порошку тільки у разі додавання 30 % β-SiC. Поява нових фаз після спікання через додавання β-SiC та зміна кристалографічних параметрів свідчать про взаємодію між HfB_2 та β-SiC під час спікання, що спостерігали і у попередніх дослідженнях авторів [17, 27]. На рис. 3 наведено результати СЕМ- і EDX-дослідження зразка, спеченого за температури 1950 °С під тиском 30 МПа, а на рис. 4 – Оже-карти розподілу елементів (O, C, Si, Hf) у цьому зразку. Результати СЕМ- і EDX-аналізу свідчать про присутність домішкового кисню в областях, що займає фаза SiC, а також невеликої кількості домішкового Fe, що може бути результатом намелу під час змішування у високошвидкісному активаторі. Оже-карти (див. рис. 4) свідчать про взаємодії на границях між фазами HfB_2 і SiC. На Оже-карті розподілу кисню добре видно, що домішковий кисень міститься практично у всьому об'ємі зразка. Оже-мікроскоп JAMP−9500F дає можливість травлення поверхні безпосередньо в камері мікроскопа, тобто перед дослідженням поверхневий окиснений шар стравлювали і вміст кисню визначали саме у матеріалі, а не у окисненому поверхневому шарі. Оже-метод є дуже чутливим до легких елементів і дозволяє отримати зображення та зробити кількісний аналіз з істотно вищою роздільною здатністю. Оже-детектор реєструє електрони зі значно менших об'ємів – нанооб'ємів (близько 10 нм у діаметрі), ніж у разі EDX-аналізу, під час якого детектор мікроскопу реєструє електрони з об'ємів діаметром не менше, ніж 1–3 мкм. Попередніми дослідженнями авторів [17] було показано, що у разі додавання β-SiC (із середнім розміром зерен 5–10 мкм гіперкубічного габітусу) до HfB_2, каркас з HfB_2 у спеченому матеріалі зберігається до концентрації в шихті 30 % β-SiC, а у разі додавання більшої кількості β-SiC (40 %) у композиті формується каркас з SiC, оскільки питома густина HfB_2 (11,2 г/см³), істотно більша за питому густину β-SiC (3,218 г/см³).

З літературних джерел також відомо, що шихта HfB_2–SiC з великою кількістю SiC погано спікається і ущільнюється [28]. Переважна більшість робіт, що стосується композитів HfB_2–SiC, виконували на матеріалах, що містили 20–30 % (за об'ємом) SiC, що відповідає 10–12 % (за масою) SiC, а також 58 % (за об'ємом) SiC, що відповідає ~ 30 % (за масою) SiC.



Спектри	B	C	O	Si	Fe	Hf
S1	–	46,21	–	53,14	–	0,64
S2	–	45,52	–	54,24	–	0,24
S3	–	49,12	–	50,69	–	0,19
S4	59,19	–	–	–	–	40,81
S5	59,83	–	3,99	–	–	36,19
S6	62,95	–	–	–	–	37,05
S8	–	28,73	13,67	55,9	0,16	1,54
S9	–	34,54	3,92	58,89		2,65
S10	–	49,79	11,37	38,05	0,12	0,66

Рис. 3. Результати СЕМ- і EDX-аналізу зразка, спеченого з HfB_2–30 % β-SiC під тиском 30 МПа за температури 1950 °С: HfB_2 – 70 % (ат.), a = 0,31413 нм, c = 0,34741 нм; β-SiC – 30 % (ат.), a = 0,43569 нм.



а *б* *в* *г* *д*

Рис. 4. Мікроструктура (*а*) та Оже-карти розподілу елементів у зразку, спеченому з HfB_2–30 % β-SiC під тиском 30 МПа за температури 1950 °С: O (*б*), C (*в*), Si (*г*), Hf (*д*).

Спостерігали симбатну поведінку не тільки кристалографічних параметрів та об'ємів елементарних комірок у разі збільшення концентрації SiC, але і механічних властивостей – мікротвердості і тріщиностійкості (рис. 5, *а*, *б*, див. табл. 2). Поки що неможливо запропонувати механізми взаємодії під час спікання композитів HfB_2–β-SiC і пояснити симбатність поведінки мікротвердості та тріщиностійкості у разі збільшення вмісту β-SiC. Але не викликає сумнівів, що під час спікання відбувається взаємодія між зернами різних фаз і формуються тверді розчини, що спричиняє зміну характеристик композитів. Додавання 10 % β-SiC приводить до збільшення твердості у порівнянні з однофазним HfB_2, але одночасно істотно зменшується тріщиностійкість (див. табл. 3). У міру збільшення концентрації β-SiC до 30 % зростають мікротведість та тріщиностійкість. А у разі збільшення концентрації β-SiC до 40 % у вихідній суміші твердість та тріщиностійкість знов падають. Зниження твердості і тріщиностійкості може бути пов'язано з тим, що каркас у зразках з 40 % β-SiC утворює вже карбід кремнію.

Як свідчать результати дослідження теплопровідності (див. рис. 5, *в*, табл. 2), додавання β-SiC у кількості 10 % практично не викликало зниження теплопровідності (λ = 117–128 Вт/(м·К) у порівнянні зі значеннями, наведеними в літературі для HfB_2 (107–125 Вт/(м·К) [18, 19]). У разі додавання більшої кількості β-SiC (20–50 %) спостерігали деяке зниження теплопровідності – до 82–96 Вт/(м·К), але підвищення концентрації β-SiC більше 10 % у композитах HfB_2–SiC практично не впливало на теплопровідність (див. рис. 5, *в*). Причому навіть істотне (до 20 %) збільшення пористості у разі додавання 50 % β-SiC викликало падіння теплопровідності лише до 82 Вт/(м·К). Для порівняння ав-

торами було також досліджено зразок композита ZrB_2–20 % TiB_2, спечений в умовах гарячого пресування. Він демонстрував значно нижчу теплопровідність: λ ≈ 32 Вт/(м·К), що може обмежувати застосування ZrB_2–TiB_2 композитів у вузлах, які працюють в умовах інтенсивних теплових навантажень.

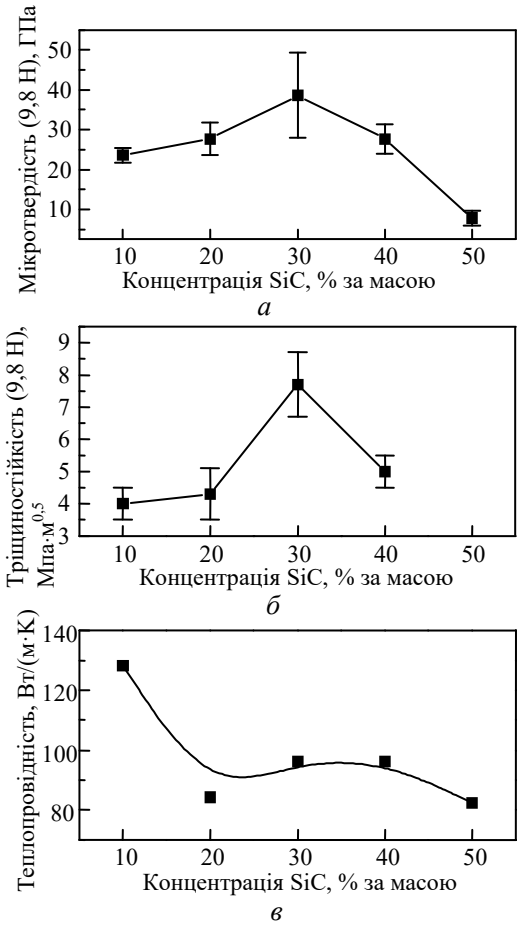


Рис. 5. Мікротвердість (*а*), тріщиностійкість (*б*), теплопровідність (*в*) композитів HfB_2–SiC (за даними, наведеними в табл. 3).

Таблиця 2. Механічні характеристики (мікротвердість H_V і тріщиностійкість K_{Ic}), густина ρ, пористість П та коефіцієнт теплопровідності λ гарячепресованих композитів HfB_2–SiC, спечених за температури 1950 °С під тиском 30 МПа, та HfB_2, спеченого за температури 1850 °С під тиском 30 МПа

Вихідний склад порошкоподібної суміші, %	ρ, г/см³	П, %	H_V (9,8 Н), ГПа	K_{Ic} (9,8 Н), МПа·м^{0,5}	λ, Вт/(м·К)
HfB_2	10,79	~ 0	19,0±0,1	7,7±0,55	не визначали
HfB_2–10β-SiC	8,56	2,0	23,6±1,8	4,0±0,5	117/128
HfB_2–20β-SiC	7,22	~ 0	27,7±4,1	4,3±0,8	84
HfB_2–30β-SiC	6,54	~ 0	38,6±10,7	7,7±1,0	96
HfB_2–40β-SiC	5,5	~ 0	27,7±3,7	5,0±0,5	96
HfB_2–50β-SiC	4,92	~ 20	7,9±2,1	–	82

ВИСНОВКИ

Досліджено гарячепресовані композити HfB_2–β-SiC (концентрація β-SiC у шихті становила 10, 20, 30, 40 і 50 %) під тиском 30 МПа за температури 1950 °С, а також однофазні HfB_2 зразки, спечені за 1850 °С і 30 МПа. Показано, що підвищення концентрації β-SiC у шихті з 10 до 30 % приводить до зростання параметрів елементарних комірок фаз HfB_2 та β-SiC у спечених зразках та об'ємів елементарних комірок цих фаз, а також до зростання їхньої твердості та тріщиностійкості.

Подальше збільшення кількості доданого β-SiC призводить до зниження всіх перерахованих характеристик. Найвищі значення твердості і тріщиностійкості H_V(9,8 Н) = 38,6±10,7 ГПа, K_{Ic} = 7,7±1,0 МПа·м^{0,5} досягали у разі додаванні 30 % SiC. Водночас структура композита, згідно з даними дифракційного аналізу і уточнених методом Рітвельда, містила 69 % HfB_2, 28 % β-SiC та 3 % Hf(C,B). У разі збільшення у шихті кількості β-SiC до 40 % у спеченому композиті спостерігали ще невелику кількість фази 6H-SiC – 4 % та дещо більшу кількість фази Hf(B,C) – 7 % та зменшення твердості і тріщиностійкості спеченого матеріалу.

Додавання 10 % β-SiC у шихту не викликало зниження теплопровідності спеченого композита по відношенню до значень теплопровідності для однофазної кераміки HfB_2 і становило 117–128 Вт/(м·К). У разі додавання більшої (20–50 %) кількості β-SiC спостерігали деяке зниження теплопровідності – до 82–96 Вт/(м·К).

Підвищення концентрації β-SiC у межах 20–50 % практично не впливало на теплопровідність спечених композитів, навіть на її значення для матеріалу з відносно високою (20 %) пористістю. Зафіксований рівень теплопровідності суттєво перевищує типові дані, наведені в літературі для аналогічних матеріалів, і свідчить про те, що фазовий склад і структура розроблених композитів забезпечують ефективний тепло перенос у матеріалах.

ФІНАНСУВАННЯ

Дані дослідження частково фінансувались з міжнародного проєкту SPS G8391, 2026–2029 рр. програми НАТО "Наука заради миру та безпеки" "Високотемпературні композитні матеріали та покриття для термонапружених компонентів газотурбінних двигунів" ("High-Temperature Composite Materials and Coatings Engineering for Thermally Stressed Components of Gas Turbine Engines") та теми ІІІ-2-26 (0791), код державної реєстрації 0126U000459, "Дослідження процесів формування нових ультрависокотемпературних композиційних матеріалів та покриттів для потреб авіації", 2026–2028 рр.

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів.

T. O. Prikhna[1], P. P. Barvitskyi[1], M. V. Karpets[2],
I. P. Fesenko[1], V. E. Moshchil[1], A. S. Lokatkina[1],
V. V. Bilorusets[1], S. S. Ponomaryov[1], B. Büchner[3],
V. M. Kolodnitskyi[1], M. Rucki[4], E. S. Hevorkian[4],
A. A. Marchenko[1]

[1]Bakul Institute for Superhard Materials,
National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

[2]National Technical University of Ukraine
"Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, Ukraine
[3]Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung,
Dresden, Germany
[4]Casimir Pulaski Radom University, Radom, Poland

The influence of the addition of SiC on the structure, mechanical properties and thermal conductivity of composites based on HfB_2

The effect of a SiC powdered additive (β-SiC, with an average grain size of 5–10 μm of hypercubic habit, with an approximate stoichiometry of $SiC_{1.5}$ according to SEM EDX) in an amount of 10–50 wt % on the structure, mechanical properties and thermal conductivity of ultra-high-temperature composites based on HfB_2, obtained under hot pressing conditions (under a pressure of 30 MPa at a temperature of 1950 °C) was studied. The addition of SiC in the amount of 10 wt % practically did not lead to a decrease in thermal conductivity compared to the values given in the literature for single-phase HfB2. For the HfB2–10 wt. % SiC composite, the thermal conductivity was 117–128 W/(m·K). When adding a larger amount of SiC (20–50 wt %), a slight decrease in thermal conductivity was observed to 84–96 W/(m·K), but increasing the concentration of SiC within these limits (20–50 wt %), practically did not affect the thermal conductivity. With an increase in the amount of SiC in the range from 10 to 30 wt %, there is an increase in the crystallographic parameters a i c of HfB_2 and the parameter a of SiC, as well as the volumes of the unit cells of both phases. A further increase in the amount of SiC to 40 wt % leads to a sharp decrease in the crystallographic parameters of both phases and the volumes of the unit cells. In addition to the HfB2 and β-SiC phases, in the composites with the addition of 20–40 wt % β-SiC, the Hf(B,C) phase is formed in the amount of 3–7 wt %, and in the samples with the addition of 40 wt % β-SiC, the formation of the 6H-SiC phase was also observed. The results of the study of element distribution maps by Auger spectroscopy showed that solid solutions are formed in sintered samples of HfB_2–SiC composites. An increase in the concentration of β-SiC in the range from 10 to 30 wt % leads to a monotonous increase in microhardness and fracture toughness of sintered composites: $H_V(9.8\ N)=23.6\pm1.8$ GPa, $K_{Ic} = 4.0\pm0.5\ MPa\cdot m^{0.5}$ when adding 10 wt % SiC; $H_V(9.8\ N)= 27.7\pm 4.1$ GPa, $K_{Ic}=4.3\pm0.8\ MPa\cdot m^{0.5}$ when adding 20 wt % SiC; $H_V(9.8\ N)= 38.6\pm10.7$ GPa, $K_{Ic}=7.7\pm1.0\ MPa\cdot m^{0.5}$ when adding 30 wt % SiC. Adding more SiC leads to a decrease in hardness and fracture toughness: $H_V(9.8\ N) = 27.7\pm3.7$ GPa, $K_{Ic} = 5.0\pm0.5\ MPa\cdot m^{0.5}$ when adding 40 wt % SiC.

***Keywords**: ultrahigh-temperature composites HfB_2–β-SiC, hot pressing, microhardness, fracture toughness, thermal conductivity, structure.*

1. Boron Rich Solids, Sensors: Ultra High Temperature Ceramics, Thermoelectric, Armor. Eds. Nina Orlovskaya and Mykola Lugovy, Department of Mechanical, Materials, and Aerospace Engineering. University of Central Florida, Orlando, U.S.A. and IPMS, Kyiv, Ukraine, Springer, Series B: Physics and Biophysics. The Netherlands, Dordrecht: Springer, 2011.
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. *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. https://doi.org/10.1080/09506608.2016.1243291
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. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.07.157
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. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.09.018

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. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.07.001

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. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.138

8. Paul T.R., Mondal M.K., Mallik M. Microstructure dependent physical and mechanical properties of spark plasma sintered ZrB_2–$MoSi_2$–SiC_w composites. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2019. Vol. 79. P. 131–137. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2018.11.017

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. https://doi.org/10.1111/ijac.12290

10. Prikhna T.O., Barvitskyi P.P., Hevorkian E.S., Moshchil V.E., Karpets M.V., Ponomaryov S.S., Devin L.M., Rychev S.V., Kolodnitskyi V.M., Rucki M., Lokatkina A.S., Borimskiy O.I., Marchenko A.A., Polikarpova L.O. Ultrahigh-temperature TaB_2 based composite materials sintered by different methods. *J. Superhard Mater*. 2025. Vol. 47, no. 6. P. 494–497. https://doi.org/ 10.3103/S1063457625060097

11. Cutler R.A. Engineering Properties of Borides: ASTM Engineered Materials Handbook. The Netherlands, Almere: ASM International, 1991. Vol. 4: Ceramics and Glasses. P. 787–803.

12. Monteverde F. Progress in the fabrication of ultra-high-temperature ceramics: “in situ” synthesis, microstructure and properties of a reactive hot-pressed HfB_2–SiC composite. *Compos. Sci. Technol*. 2005. Vol. 65. P. 1869–1879. https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.04.003

13. Monteverde F., Bellosi A. Microstructure and properties of an HfB_2–SiC composite for ultra-high temperature applications. *Adv. Eng. Mater*. 2004. Vol. 6. P. 331–336. https://doi.org/ 10.1002/adem.200400016

14. Monteverde F., Melandri C., Guicciardi S. Microstructure and mechanical properties of an HfB_2+ 30 vol. % SiC composite consolidated by spark plasma sintering. *Mater. Chem. Phys*. 2006. Vol. 100. P. 513–519. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2006.02.003

15. Devin L.M., Prikhna T.A., Barvitskyi P.P., Rychev S.V., Karpets M.B., Moshchil V.E., Tsysar M.O., Ponomarev S.S., Prysyazhna O.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. https://doi.org/10.3103/S1063457621030023

16. Prikhna T.O., Ünsal H., Barvitskyi 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. P. 333–335. https://doi.org/10.3103/S1063457625040082

17. Barvitskyi P.P., Prikhna T.O., Ünsal H., Moshchil V.E., Hičák M., Tatarko P., Karpets M.V., Lokatkina A.S., Kolodnitskyi V.M., Bilorusets V.V., Ponomaryov S.S., Devin L.M., Rychev S.V., Prysiazhna O.V., Marchenko A.A. Effect of the SiC content and physicochemical properties on the heat resistance and mechanical characteristics of ultra-high-temperature HfB_2–SiC composites synthesized by hot pressing. *J. Superhard Mater*. 2026. Vol. 48, no. 1. P. 15–26. https://doi.org/10.3103/S106345762601017X

18. Gasch M., Johnson S., Marschall J. Thermal conductivity characterization of hafnium diboride-based ultra-high-temperature ceramics. *J. Am. Ceram. Soc*. 2008. Vol. 91, no 5. P. 1423–1432. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02364.x

19. Harrington G.J.K., Hilmas G.E. Thermal conductivity of ZrB_2 and HfB_2. *Ultra-High Temperature Ceramics: Materials for Extreme Environment Applications*. USA, New York City: Wiley, 2014. Chap. 9. P. 197–235. https://doi.org/10.1002/9781118700853.ch9

20. Андриевский Р.А., Спивак И.И. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе. Челябинск: Металлургия, 1989. 367 с.

21. Loehman R., Corral E., Dumm H.-P., Kotula P., Tandon R. Ultra High Temperature Ceramics for Hypersonic Vehicle Applications. USA, New Mexico, Albuquerque: Sandia National Laboratories, 2006. 46 p.

22. Opeka M.M., Talmy I.G., Wuchina E.J., Zaykoski J.A., Causey S.J. Mechanical, thermal, and oxidation properties of refractory hafnium and zirconium compounds. *J. Eur. Ceram. Soc*. 1999. Vol. 19. P. 2405–2414. https://doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00129-6

23. Hu C., Sakka Y., Jang B., Tanaka H., Nishimura T., Guo S., Grasso S. Microstructure and properties of ZrB_2–SiC and HfB_2–SiC composites fabricated by spark plasma sintering (SPS) using $TaSi_2$ as sintering aid. *J. Ceram. Soc. Jpn*. 2010. Vol. 118, no 11. P. 997–1001. https://doi.org/10.2109/jcersj2.118.997

24. Азима Ю.И., Беляев Ю.И., Кулакова М.В. Устройство для измерения коэффициента теплопроводности высокотеплопроводных материалов. *Приборы и техника эксперимента*. 1985. № 4. С. 248–249.

25. McCusker L.B., Von Dreele R.B., Cox D.E., Louër D., Scardi P. Rietveld refinement guidelines. *J. Appl. Crystallogr*. 1999. Vol. 32, Part 1. P. 36–50. https://doi.org/10.1107/S0021889898009856

26. Evans A.G., Charles E.A. Fracture toughness determination by indentation. *J. Amer. Ceram. Soc*. 1976. Vol. 59, no 78. P. 371–372. http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1976.tb10991.x

27. Prikhna T.O., Lokatkina A.S., Barvitskyi P.P., Karpets M.V., Ponomaryov S.S., Bondar A.A., Buchner B., Werner J., Kluge R., Moshchil V.E., Borymskyi O.I., Devin L.M., Rychev S.V., Haber R., Zeynep Ayguzer Yasar, 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. https://doi.org/10.3103/S1063457623050076

28. Ghadami S., Taheri-Nassaj E., Baharvandi H.R., Ghadami F. Improvement of mechanical properties of HfB_2-based composites by incorporating in situ SiC reinforcement through pressureless sintering. *Sci. Rep*. 2021. Vol. 11, art. 9835. https://doi.org/10.1038/s41598-021-88566-0

Надійшла до редакції 05.05.26
Після доопрацювання 05.06.26
Прийнята до опублікування 12.06.26