

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

Московских Дмитрий Олегович

Получение бинарных и многокомпонентных карбидов с использованием СВС,
высокоэнергетической механической обработки и искрового плазменного спекания

Специальность 2.6.5
Порошковая металлургия и композиционные материалы

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени доктора технических наук

Научный консультант:
д-р физ.-мат. наук, профессор
Рогачев Александр Сергеевич

Москва – 2025

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

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°C , 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 $(\text{TaTiNbZr})\text{C}$, $(\text{TaTiNbZrHf})\text{C}$, $(\text{TiZrNbMo})\text{N}$ и др., которые показали повышенную стабильность, высокую твердость, жаростойкость и сопротивление к термической ползучести. Однако их синтез сопряжен 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 наnanoуровне, 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. Особенno актуальной является проблема

осуществления СВС в низкоэкзотермичных системах, таких как Si–C, В–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, В–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 субмикрокристаллических 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 нанофольги 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, B₄C и высокотемпературных многокомпонентных карбидов (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) 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) (Ta_{0,25}Ti_{0,25}Nb_{0,25}Zr_{0,25})C, высокоэнтропийных (ВЭК) (Ta_{0,2}Ti_{0,2}Nb_{0,2}Zr_{0,2}X_{0,2})C (X = Hf, Mo, W), а также синтез металлических и реакционных Me+C прекурсоров на основе многокомпонентных систем.

5. Получение и исследование ИПС-образцов SiC, B₄C, SiC–Ti₃SiC₂, SiC–Si₃N₄ и SiC–HfCN, многокомпонентных карбидов (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).

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=1–1,5), водопадный (K=1,6–1,9) и центробежный (K=2,0). Показано, что максимальная эффективность обработки достигается при K=1,0–1,5 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-структурь 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 МПа·м^{1/2}.

5. Установлено, что при реакционном искровом плазменном спекании (РИПС) смесей Si–C и В–C экзотермическое взаимодействие компонентов (Si + C при 1150 °C, В + C при 1200 °C) обеспечивает одностадийное формирование плотной керамики SiC и В₄C. Установлено положительное влияние ВЭМО для В–C на структуру и механические свойства, заключающееся в формировании мелкозернистой (3–6 мкм) РИПС-керамики В₄C с твердостью до 36 ГПа и трещиностойкостью 4,5 МПа·м^{1/2}, для сравнения при РИПС исходной смеси В+C формируется крупнозернистая структура (50 мкм) с твердостью 27 ГПа и трещиностойкостью 3,4 МПа·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 (Ta_{0,2}Ti_{0,2}Nb_{0,2}Zr_{0,2}Hf_{0,2})C до 1200 °C, определяющий его высокую жаростойкость. На первой стадии процесс контролируется образованием ZrO₂, на второй — формированием плотного барьерного слоя Ta₂Hf₆O₁₇, существенно повышающего жаростойкость (Ta_{0,2}Ti_{0,2}Nb_{0,2}Zr_{0,2}Hf_{0,2})C, а на третьей стадии — образованием TiNb₂O₇.

8. Установлено, что в интервале 1400–1600 °C при напряжениях от 150 до 300 МПа карбид (Ta_{0,2}Ti_{0,2}Nb_{0,2}Zr_{0,2}Hf_{0,2})C имеет скорость установившейся ползучести 10⁻⁸–10⁻⁹ 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<011>{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 В₄C 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 100×100 мм, толщиной от 10 до 23 мм, обладающей комбинацией высоких свойств: твердостью 24,1 ГПа, трещиностойкостью 5 МПа·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 $(Ta_{0,2}Ti_{0,2}Nb_{0,2}Zr_{0,2}Hf_{0,2})C$ прошла испытания на радиационную стойкость при облучении ионами гелия с энергией 40 кэВ в диапазоне доз $(1-3) \cdot 10^{17}$ см⁻². По сравнению с карбидом циркония облучение не привело к изменению фазового состава и смешению дифракционных линий основной фазы, что подтверждает высокую структурную устойчивость композиции к облучению.

6. По результатам испытаний высокоэнтропийная карбидная композиция $(Ta_{0,2}Ti_{0,2}Nb_{0,2}Zr_{0,2}Hf_{0,2})C$, имеющая высокую радиационную, окислительную стойкость и устойчивость к ползучести при температурах до 1600 °C, 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 низкоэкзотермической 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 ($T_m = 1740$ °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 °C для смеси кремния с углеродом и при 1200 °C 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 МПа·м^{1/2}, скорость ползучести 10^{-8} – 10^{-9} с⁻¹ при 1400–1600 °C, жаростойкость при 1200 °C.

5. Механизмы окисления многокомпонентных карбидов, включая установление стадийности процесса и законов окисления, а также роли защитного оксида $Ta_2Hf_6O_{17}$, повышающего температурный порог окисления $(Ta_{0,2}Ti_{0,2}Nb_{0,2}Zr_{0,2}Hf_{0,2})C$ на 110 °C и расширяющего интервал интенсивного окисления на 345 °C по сравнению $(Ta_{0,25}Ti_{0,25}Nb_{0,25}Zr_{0,25})C$.

6. Параметры ВЭМО, СВС и ИПС/РИПС для простых и комплексных керамик (SiC, B₄C, (TaTiNbZr)C, (TaTiNbZrHf)C, (TaTiNbZrMo)C, (TaTiNbZrW)C и др.), позволяющие получать материалы с заданными структурой и свойствами.

Степень достоверности и аprobация 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 высокоеэнтропийные материалы», г. Москва, Россия, 2025 г., V Международная школа-конференция «Перспективные высокоеэнтропийные 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 высокоеэнтропийные 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. Сузdalь, 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. Антalia, Турция, 2015 г., 23rd International Conference on Materials and Technology, г. Бернардин, Словения, 2015 г., Современные Металлические Материалы и Технологии (CMMT'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.

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 помочь в решении организационных и научных вопросов; Вадченко С.Г. за помочь в проведении экспериментов по горению. Соавторам публикаций и совместных работ (персонально Непапушеву 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель и задачи исследования, изложена научная новизна и практическая значимость результатов работы, представлены положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен аналитический обзор современных подходов к получению передовых порошковых материалов, основанных на методах СВС и ВЭМО. Рассмотрены фундаментальные принципы процессов СВС, особенности протекания реакций в различных режимах, послойном и объёмном горении, а также классификация типов взаимодействий (твердофазные, жидкофазные, газофазные, металлотермические, обменные). Показаны ключевые параметры, определяющие температуру воспламенения, скорость фронта реакции и структуру продуктов синтеза; раскрыта зависимость этих характеристик от размера частиц, гомогенности компонентов и экзотермичности системы.

Детально рассмотрены возможности СВС для получения тугоплавких карбидов, боридов, нитридов и интерметаллидов, а также описаны преимущества метода: энергоэффективность, высокая скорость получения материалов, доступность оборудования и возможность реализации синтеза без длительных этапов термообработки. Представлены примеры промышленного использования СВС, включая матричные композиты, защитные покрытия и жаростойкие материалы.

Особое внимание уделено высокоэнергетической механической обработке порошковых смесей. Описаны механизмы измельчения и активации в процессе ВЭМО, представлена классификация типов мельниц и режимов работы, включая каскадный, водопадный и центробежный режимы. Рассмотрено влияние интенсивности ВЭМО на

накопление дефектов, дробление частиц, увеличение площади межфазных контактов и последующую реакционную способность смесей при инициировании СВС. Показано, что механическая активация способна не только снизить температуру воспламенения, но и изменить механизм формирования целевых фаз.

Рассмотрены высокоэнтропийные материалы, 2D-структуры и нанокристаллические системы, получаемые комбинацией ВЭМО и СВС. Отмечено, что их синтез требует глубокого понимания взаимосвязи между механохимическими процессами, термодинамикой и кинетикой горения. Показано, что современный подход к созданию передовых порошков основан на целенаправленном формировании микроструктуры исходной смеси с последующим её сохранением в продуктах синтеза.

Глава завершается формулировкой ключевых выводов литературного анализа, обосновывающих необходимость комплексного исследования механизмов ВЭМО и СВС, выбора оптимальных режимов активации и синтеза, а также разработки способов получения порошков сложных и многокомпонентных соединений. На основе анализа современного состояния работ сформулированы цели и задачи дальнейших исследований, направленных на создание высокотемпературных керамических материалов с заданными структурами и свойствами.

Во второй главе представлены результаты комплексных исследований процессов ВЭМО и СВС в модельных системах Ni–Al, Ti–Si и Si–C. Целью работы являлось установление закономерностей фазо- и структурообразования при ВЭМО, определение условий инициирования СВС и выявление механизма формирования целевых фаз в системах различной экзотермичности. Особое внимание уделено Si–C как низкоэкзотермической системе, требующей глубокой механохимической активации для реализации горения. На первом этапе исследования изучены процессы механической активации в условиях планетарной центробежной обработки и установлены траектории движения мелющих тел в широком диапазоне параметров режима.

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

В ходе анализа траекторий выделено три характерных режима:

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

- в диапазоне К 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.

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

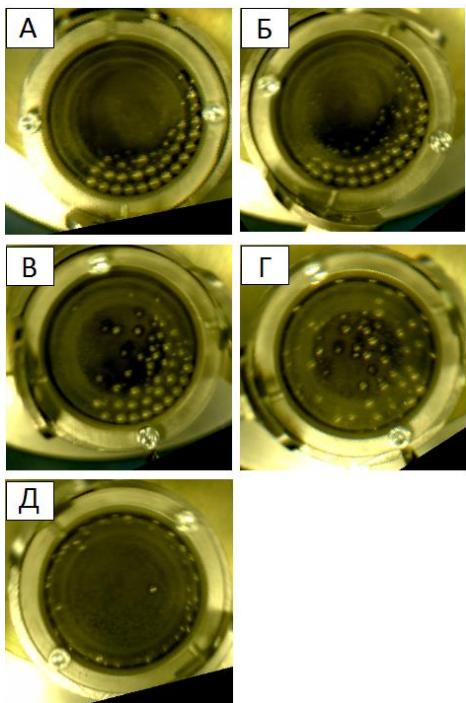


Рисунок 1 – Видеокадры движения шаров для различных K : $K = 1.0$ (а); 1.5 (б); 1.8 (в); 1.9 (г); 2.0 (д)

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.

На рисунке 2 представлена исходная микроструктура модельной смеси Si–C и её эволюция после 15 минут ВЭМО при различных значениях коэффициента К. В исходном состоянии смесь состоит из крупных оскольчатых 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.

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 стенке 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

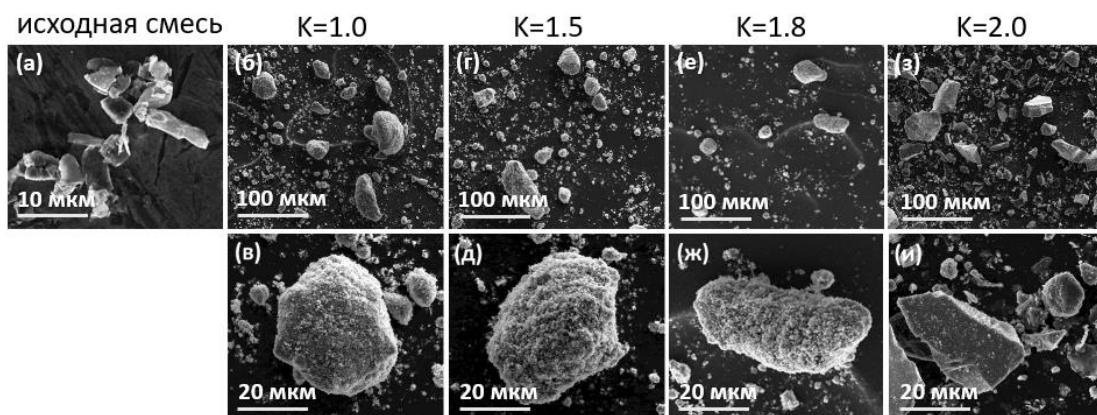


Рисунок 2 – Исходная микроструктура смеси Si+C и Si/C после 15 мин ВЭМО при различных коэффициентах K: исходная смесь (а); 1.0 (б,в); 1.5 (г,д); 1.8 (е,ж) 2.0 (з,и)

Результаты рентгеноструктурного анализа (Таблица 1, Рисунок 3) 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.

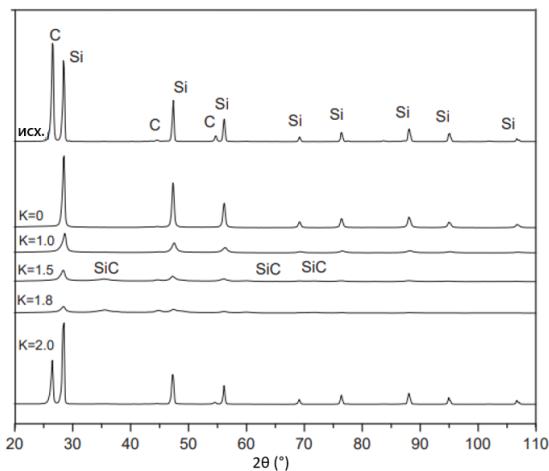


Рисунок 3 – Рентгенограммы исходной смеси Si+C и Si/C после 15 мин ВЭМО

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 Si+C инициируется уже при ~ 1100 °C, то есть значительно ниже температуры плавления кремния (1410 °C). 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.

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.

Таблица 1 – 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, °C
	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

Зависимость T_{ig} для модельных систем Ni–Al, Ti–Si и Si–C от параметров K представлена на рисунке 4. Для Ni–Al видно, что исходная смесь имеет T_{ig} около эвтектики (639°C), использование 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} соответствуют исходной смеси. Для Ti–Si, обработка при K = 1,0 приводит к снижению T_{ig} до 680 °C, что значительно меньше, чем у исходной смеси (1320°C). Важно отметить, что после измельчения при K = 1,5 в порошке было обнаружено большое количество продукта Ti_5Si_3 (около 80%), такое количество не реакционного порошка не позволило инициировать СВС реакцию, на основе этого можно выделить примерную зону MXC, т.е. режим когда предварительная МА переходит в получение продукта реакции непосредственно в барабанах мельницы. Дальнейшее увеличение K приводит к относительно высоким значениям T_{ig} (> 1000°C).

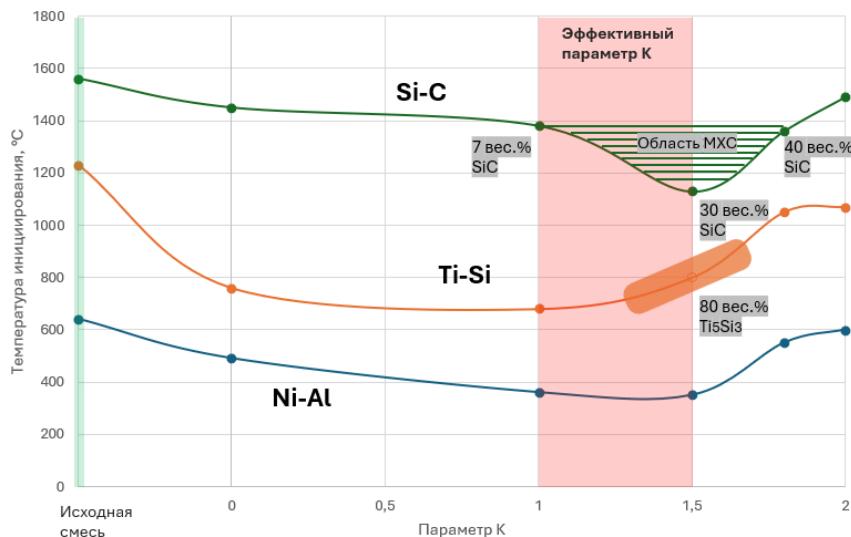


Рисунок 4 – Зависимость температуры инициирования СВС процесса от параметра К при ВЭМО для систем Ni–Al и Ti–Si после 3 минут обработки, Si–C после 15 минут (для Si–C зеленая линия, в области MXC образуется SiC 7–40 вес%, в этом случае СВС реализуется; для Ti–Si оранжевая линия, в области MXC образуется Ti_5Si_3 80 вес%, в этом случае СВС инициировать не удалось; для Ni–Al синяя линия)

При $K = 2,0$ структура и свойства измельченной смеси близки к исходным, как и для Ni–Al. Для системы Si–C оптимальным режимом также является каскадный режим ($K = 1,5$), при котором реализуется механизм истирания. Данный режим выделен красной областью, и обозначен как самый эффективный. Использование данного режима позволяет инициировать реакцию при температуре 1100°C , что ниже температуры плавления кремния (1410°C).

Показано, что инициирование самоподдерживающейся реакции становится принципиально возможным после минимальной (пороговой) продолжительности процесса ВЭМО. Например, для Si–C это 15 минут, когда как для Ni–Al и Ti–Si это обычно 1–5 минут. Увеличение мощности ВЭМО (увеличение скорости вращения планетарного диска и барабанов, ускорение шаров мельющих тел) может снизить этот порог в несколько раз. Однако, длительная ВЭМО от 30 до 40 минут, приводит к снижению реакционной способности смеси из-за постепенного формирования фазы SiC непосредственно в барабане мельницы.

Полученные экспериментальные результаты показывают четкие корреляции между отношениями скоростей вращения (параметр К), видами движения шаров, структурными превращениями и реакционной способностью порошковых смесей. Такие результаты позволяют анализировать механизмы влияния ВЭМО на реакционную способность порошковых смесей. Таким образом, проведённые исследования демонстрируют, что оптимальным является каскадный режим, при котором обеспечивается наилучшее сочетание структурных превращений и реакционной способности. Установленные корреляции между параметром К, типами движения шаров, изменениями микроструктуры и инициированием СВС позволяют глубже понять механизмы влияния ВЭМО на реакционное поведение порошковых смесей.

В третьей главе представлено исследование закономерностей структурирования и фазообразования в системе Si–C. Рассмотрим базовые варианты использования предварительной механоактивации, такие как изменение скорости вращения барабанов и продолжительности процесса. В качестве модельной системы использовались смеси кремния и графита (Si+C). Для приготовления реакционных смесей применяли два режима механической обработки в планетарно-шаровой мельнице: (а) НЭМО при скорости вращения барабанов 347 об/мин и (б) ВЭМО при 697 об/мин.

На рисунке 5а представлены рентгенограммы исходной смеси Si+C и продуктов механической обработки через 10, 15, 30, 60, 90 и 180 минут. Исходная смесь Si+C содержит

пики графита и кремния. По мере увеличения продолжительности НЭМО графит аморфизируется, пики кремния уширяются, а их интенсивность снижается. Дальнейшее увеличение времени обработки усиливает эти эффекты. При ВЭМО также наблюдается аморфизация углерода и кремния, однако изменения протекают значительно быстрее (Рисунок 5б). С увеличением продолжительности ВЭМО количество SiC возрастает, достигая примерно 80 вес.% после 40 минут.

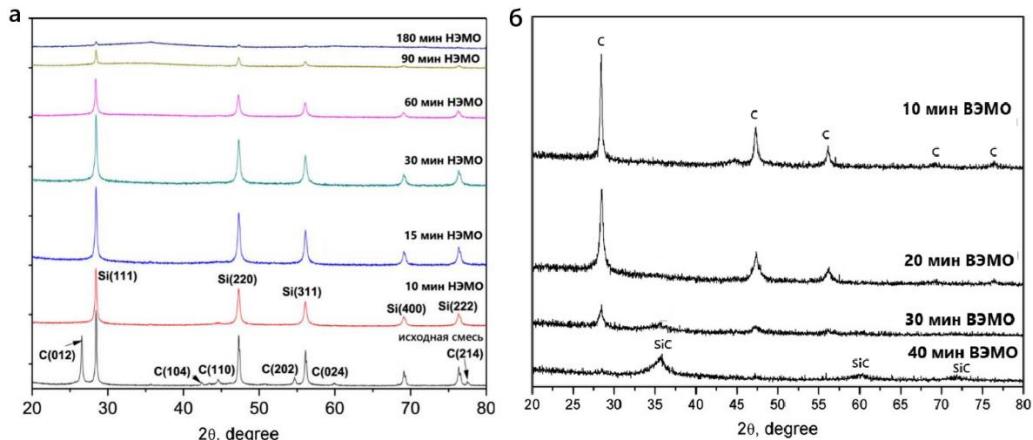


Рисунок 5 – Рентгенограммы смесей Si+C после НЭМО (а) и ВЭМО (б)

На рисунке 6а представлена микроструктура исходной смеси Si–C: частицы кремния имеют размеры 5–15 мкм, а графитовые пластинки 1–5 мкм. После 90 минут НЭМО (Рисунок 6б) смесь превращается в агломераты однородных сферических композитных частиц размером 50–200 нм.

В свою очередь при ВЭМО 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 нанокомпозитами Si/C.

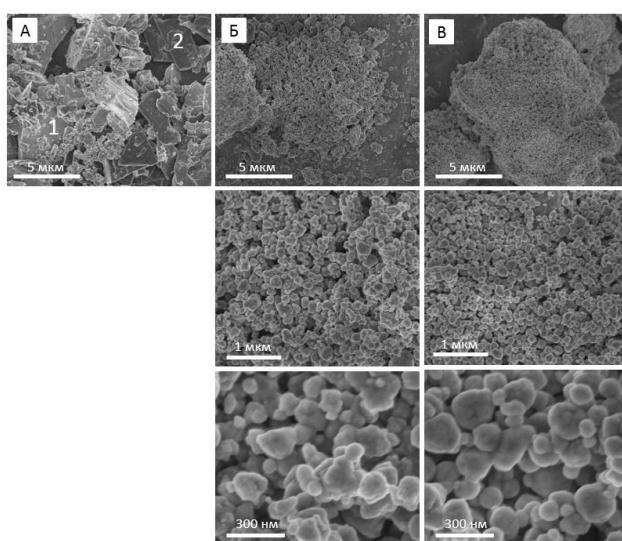


Рисунок 6 – Микроструктура: (а) исходной Si+C смеси; (б) после 90 минут НЭМО (17Г) и CBC-продукт (в)

составляет ~30 минут. Рентгенограммы продуктов горения после 30, 90 и 180 минут НЭМО демонстрируют наличие широкой β -SiC фазы. После 30 мин обработки реакция протекает не

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.

Экспериментально установлено, что в условиях НЭМО критическое время обработки в планетарной шаровой мельнице, необходимое для инициирования СВС-реакции в инертной атмосфере,

полностью, фиксируется остаточный кремний, тогда как после 90 и 180 мин он отсутствует. Размер кристаллитов SiC оказывается меньше исходных Si и уменьшается с ростом длительности НЭМО, для 30 мин размер ОКР составляет 22 нм, для 180 мин – 7 нм. При этом удельная поверхность синтезированного SiC практически не зависит от времени обработки ($\sim 20 \text{ м}^2/\text{г}$), что сопоставимо с реакционными смесями.

Для ВЭМО критическое время инициирования СВС сокращается до ~ 15 минут, что делает этот режим более эффективным. Температурный профиль горения смеси, подвергнутой 15-минутной ВЭМО (Рисунок 7), показывает максимальную температуру $\sim 1750 \text{ К}$, что ниже расчетной адиабатической (1873 К). Это объясняется наличием в смеси ~ 10 мас.% предварительно образованного SiC: для состава ($0,9\text{Si} + 0,9\text{C} + 0,1\text{SiC}$) расчетная $T_{\text{ад}} \sim 1730 \text{ К}$, что согласуется с экспериментом. Важно отметить, что T_g превышает температуру плавления кремния (1683 К), следовательно, реакция протекает между расплавленным Si и твердым углеродом.

Данные о средней скорости горения в зависимости от давления аргона приведены в таблице 2. 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 видеосъёмки 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 8).

Таблица 2 – Зависимость 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

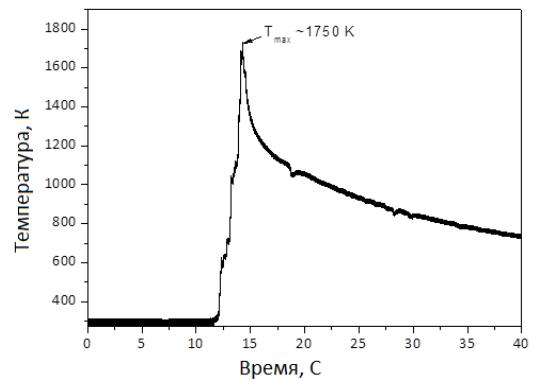


Рисунок 7 – Температурный профиль СВС процесса для образца после 15 минут ВЭМО

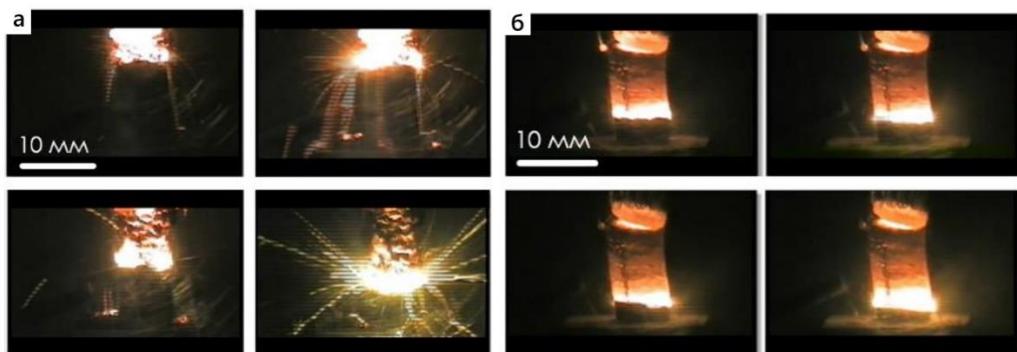


Рисунок 8 – Последовательность изображений: (а) при $P = 0,1 \text{ МПа}$ и (б) при $P = 1 \text{ МПа}$

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 $\text{Si:C} \approx 1:1$.

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. Во второй главе проведены расчеты скорости растекания расплава кремния по углероду и диффузии атомов углерода в жидкий кремний, которые показали, что время инфильтрации кремния имеет порядок 10^{-7} с, а время диффузии 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.

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. 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) и ~ 235 кДж/моль (по данным ДТА-исследований). Таким образом, предварительная механическая обработка обеспечивает снижение энергетического барьера реакции на 20 %, что подтверждает её ключевую роль в интенсификации взаимодействия кремния с углеродом.

В четвертой главе представлено исследование закономерностей структурирования и фазообразования в системах Ta-Ti-Nb-Zr-Hf и Ta-Ti-Nb-Zr-Hf-C во время ВЭМО. 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: (1) формирование металлических слоистых частиц и (2) последующее смешивание металлов с углеродом. Такой подход основан на идеи предварительного создания слоистого металлического композита, который служит заготовкой к формированию металлической подрешетки многокомпонентного карбида.

Для предотвращения самопроизвольного инициирования реакции в барабане использовали низкоэнергетический режим механической обработки (НЭМО) при скоростях вращения барабанов 200 и 347 об/мин ($K = 1,0$). 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 9а). 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 течение 120 минут (Рисунок 9б) 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.

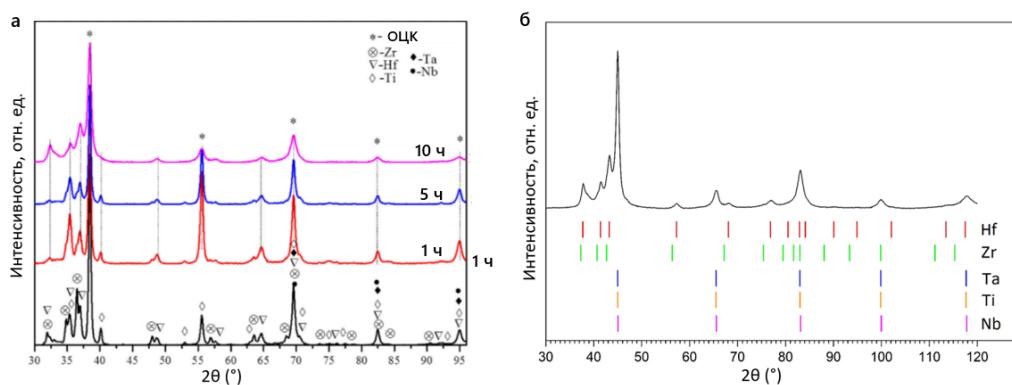


Рисунок 9 – Рентгенограммы порошковых смесей Ta–Ti–Nb–Zr–Hf, (а) полученных после НЭМО (200 об/мин, К = 1,0) различной длительности и (б) после 120 минут НЭМО (347 об/мин, К = 1,0)

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. Увеличение времени обработки до 120 минут при скорости 347 об/мин (Рисунок 10) 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.

Важно отметить, что помол при относительно низкой скорости вращения (200 об/мин, К = 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.

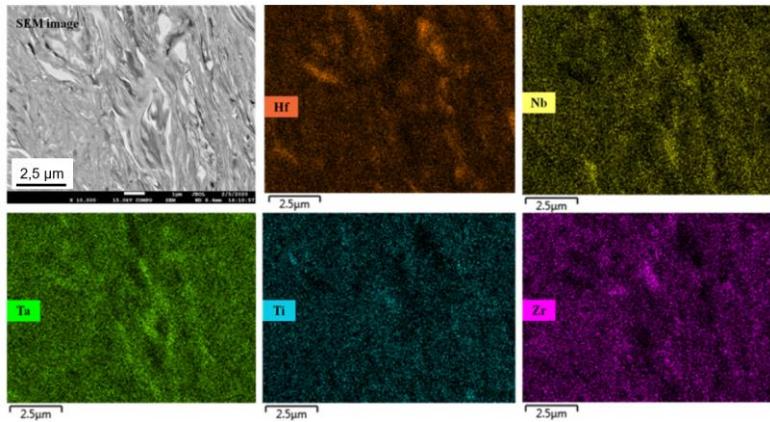


Рисунок 10 – СЭМ изображение и ЭДС карты Ta–Ti–Nb–Zr–Hf после 120 минут НЭМО (347 об/мин, K = 1,0)

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 11 показан шлиф частиц реакционной смеси Ta–Ti–Nb–Zr–Hf–C. 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.

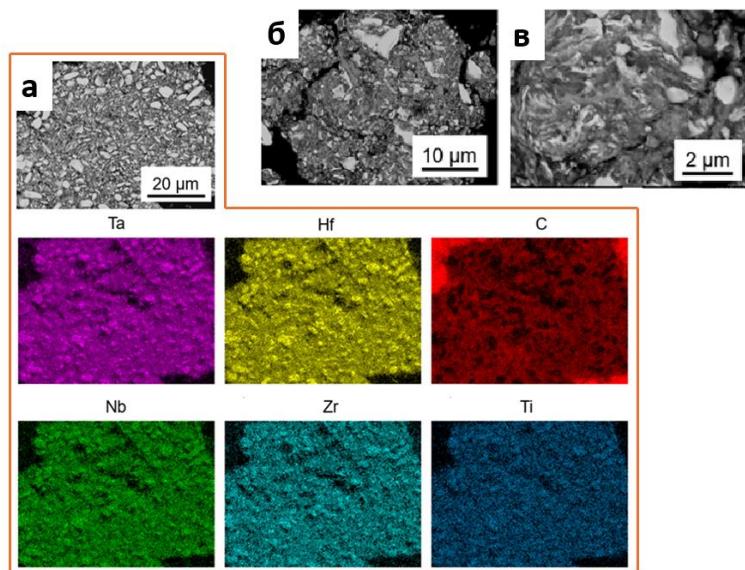


Рисунок 11 – ЭДС карты (а) и шлифы поверхности (б, в) реакционной смеси Ta–Ti–Nb–Zr–Hf–C

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). После 40-минутной обработки пики чистых элементов исчезают и начинают образовываться твердые растворы на основе ГПУ Hf и ОЦК фазы высокоэнтропийного сплава. Пики, соответствующие твёрдому раствору ОЦК TaTiNbZrHf, начинают появляться после 90 минут ВЭМО. Таким образом, в режиме ВЭМО/МЛ в течение 90 мин происходит формирование ВЭС-Hf с ОЦК-структурой.

Применение ВЭМО к смеси пяти металлов с углеродом Ta–Ti–Nb–Zr–Hf–C приводит к инициированию механохимического синтеза (MXC) в барабанах планетарной центробежной мельницы. Микроструктурный анализ показал, что частицы MXC-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. Сканирующая электронная микроскопия в режиме фазового контраста (Рисунок 12) 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.

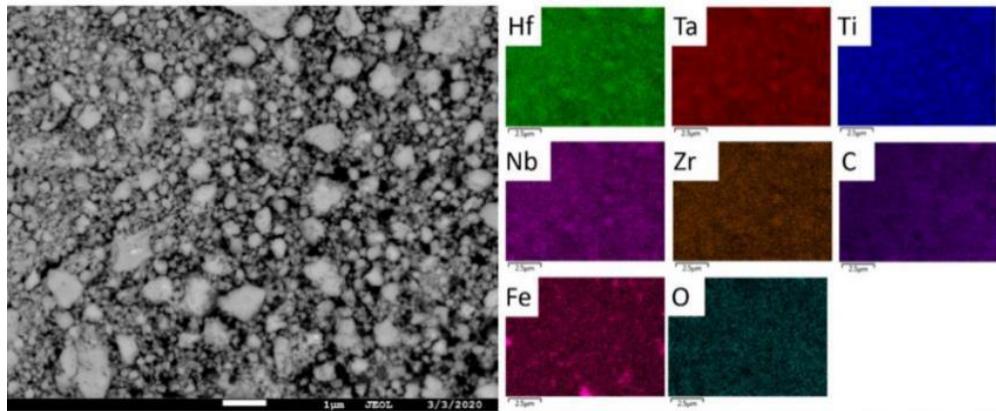


Рисунок 12 – СЭМ шлифа и ЭДС карты порошка (TaTiNbZrHf)C после МХС 60 мин

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 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.

По оптимизированной методике были получены четыре эквивалентных многокомпонентных карбида для исследования влияния пятого металлического элемента.: 1) (Ta_{0,25}Ti_{0,25}Nb_{0,25}Zr_{0,25})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) (Ta_{0,2}Ti_{0,2}Nb_{0,2}Zr_{0,2}Hf_{0,2})C; 3) (Ta_{0,2}Ti_{0,2}Nb_{0,2}Zr_{0,2}Mo_{0,2})C и 4) (Ta_{0,2}Ti_{0,2}Nb_{0,2}Zr_{0,2}W_{0,2})C. Представленные многокомпонентные карбиды обозначали следующими сокращениями: Среднеэнтропийный карбид (СЭК) для (Ta_{0,25}Ti_{0,25}Nb_{0,25}Zr_{0,25})C, ВЭК-Hf для (Ta_{0,2}Ti_{0,2}Nb_{0,2}Zr_{0,2}Hf_{0,2})C, ВЭК-Mo для (Ta_{0,2}Ti_{0,2}Nb_{0,2}Zr_{0,2}Mo_{0,2})C и ВЭК-W для (Ta_{0,2}Ti_{0,2}Nb_{0,2}Zr_{0,2}W_{0,2})C. На рисунке 13а представлены термограммы горения таких четырех реакционных смесей.

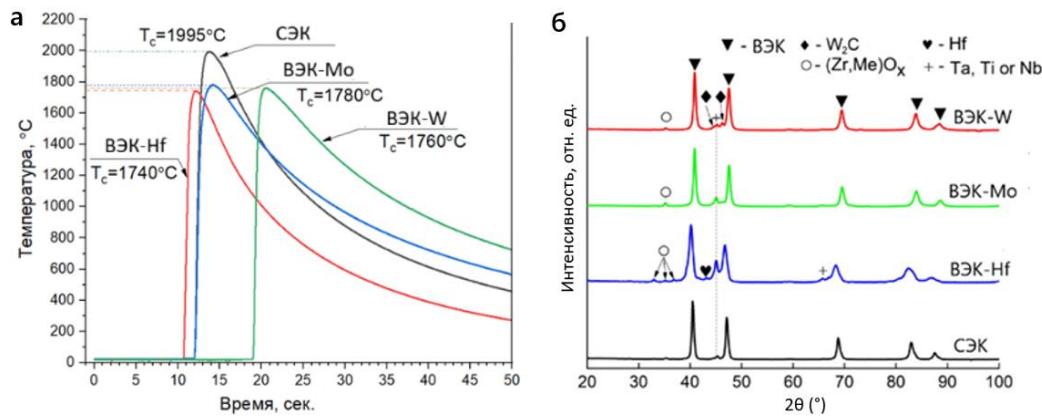


Рисунок 13 – (а) термограммы горения и (б) РФА порошков СЭК и ВЭК

Установлено, что горение таких сложных СВС-смесей происходит при температурах, выше плавления титана (1668 °C). Наибольшая температура горения зафиксирована для системы СЭК (1995 °C), 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 °C, что позволяет предположить формирование жидкой фазы в процессе СВС. В системе Nb–Zr появляется расплав, содержащий 21,7 ат.% Zr, образуется при 1740 °C. 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.

На рисунке 13б представлены результаты рентгеноструктурного анализа порошковых СВС-продуктов. 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.

Микроструктурный анализ показал, что СВС-порошки всех систем состоят из агломератов размером до 10 мкм, на рисунке 14 это подтверждено на примере (Ta_{0,2}Ti_{0,2}Nb_{0,2}Zr_{0,2}Hf_{0,2})C. Данные ЭДС-картирования также подтверждают однородное распределение металлов в объёме частиц и отсутствие сегрегации.

Таблица 3 – Температуры и скорости горения полученных реакционных смесей в сравнении со смесями для получения карбидов переходных металлов

Реакционные смеси	T _c , °C	U _r , 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	1860	14
Ta–C	-	7,5
Ta–C	2300	4
Ti–C	2800	5
Zr–C	2650	11

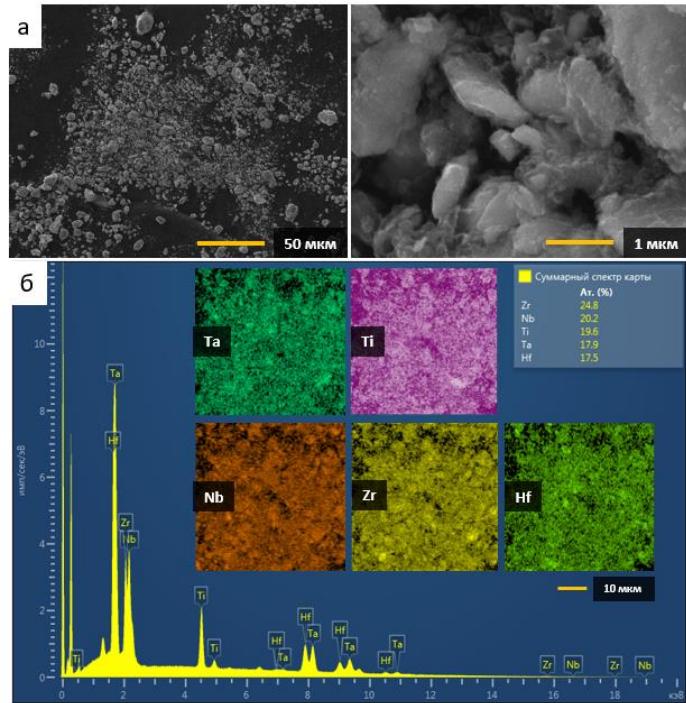


Рисунок 14 – Морфология (а) и карты распределения элементов (б) ($(\text{Ta}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2})\text{C}$)

На рисунке 15 показаны шлифы ВЭМО-смесей и СВС-порошков. В реакционной системе $\text{Ta}-\text{Ti}-\text{Nb}-\text{Zr}-\text{C}$ (Рисунок 15а) и после СВС наблюдается характерная микроструктура с крупными кавернами, а также концентрические зоны с тёмной сердцевиной и более светлыми внешними областями (Рисунок 15б). Такая микроструктура обычно образуется в результате коалесценции и реакционного растекания металлических расплавов. В результате гетерогенной реакции с участием твердых и расплавленных реагентов образовались однородные округлые зерна размером 1–5 мкм (Рисунок 15в). Для состава с добавлением гафния $\text{Ta}-\text{Ti}-\text{Nb}-\text{Zr}-\text{Hf}-\text{C}$ (Рисунок 15г), температура горения ниже (Рисунок 13а), плавится только Ti , но и он быстро переходит в карбид. Поэтому следов интенсивного растекания расплавов в полученных СВС-порошках не наблюдается (Рисунок 15д), а образовавшиеся зерна ВЭК практически идентичны по размерам исходным реакционным частицам (Рисунок 15е). Это согласуется с результатами, описанными ранее для системы $\text{Si}-\text{C}$.

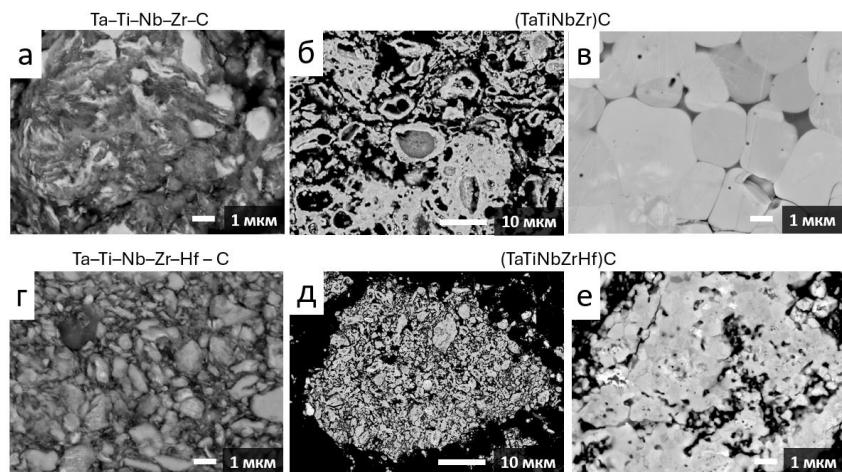


Рисунок 15 – Микроструктура шлифа реакционных частиц и СВС-порошков: а – смесь $\text{Ta}-\text{Ti}-\text{Nb}-\text{Zr}-\text{C}$; б – смесь $\text{Ta}-\text{Ti}-\text{Nb}-\text{Zr}-\text{Hf}-\text{C}$; в – СВС-порошок СЭК; г – СВС-порошок ВЭК-Нf

На термограммах (Рисунок 16) момент инициирования реакции фиксируется в виде резкого изменения наклона кривой, после которого появляется характерный участок практически постоянной температуры. Данный фрагмент отражает эффект, связанный с реализацией фазового перехода $\alpha \rightarrow \beta$. В зависимости от скорости внешнего нагрева температурный интервал возникновения этого эффекта составляет 700–850 °С. Таким образом, температура фазового превращения в многокомпонентном материале фактически совпадает с температурой самовоспламенения (T_{ig}), определяя начало СВС.

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

Для оценки эффективной энергии активации по уравнению Киссинджера были использованы экспериментальные зависимости максимальной температуры горения от скорости нагрева, как и для системы Si–C. 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.

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, а иногда и выше. Снижение энергетического барьера в несколько раз по сравнению с традиционными бинарными системами объясняется совокупностью двух факторов: резким увеличением площади контакта реагентов и формированием наноразмерных центров зарождения твердофазной реакции. 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 метал–углеродных систем.

В пятой главе рассмотрены процессы консолидирования реакционно-способных и синтезированных порошков, полученных методами ВЭМО и СВС. Показано, что формирование заданных структурно-фазовых состояний на стадии синтеза является лишь промежуточным этапом, тогда как достижение требуемых эксплуатационных характеристик материала определяется поведением системы при компактировании. В этой связи ключевыми становятся вопросы управления массопереносом, пористостью, перегруппировкой частиц и ростом зерна. Для решения указанных задач в работе исследована технология искрового плазменного спекания, обеспечивающая ускоренное уплотнение порошков и позволяющая сохранять мелкодисперсное состояние материала. В главе обобщены закономерности поведения реакционно-способных систем в условиях ИПС и РИПС и сформулированы критерии выбора оптимальных режимов уплотнения для тугоплавких, многокомпонентных иnanoструктурированных материалов. Показано, что сочетание предварительной механической активации, контролируемой реакционной способности и импульсного уплотнения с приложением давления формирует научную и технологическую основу для получения плотных конструкционных и функциональных керамик с заданными свойствами.

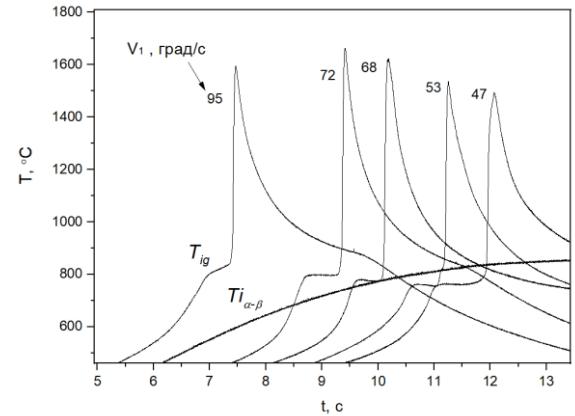


Рисунок 16 – Термограммы самовоспламенения Та–Ti–Nb–Zr–Hf–C

Для изучения процессов ИПС и получения керамики были синтезированы СВС-порошки SiC, различающиеся по размеру и микроструктуре частиц. На рисунке 17 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 17а) 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 17б), характеризуется сферической формой частиц и более узким распределением по размерам ($50\text{--}300 \text{ нм}, 20 \pm 2 \text{ м}^2/\text{г}$). При синтезе в атмосфере азота (SiC_N, Рисунок 17в) формируется смесь частиц карбида кремния и нитридных усов. Размеры частиц SiC находятся в пределах $0,1\text{--}1 \text{ мкм}$ ($17 \pm 2 \text{ м}^2/\text{г}$). В случае реакционной смеси SiO₂—Mg—C (SiC_R, Рисунок 17г) 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 17д ($20 \pm 0,5 \text{ м}^2/\text{г}$).

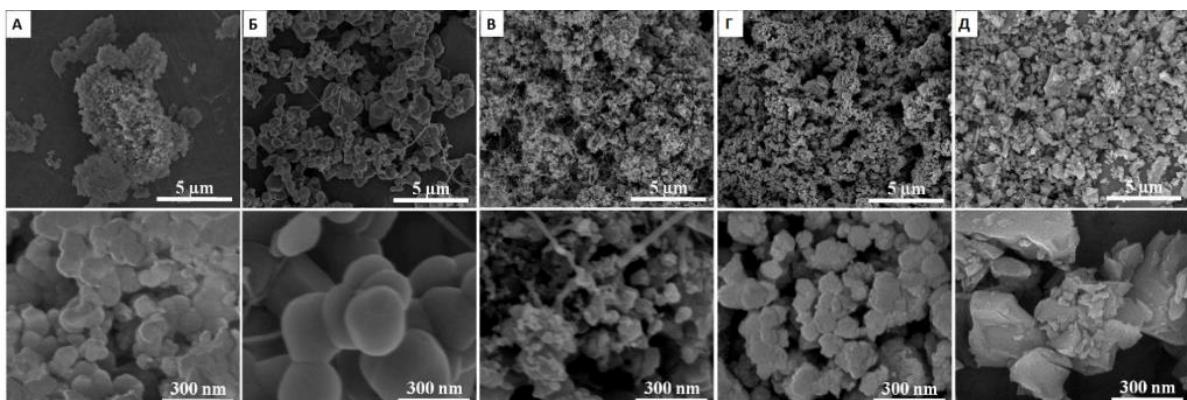


Рисунок 17 – СЭМ порошков SiC: (а) SiC_T(б) SiC_{НЭМО}(в) SiC_N(г) SiC_R(д) SiC_{ком}

На рисунке 18 показаны зависимости относительной плотности (ρ) порошков SiC от времени спекания. Для всех образцов кривые усадки демонстрируют две характерные стадии: (1) интенсивная консолидация в процессе предварительного нагрева и (2) 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.

СВС-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}.

Следует отметить, что скорость консолидации возрастает на протяжении всего этапа нагрева. Сходство кривых объясняется морфологией порошков: SiC_N и SiC_R состоят из агломератов мелких частиц, тогда как SiC_T и $\text{SiC}_{\text{НЭМО}}$ характеризуются отдельными сферическими частицами. Наибольшую скорость уплотнения демонстрирует SiC_R , 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_R и SiC_N) проявляют более выраженную динамику уплотнения. Температура начала консолидации для SiC_R и SiC_N составляет ~ 900 °C, а для SiC_T и $\text{SiC}_{\text{НЭМО}}$ около 1200 °C.

При достижении температуры 1800 °C скорость уплотнения резко снижается. В этом случае кинетика хорошо описывается зависимостью $\rho = A_2 + \frac{(A_1 - A_2)}{(1 + (t/\tau_1)^n)}$. Согласно данному уравнению, предельная плотность определяется параметром A_2 . Установлено, что в заданных условиях только порошок SiC_R способен достичь практически полной плотности (бесспористого состояния) примерно за 50 минут. На второй стадии порошки SiC_T и $\text{SiC}_{\text{НЭМО}}$ вновь демонстрируют схожее поведение, тогда как SiC_N , несмотря на близкую кинетику с SiC_R на первой стадии, показывает замедленное уплотнение. Это объясняется присутствием фазы Si_3N_4 , обладающей относительно низкой температурой диссоциации, что препятствует быстрому уплотнению.

Показано, что при выбранных условиях ИПС (скорость нагрева 200 °C/мин, температура 1800 °C, выдержка 10 мин, внешнее давление 50 МПа) максимальную плотность демонстрирует порошок SiC_R , обладающий наибольшей удельной поверхностью (145 ± 4 м²/г). Его относительная плотность превышает 90% ($\rho = 3,2$ г/см³). Остальные образцы также характеризуются высокой степенью уплотнения, достигая 81–85%.

Наивысшее значение твёрдости наблюдается у образца SiC_T и составляет $20,1 \pm 0,2$ ГПа. Этот результат не коррелирует напрямую с относительной плотностью образцов: хотя плотность SiC_R выше, чем у SiC_T , его твёрдость ниже ($10,2 \pm 0,3$ ГПа). Подобный эффект можно объяснить более эффективным спеканием частиц в составе СВС-порошка SiC_T , что связано с наличием фторсодержащих примесей ($\sim 0,5$ мас.%), способствующих активации массопереноса на границах зёрен. Кроме того, коммерческий порошок $\text{SiC}_{\text{ком}}$, прошедший спекание при тех же условиях, показал минимальное значение твёрдости — 5,6 ГПа, что значительно ниже, чем у всех исследованных СВС-порошков. Это подчёркивает преимущества СВС-порошков в контексте механических характеристик.

Результаты испытаний показали, что твердость спечённой керамики составляет $24,1 \pm 1,4$ ГПа, модуль упругости 450 ГПа. Расчёт K_{IC} по различным методикам дал значения в диапазоне 3–5 МПа·м^{1/2}. Таким образом, полученные образцы не только соответствуют коммерческим аналогам, но и демонстрируют улучшенные характеристики K_{IC} , 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.

Также в главе 5 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 сравнения результатов был

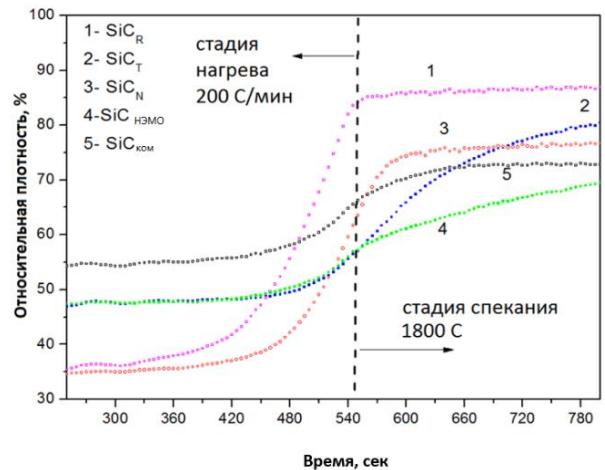


Рисунок 18 – Зависимость относительной плотности СВС-порошков SiC от продолжительности спекания

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. 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.

На рисунке 19 показаны микроструктуры керамики с использованием СВС-порошка SiC_{НЭМО} (Рисунок 19а,б) и с использованием реакционной смеси Si/C (Рисунок 19в,г), полученной после 15 минут НЭМО. Керамика полученная при ИПС СВС-порошка SiC_{НЭМО} была изготовлена с плотностью 3,1 г/см³, твердостью 24 ГПа, модулем упругости 450 ГПа и трещиностойкостью от 3 до 5 МПа м^{1/2}. 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 г/см³, и важно отметить, что такие эксперименты часто приводили к разрушению графитовой оснастки. Причина разрушения оснастки при РИПС связана с тем, что в условиях одностадийного синтеза–спекания протекает высокоэкзотермичная реакция, сопровождающаяся интенсивным газовыделением.

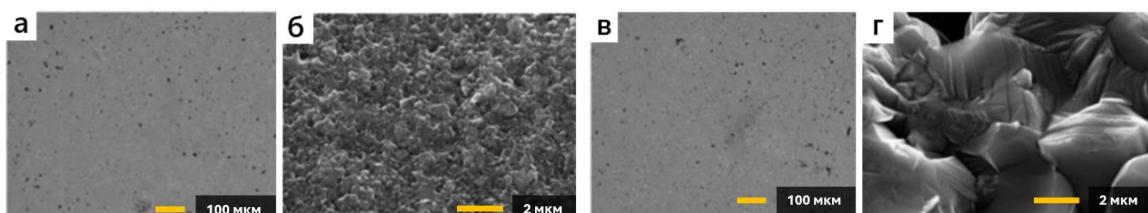


Рисунок 19 – Микроструктура (а, в) и излом (б, г) SiC: (а, б) ИПС СВС-порошка SiC_{НЭМО}; (в, г) РИПС реакционной смеси Si/C

В главе проведены исследования влияния приложения давления прессования на свойства получаемых SiC материалов. Было показано, что если приложить давление прессования сразу после инициирования реакции горения, то можно получить плотную (3,1 г/см³) керамику SiC (Рисунок 19в) 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 МПа м^{1/2}, что сопоставимо с ИПС керамикой SiC. Однако микроструктуры изломов различны (Рисунок 19б,г). Разрушение ИПС керамики SiC (Рисунок 19б), имеет межзеренный (*intergranular*) характер, и можно отчетливо видеть субмикронные (от 200 до 300 нм) зерна SiC. В свою очередь, РИПС керамика SiC (Рисунок 19г), имеет внутрзеренный (*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 г/см³ за одну стадию, т.е. избегать отдельной стадии синтеза СВС-порошка SiC. Это делает предлагаемый метод РИПС более эффективным (по временными и энергетическим затратам), чем двухэтапная технология СВС и ИПС.

Во второй части главы рассмотрено использование РИПС карбида бора (B₄C). Дифрактограммы для исходных смесей B+C и после ВЭМО показаны на рисунке 20. Видно, что исходная смесь содержит графит и следы оксида бора (B₂O₃). 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 B₂O₃. Эти результаты можно объяснить относительно быстрой аморфизацией графита за счет разрушения его кристаллической структуры. Размер кристаллов графита, рассчитанный по формуле Шеррера, 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. Это означает, что бор имеющий твердость по шкале Мооса ~ 9,5, будучи тверже кремния (твердость по шкале Мооса ~ 7), замедляет процесс аморфизации графита в сформированной частице B/C 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 B–C графит сохраняет кристаллическую упорядоченность дольше, чем в других реакционных системах, например, Si–C.

Микроструктура исходной смеси B+C представлена на рисунке 21а. 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 21б). Анализ шлифа таких частиц B/C (Рисунок 21б,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.

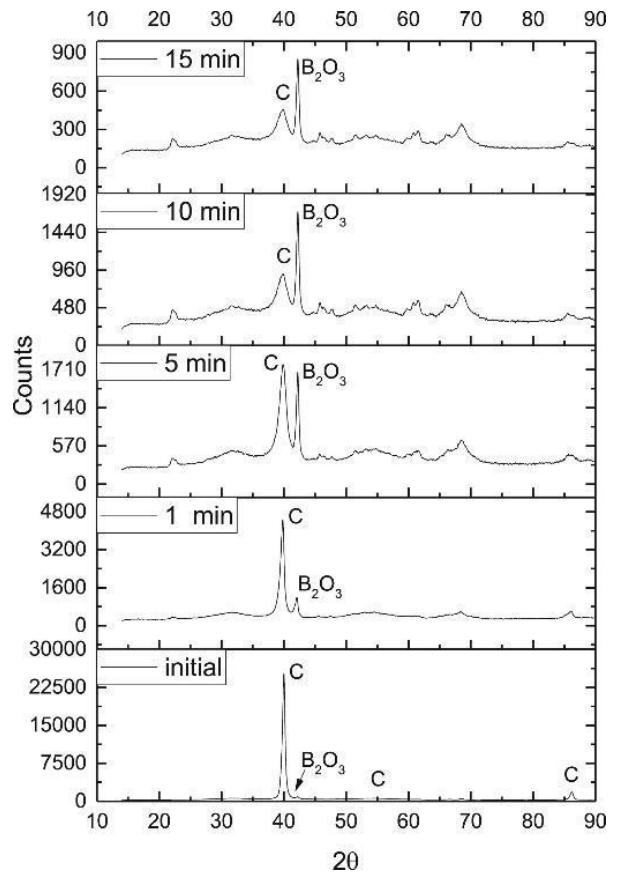


Рисунок 20 – Рентгенограммы исходной смеси B+C и B/C после ВЭМО различной продолжительности

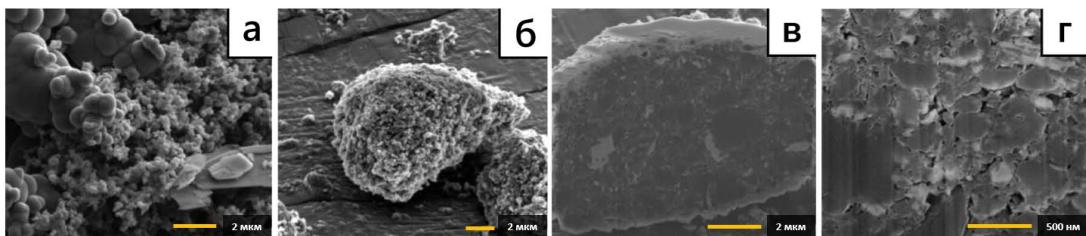


Рисунок 21 – СЭМ исходной смеси порошка B+C (а), реакционных гранул B/C после ВЭМО (б) и шлифа гранул B/C (в, г)

Важно, что такая механическая обработка значительно повышает реакционную способность системы. Реакция B+C имеет относительно низкую энталпию образования, и инициировать самоподдерживающуюся реакцию в смеси B+C без обработки невозможно (кривая 1, Рисунок 22а), в то время как после 10 мин ВЭМО происходит воспламенение при ~1200 °C (кривая 2, Рисунок 22а).

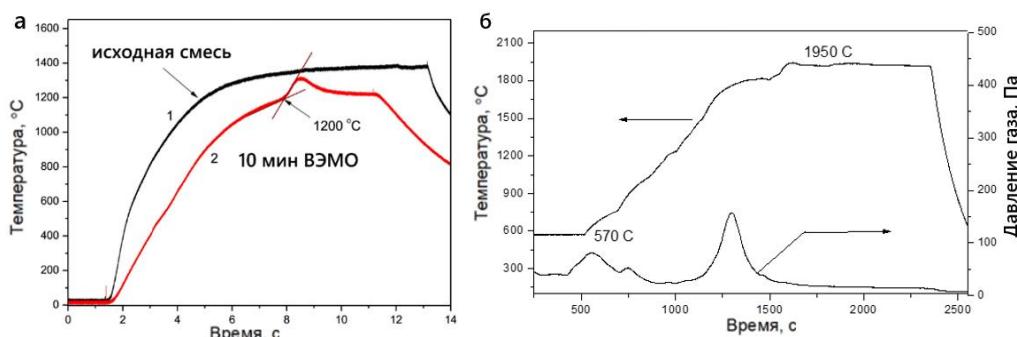


Рисунок 22 – (а) температурный профиль СВС процесса при внешнем предварительном нагреве для смеси B+C и реакционной смеси B/C полученной после 10 минут ВЭМО и (б) Параметры РИПС для B/C при давлении прессования 50 МПа

Полученные порошки B/C были использованы для изготовления керамики из карбида бора методом РИПС. На рисунке 22б показаны значения температуры и давления газа в рабочей камере при РИПС. Фиксирование температуры процесса возможно только после 570 °C, что обусловлено особенностями технических характеристик пирометра. В интервале температур от 1200 до 1400 °C наблюдается повышение давления газа, что может свидетельствовать о начале реакции.

Данные рентгеноструктурного анализа образцов, полученных методом РИПС с использованием частиц B/C и исходной смеси B+C, приведены на рисунке 23. 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 B/C-композита, так и из исходной смеси бор+углерод. $B_{13}C_2$ представляет собой одну из структурных модификаций карбида бора, обладающую ромбоэдрической симметрией и близким к стехиометрическому соотношением

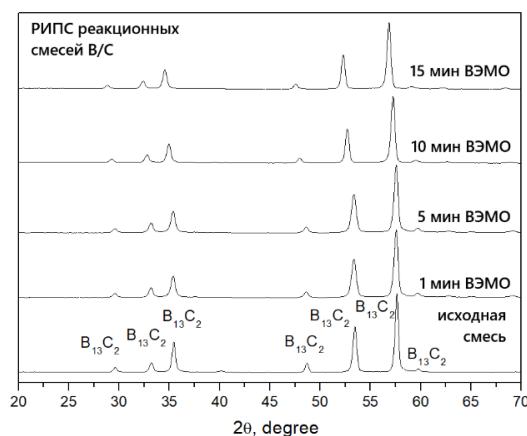


Рисунок 23 – Рентгенограммы РИПС образцов полученных из исходной смеси B+C и B/C смесей полученных с помощью ВЭМО различной продолжительности

$\text{B}_\text{13}\text{C}_2$. Эта фаза отличается высокой химической и термической стабильностью, а также характерной борной кластерной структурой. B_4C является наиболее часто упоминаемой формулой карбида бора, однако фактически этот карбид представляет собой твердый раствор, стабильный в диапазоне концентраций от 8 до 20 ат.% С. Таким образом, обнаружение фазы $\text{B}_\text{13}\text{C}_2$ указывает на формирование конкретной кристаллической модификации с высокой степенью упорядоченности, что может положительно сказаться на механических и физико-химических свойствах полученной керамики.

Микроструктуры РИПС образцов полученных из исходной смеси $\text{B}+\text{C}$ и смесей B/C , полученных с помощью ВЭМО, показаны на рисунке 24. Можно видеть, что характерный размер зерен B_4C значительно изменяется в зависимости от условий приготовления смесей. Керамика, полученная из смеси $\text{B}+\text{C}$ (Рисунок 24а,г), имеет средний размер порядка 50 мкм. В свою очередь, керамика полученная из частиц B/C , имеет гораздо меньший размер, который составляет 6 (Рисунок 24б,д) и 3 мкм (Рисунок 24в,е), соответственно для образцов полученных после 5 и 15 минут ВЭМО. Таким образом, было показано, что, изменения условия смешивания, можно эффективно управлять микроструктурой получаемой керамики.

Условия получения реакционных частиц для РИПС существенно не влияют на общую пористость материала (Таблица 4). Видно, что при выдержке 30 минут РИПС для всех порошковых смесей ($\text{B}+\text{C}$ и B/C) конечная плотность керамики составляет около 95 %. Важно отметить, что при одинаковой плотности средний размер зерен B_4C определяет механические свойства, такие как трещиностойкость и твердость. Для образцов, полученных из смеси $\text{B}+\text{C}$, $K_{1C} \sim 3,4 \text{ МПа} \text{ м}^{1/2}$, в то время как для образца РИПС полученного после 15 минут ВЭМО трещиностойкость значительно выше и составляет $\sim 4,5 \text{ МПа} \text{ м}^{1/2}$. Аналогичная тенденция наблюдается и в отношении твердости полученных керамик B_4C . Увеличение продолжительности выдержки при РИПС приводит к уменьшению пористости керамики и повышению ее твердости, но трещиностойкость не изменяется в диапазоне точности измерений.

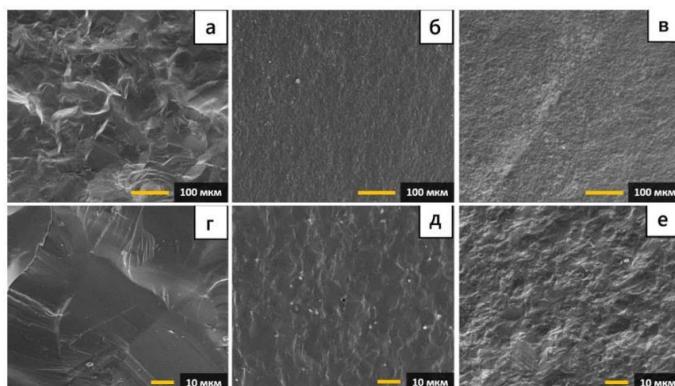


Рисунок 24 – Микроструктуры РИПС образцов полученных из исходной смеси $\text{B}+\text{C}$ (а, г) и B/C смесей полученных с помощью ВЭМО различной продолжительности: 5 минут (б, д) и 15 минут (в, е)

Таблица 4 – Характеристики керамики B_4C 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, $\text{МПа} \text{ м}^{1/2}$	Относительная плотность, %
1	0	30	$26,95 \pm 0,11$	$3,40 \pm 0,10$	$95,5 \pm 0,6$
2	5	30	$31,64 \pm 0,26$	$3,42 \pm 0,18$	$95,1 \pm 0,3$
3	15	10	$33,21 \pm 0,32$	$3,51 \pm 0,21$	$92,5 \pm 0,6$
4	15	30	$33,82 \pm 0,17$	$4,52 \pm 0,19$	$95,2 \pm 0,4$
5	15	60	$36,34 \pm 0,32$	$4,34 \pm 0,26$	$98,1 \pm 0,4$

В реакционноспособных системах Si–C и В–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 МПа·м^{1/2}, что сопоставимо с материалами, изготовленными традиционным ИПС из СВС-порошков. Аналогичная методика применима к системе В–C, где получаемая керамика В4C демонстрирует высокую твердость (36 ГПа) и трещиностойкость 4,5 МПа·м^{1/2}, подтверждая эффективность РИПС для получения керамических материалов.

В главе шесть рассмотрены ИПС и свойства высокоэнтропийных карбидов. Карбиды переходных металлов представляют собой класс ультратвёрдых и жаростойких материалов с температурами плавления выше 3000 °C, что определяет их широкое применение в режущем инструменте, буровом оборудовании и защитных покрытиях. В последние годы особый интерес вызвали средне- и высокоэнтропийные карбиды, содержащие несколько элементов IV–VI групп. Их многокомпонентная структура приводит к значительному искажению решётки и замедлению диффузии, обеспечивая высокую термостабильность и прочность в экстремальных условиях. Благодаря этому СЭК и ВЭК рассматриваются как перспективные материалы для высокотемпературных узлов, в том числе в аэрокосмической технике, а также как эффективные защитные покрытия.

На рисунке 25а представлены рентгенограммы ИПС-образцов. Результаты рентгеноструктурного анализа показывают, что материалы в основном состоят из фазы ВЭК с гранецентрированной кубической (ГЦК) решёткой. 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 32–37°. Однако в процессе ИПС недореагировавшие металлы полностью переходят в карбидную фазу.

На рисунке 25(б-д) 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 и ВЭК-Hf содержат включения субмикронного размера, а в ВЭК-Mo и ВЭК-W присутствуют более крупные, удлиненные частицы размером около 10 мкм.

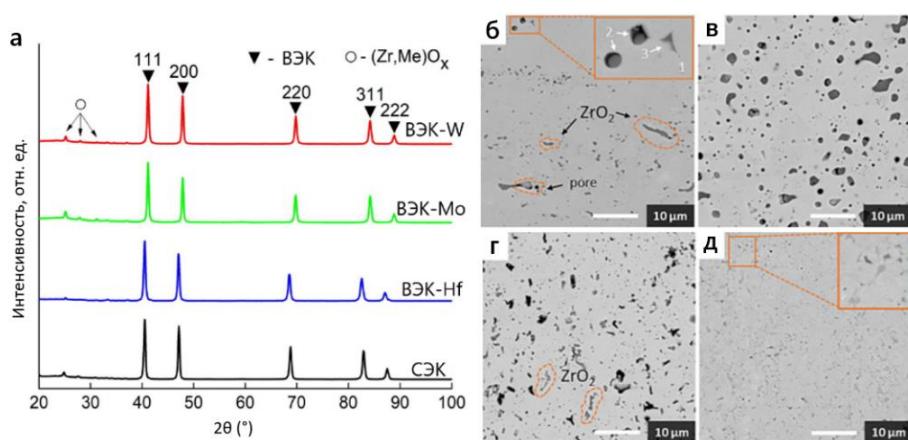


Рисунок 25 – (а) Рентгенограммы и ИПС-образований СЭК и ВЭК, (б,в,г,д) СЭМ-изображения спеченных карбидов (б) СЭК, (в) ВЭК-Mo, (г) ВЭК-W, (д) ВЭК-Hf после ИПС. Приведены примеры различных микроструктурных особенностей карбидов на изображении (а) следующим образом: 1) матрица светло-серые области; 2) оксидные включения темно-серые области; 3) поры темные области

Однако, несмотря на эти визуальные различия, элементный анализ на примере ВЭК-Нf показал равномерное распределение составляющих элементов в карбидных матрицах и подтвердил наличие оксидов и пор (Рисунок 26).

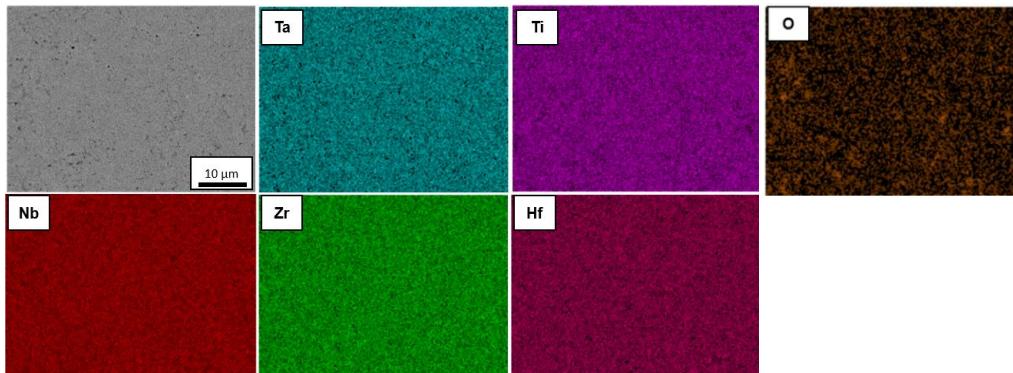


Рисунок 26 – Распределение элементов в ВЭК-Нf

Полученные ИПС-образцы имеют пористость <4% и зернистость 1,5–5 мкм. Твёрдость составляет 17,8–22,1 ГПа, максимальное значение характерно для ВЭК-Нf. Трешиностойкость достигает 4,8–5,8 МПа·м^{1/2}, что сопоставимо или выше, чем у традиционных карбидов. Модуль Юнга 314–406 ГПа, результаты различных методов измерения согласуются, подтверждая однородность структуры.

Прочность при сжатии составляет 2316–2880 МПа, что значительно превосходит однофазные карбиды переходных металлов. Наибольшая прочность наблюдается у Нf-содержащего ВЭК, что связано с более высокой плотностью и мелкозернистой структурой. Оптимальное сочетание прочности и трешиностойкости свидетельствует о высокой устойчивости материалов к экстремальным нагрузкам и перспективности их использования в высокотемпературных и механически нагруженных узлах.

В данном разделе проведено исследование свойств ползучести ВЭК-Нf после вакуумного отжига образцов ВЭК-Нf при 2000 °C (HT2000) и 2100 °C (HT2100) в течение 1 часа в температурном диапазоне 1400–1600 °C при напряжениях 150–300 МПа. Скорости установившейся ползучести ($\dot{\epsilon}$) рассчитываются по наклону участка установившейся ползучести на кривых и сведены в таблицу 5, как видно для HT2000 и HT2100 получены схожие значения $\dot{\epsilon}$. Скорость $\dot{\epsilon}$ увеличивается с ростом температуры и напряжения. Для HT2100 значение $\dot{\epsilon}$ составляет $3,39 \times 10^{-8} \text{ с}^{-1}$ при 1600 °C / 200 МПа и увеличивается до $5,38 \times 10^{-8} \text{ с}^{-1}$ при повышении напряжения до 250 МПа. Для HT2000 при 1600 °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-Нf снижены на 1–2 порядка при тех же условиях. Таким образом, термически обработанный ВЭК-Нf демонстрирует высокую стойкость к ползучести.

Таблица 5 – Скорость ползучести (с^{-1}) при испытании ВЭК-Нf при различных условиях

σ , МПа	HT2000			HT2100		
	1400 °C	1500 °C	1600 °C	1400 °C	1500 °C	1600 °C
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	$1,57 \times 10^{-8}$	$3,18 \times 10^{-8}$	$6,13 \times 10^{-8}$	$1,68 \times 10^{-8}$	-	-

Рассчитанные значения степени напряжения n приведены в таблице 6. Очевидно, что n находится в диапазоне 2–3. Известно, что при температурах ниже примерно 0,5 $T_{\text{пл}}$ поведение ползучести определяется в основном скольжением по границам зерен или движением дислокаций, а не диффузией. Когда температура превышает ~ 0,5 $T_{\text{пл}}$, диффузия начинает вносить значительный вклад в процессы ползучести. Поскольку значения n для HT2000 и

HT2100 находятся в пределах от 2 до 3 при 1400–1600 °C, это свидетельствует о том, что основными механизмами ползучести являются скольжение по границам зерен и дислокационное скольжение.

Таблица 6 – Значения n и Q для ВЭК-Нf при 1400–1600 °C/150–300 МПа

Образец	n			Q			
	1400 °C	1500 °C	1600 °C	150 МПа	200 МПа	250 МПа	300 МПа
HT2000	2,86 ± 0,46	2,01 ± 0,10	2,90 ± 0,85	-	178,3 ± 49,0	194,8 ± 0,9	177,3 ± 2,0
HT2100	2,14 ± 0,33	2,18 ± 0,13	2,59 ± 0,25	180,7 ± 12,6	169,0 ± 59,5	199,1 ± 39,1	-

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 , особенно в случае ползучести, управляемой диффузией. Установлено, что Q для ВЭК-Нf 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.

После испытаний на ползучесть при 1600 °C и 200 МПа в образцах HT2000 и HT2100, как и в исходных ВЭК-Нf, сохраняется исключительно фаза ВЭК с NaCl-типов структуры, что подтверждает их высокую термическую стабильность. Дифракционные пики после испытаний слегка смещены вправо, однако изменение параметра решётки минимально (для HT2000: 4,443 → 4,441 Å; для HT2100: 4,441 → 4,437 Å) и укладывается в пределы экспериментальной погрешности. Это свидетельствует об отсутствии заметного изменения состава твёрдого раствора или перераспределения элементов. Незначительное уменьшение параметра решётки может быть связано лишь с локальной релаксацией и снятием упругих искажений, возникающих при высокотемпературной деформации.

До испытаний на ползучесть ВЭК-Нf имеет однородную высокоэнтропийную матричную фазу с равномерным распределением элементов; наличие пор связано с выделением CO при реакции оксидов с углеродом. После испытаний равномерность распределения элементов сохраняется, что вместе с постоянством параметра решётки подтверждает стабильность высокоэнтропийной фазы при высоких температурах и давлениях. Испытания на ползучесть приводят к появлению дополнительных мелких пор и трещин. В HT2000 после термообработки и последующих нагрузок формируются новые поры внутри зёрен и на их границах, а при повышении напряжения возрастает их количество и появляются микротрещины в точках соединения зёрен. Для HT2100 повреждения выражены сильнее: при меньших напряжениях формируются взаимосвязанные поры вдоль границ зёрен, преимущественно перпендикулярных направлению нагрузки, а при увеличении напряжения появляются трещины (Рисунок 27). Характер повреждений согласуется с более высокой скоростью ползучести HT2100, а поры на границах зёрен могут срастаться и переходить в микротрещины при дальнейшем нагружении.

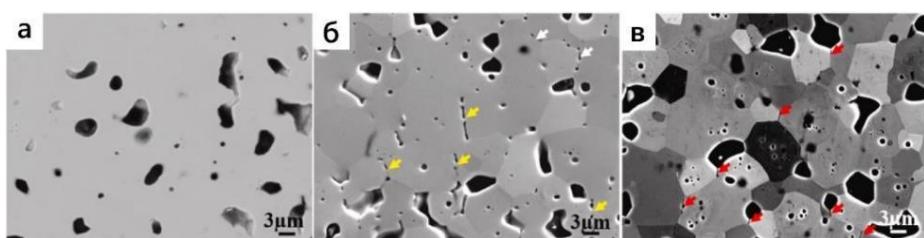


Рисунок 27 – Поры и трещины HT2100 после испытаний, напряжение приложено горизонтально: (а) исходный; (б) 1600 °C/200 МПа/6 ч; (в) 1600 °C/250 МПа/6 ч

На рисунке 28 представлена дислокационная структура в образцах ВЭК-Нf 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 HT2000, деформированного при 1600 °C / 300 МПа,

внутри зерен формируются непрерывные и отдельные дислокации, часть из которых демонстрирует четко выраженное скольжение (жёлтая стрелка на рисунке 28а). Кроме того, наблюдается блокировка и сплетение дислокаций, как видно на рисунке 28б. У образца HT2100 формируются длинные дислокации более сложной конфигурации, показанные на рисунке 28в,г. Это явление становится более выраженным при повышении напряжения ползучести до 250 МПа. Сложная конфигурация дислокаций для обоих образцов HT2000 и HT2100 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 посвящённых ползучести карбидов тугоплавких металлов (NbC , ZrC , TaC) при $1400\text{--}1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ и напряжениях ниже 150 МПа, были зафиксированы образования дислокационных стенок и ячеек, что указывает на преобладание механизма дислокационного переползания в тех условиях (рисунок 28д,е). Когда температура или напряжение уменьшаются, движение дислокаций переходит к скольжению. Следовательно, несмотря на наблюдавшееся сплетение и взаимодействие дислокаций в текущих условиях ползучести, механизмы переползания и скольжения не реализуются, что говорит о подавленном характере движения дислокаций в образцах.



Рисунок 28 – Дислокационное поведение / структура ВЭК-Нf после испытаний на ползучесть: (а) и (б) НТ2000, $1600\text{ }^{\circ}\text{C}/300$ МПа; (в) и (г) НТ2100, $1600\text{ }^{\circ}\text{C}/200$ МПа; (д) и (е) НТ2100, $1600\text{ }^{\circ}\text{C}/250$ МПа

Для дальнейшего подтверждения механизмов движения дислокаций была исследована плотность дислокаций (ρ) для нескольких образцов, подвергшихся ползучести. В таблице 7 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 $1600\text{ }^{\circ}\text{C} / 300$ МПа составляет $7,251 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$, что значительно выше, чем у НТ2100 для которого ρ составляет $4,598 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$ при $1600\text{ }^{\circ}\text{C} / 250$ МПа. На практике ρ влияет на создаваемое в процессе ползучести напряжение трения. Более высокая плотность дислокаций приводит к большему напряжению трения, что, в свою очередь, повышает устойчивость к ползучести. Поэтому деформация и скорость ползучести НТ2100 остаются на уровне НТ2000 при увеличении напряжения с 250 до 300 МПа при $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Таблица 7 – Плотность дислокаций, вектор Бюргерса и другие параметры ВЭК-Нf после испытаний

Образец	Условия испытаний	$\sum n_h$	$\sum n_v$	t/nm	ρ/cm^{-2}	\vec{b}	Номер дислокации	
							{110}	{111}
HT2000	$1600\text{ }^{\circ}\text{C}/300$ МПа	88	79	177,2	$7,251 \times 10^9$	[01̄1]	5	9
HT2100	$1600\text{ }^{\circ}\text{C}/200$ МПа	84	76	311,3	$3,953 \times 10^9$	[1̄10]	7	14
	$1600\text{ }^{\circ}\text{C}/250$ МПа	69	92	269,3	$4,598 \times 10^9$	[011̄]	-	

Вектор Бюргерса \vec{b} дислокаций дополнительно определён с использованием условия «невидимости» ($g \cdot b = 0$). Карбиды переходных металлов с кристаллической структурой NaCl часто испытывают скольжение вдоль направления $\langle 110 \rangle$ в плоскостях $\{110\}$ или $\{111\}$. Следовательно, основные системы скольжения в обоих ВЭК-Hf образцах определяются (Таблица 7) по количеству краевых дислокаций, зарегистрированных на двух типах систем скольжения в одной и той же области. Количество краевых дислокаций в системе $a/2 \langle 0\bar{1}1 \rangle \{111\}$ составляет 9 для HT2000 и 14 для HT2100, 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-Hf.

Основными механизмами ползучести в HT2000 и HT2100 при 1600 °C являются дислокационное скольжение, скольжение по границам зёрен и атомная диффузия, однако доминирующим остаётся дислокационное скольжение. В HT2000 с меньшим размером зерна ($4,03 \pm 1,98$ мкм) его вклад достигает 90 %, тогда как вклад скольжения по границам зёрен составляет 0,10. В HT2100 вклад механизмов распределён более равномерно: доля скольжения по границам зёрен увеличена до 0,41, а доля дислокационного скольжения уменьшается до 59 %, что и приводит к большей деформации при ползучести и снижению сопротивления. Дополнительное повреждение HT2100 проявляется в виде пор и трещин, возникающих преимущественно по границам зёрен.

Оба образца ВЭК-Hf имеют установившуюся скорость ползучести, пониженнную на 1–2 порядка по сравнению с карбидами переходных металлов, что обусловлено замедленной диффузией атомов и ограниченной подвижностью дислокаций вискажённой высоконтропийной решётке. Благодаря искажениям решётки и ограниченной диффузии, сопротивление ползучести HT2000 и HT2100 остаётся на уровне лучших известных высоконтропийных карбидов.

Проведённый анализ механизмов ползучести показал, что термостойкость ВЭК определяется не только микроструктурой и режимами нагружения, но и особенностями высокотемпературного поведения материала. Поэтому следующим важным аспектом является изучение его окислительной стойкости, которая в реальных условиях эксплуатации критически ограничивает рабочие температуры ВЭК и СЭК. Высокотемпературные карбиды СЭК и ВЭК привлекают внимание благодаря высокой термостойкости, однако данные об их окислении пока ограничены. Для большинства бинарных карбидов окисление начинается при 600–800 °C, тогда как отдельные системы, например (Hf,Ta)C, демонстрируют более высокие температуры начала — около 950 °C. Окисление СЭК и ВЭК протекает медленнее, чем у бинарных карбидов, вследствие более высокой энергии активации образования оксидов. Для исследования особенностей окисления полученных СЭК и ВЭК было проведено окисление образцов с использованием ДСК / ТГ в потоке воздуха. 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 29. Видно, что кривые ДСК имеют несколько экзотермических пиков, указывающих на многоступенчатую реакцию окисления карбидов. Начало первой стадии окисления для СЭК (рисунок 29а), ВЭК-Mo (рисунок 29б), ВЭК-W (рисунок 29в) и ВЭК-Hf (рисунок 29г) 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.

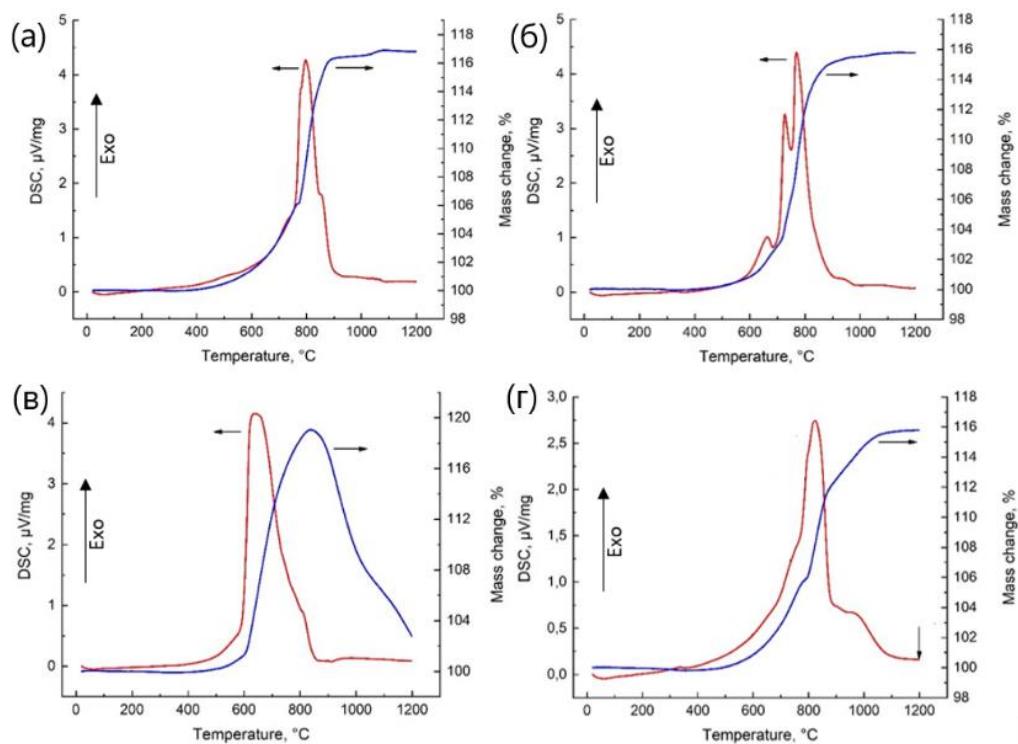


Рисунок 29 – Кривые ДСК / ТГ, полученные в диапазоне температур от 25 до 1200 °С в потоке воздуха: (а) СЭК, (б) ВЭК-Мо, (в) ВЭК-W, (г) ВЭК-Hf

Из рисунка 29 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).

Для оценки окисления карбидов данные термогравиметрии были переработаны в зависимости степени превращения от температуры. На основе этих зависимостей выделяли три стадии окисления с разными скоростями реакции. Каждую стадию аппроксимировали как реакцию первого порядка, после чего определяли кажущуюся энергию активации. Данные, представленные в таблице 8, показывают, что начальная стадия окисления характеризуется низкой энергией активации (59–96 кДж/моль), что обеспечивает быстрое поверхностное окисление и ограничивает дальнейшую диффузию кислорода. Температура начала этой стадии составляет 610–620 °С для СЭК и ВЭК (Mo, Hf), тогда как для ВЭК-W она ниже на 85 °С.

Таблица 8 – Результаты расчета E_a окисления карбидов при неизотермическом окислении в приближении химических реакций первого порядка

Номер участка	СЭК		ВЭК-Мо		ВЭК-W		ВЭК-Hf	
	T, °С	E _a , кДж/моль	T, °С	E _a , кДж/моль	T, °С	E _a , кДж/моль	T, °С	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-Hf вторая стадия окисления характеризуется высокой энергией активации образования оксида, составляющей от 145 до 243 кДж/моль. 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 Mo 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-Hf увеличилась на 20°C по сравнению с СЭК, до 800°C .

Третья стадия окисления для составов СЭК и ВЭК-Mo также характеризуется достаточно высокой энергией активации от 131 до 170 кДж/моль , тогда как для ВЭК-W и ВЭК-Hf E_a достигает значений от 55 до 75 кДж/моль . 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 Hf в качестве пятого тугоплавкого элемента способствует повышению как начальной температуры окисления на 40°C (с 840°C для СЭК до 880°C для ВЭК-Hf), так и температурного интервала окисления на 170°C (40°C для СЭК и 210°C для ВЭК-Hf). Mo и W показывают худшие результаты стойкости к окислению по сравнению с СЭК. На основании представленных результатов можно сделать вывод, что карбид ВЭК-Hf образует высокозащитный оксидный слой с улучшенной стойкостью к окислению по сравнению с другими составами ВЭК.

Далее представлено изучение изотермического окисления СЭК и ВЭК, 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 $(\text{TaTiNbZr})\text{C}$ и $(\text{TaTiNbZrX})\text{C}$ ($X=\text{Hf, Mo и W}$). На рисунке 30 представлены кривые прироста массы на единицу площади в зависимости от времени окисления четырех карбидов.

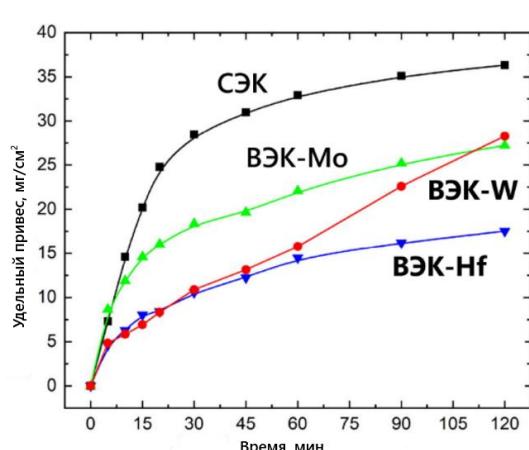


Рисунок 30 – Прирост массы на единицу площади в зависимости от времени окисления при температуре 1200°C

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 мг/см^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 мг/см^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 $17,5\text{ мг/см}^2$ 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 мг/см^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 31 представлены фотографии образцов после 120 минут окисления ($TaTiNbZr$)C и ($TaTiNbZrX$)C ($X=Hf$, Mo и W) при температуре 1200 °C, видно что образец СЭК деформировался, наблюдаются трещины, расслоения и неоднородный цвет поверхности (Рисунок 31а). 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-Mo сохранил свою первоначальную форму и цвет (Рисунок 31б), 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 31г).

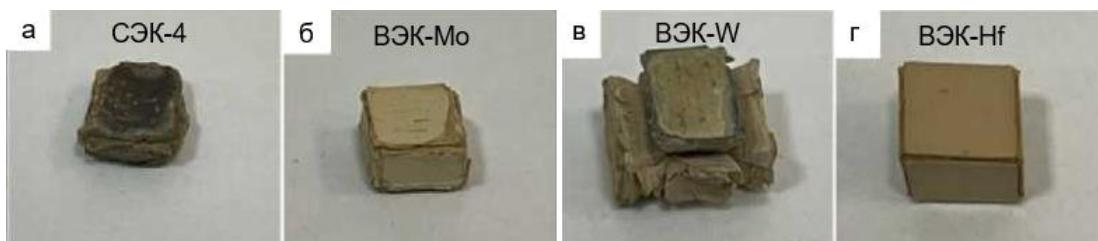


Рисунок 31 – Фотографии образцов после 120 минут окисления (а) СЭК, (б) ВЭК-Mo, (в) ВЭК-W и (г) ВЭК-Hf при температуре 1200 °C

Изучение кинетики окисления имеет решающее значение для понимания поведения материалов в различных условиях. В литературе были определены три основные закона кинетики окисления: линейный, параболический и логарифмический. 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 исследования показывают, что для ИПС-образца СЭК в начальный период окисления процесс протекает с высокой скоростью и подчиняется линейному закону. С увеличением времени происходит существенное замедление окисления, переходя к логарифмическому закону, что связано с формированием плотного защитного оксидного слоя.

Для ВЭК-Hf и ВЭК-Mo кинетику окисления наиболее точно описывает степенной закон, при этом суммарный прирост массы значительно ниже, чем у СЭК, что указывает на повышенную жаростойкость этих материалов. ВЭК-W демонстрирует двухэтапный процесс: начальная параболическая стадия сменяется линейной, при этом максимальный прирост массы выше, что отражает снижение защитных свойств оксидного слоя и отрицательное влияние вольфрама на стойкость к окислению.

Сравнение с данными литературы показывает, что введение гафния и молибдена улучшает формирование плотных защитных оксидных слоев по сравнению с известными многокомпонентными карбидами, тогда как вольфрам способствует менее устойчивой структуре оксида. Полученные результаты подтверждают, что окисление многокомпонентных карбидов является многостадийным процессом, включающим образование различных оксидных структур, и зависит от фазового состава и микроструктуры материала.

Анализ результатов рентгеновской дифракции (Рисунок 32) показал, что после изотермического окисления все образцы содержат сложные многокомпонентные оксидные фазы типа $\text{Me}_2\text{Me}_6\text{O}_{17}$, такие как $\text{Nb}_2\text{Zr}_6\text{O}_{17}$ и $\text{Ta}_2\text{Hf}_6\text{O}_{17}$, обладающие орторомбической кристаллической структурой. Эти фазы образуются в процессе окисления и обеспечивают высокую жаростойкость материалов за счет формирования плотного защитного барьера, ограничивающего диффузию кислорода. В образцах СЭК, ВЭК-Мо и ВЭК-Hf дополнительно выявлена фаза TiNb_2O_7 с моноклинной решёткой, содержание которой особенно высоко в СЭК и ВЭК-Мо, тогда как в ВЭК-Hf доминирует $\text{Ta}_2\text{Hf}_6\text{O}_{17}$, что объясняет повышенную жаростойкость этого материала. В отличие от этого, в ВЭК-W наблюдается образование фаз $\text{W}_3\text{Nb}_{14}\text{O}_{44}$ и TiTaO_4 вместо TiNb_2O_7 . Летучесть WO_3 , формирующаяся при высоких температурах, приводит к образованию пористого оксидного слоя, снижая устойчивость ВЭК-W к окислению, что подтверждается данными по неизотермическому окислению и визуальным контролем.

Таким образом, окисление СЭК и ВЭК является сложным многостадийным процессом, при котором формирование конкретных оксидных фаз определяется составом карбида и влияет на структурную целостность оксидного слоя. Наиболее высокая жаростойкость наблюдается у ВЭК-Hf за счёт формирования плотного и стабильного оксидного барьера, в то время как ВЭК-W демонстрирует наихудшие показатели. Полученные результаты согласуются с литературными данными и подчёркивают ключевую роль легирующих элементов в стабилизации оксидных фаз и контроле кинетики окисления. Дальнейшие исследования этих механизмов позволят оптимизировать состав сложных карбидов для применения при высоких температурах.

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. Эти температуры были выбраны на основе результатов ДСК / ТГ в определенных точках перегиба на экзотермическом пике, указанных стрелками на рисунке 29. Для завершения реакций окисления при каждой характерной температуре образцы выдерживали в течение 60 мин, а затем охлаждали до комнатной температуры. Наблюдалось образование ZrO_2 с гранецентрированной кубической (ГЦК) структурой при температуре 600 °C. При повышении температуры до 740 °C интенсивность соответствующих пиков на рентгенограмме этой оксидной фазы увеличивалась. Образование структуры типа $\text{Me}_2\text{Me}_6\text{O}_{17}$ ($\text{Ta}_2\text{Hf}_6\text{O}_{17}$) 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 $\text{Ta}_2\text{Hf}_6\text{O}_{17}$, 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 TiNb_2O_7 . Для наглядного сопоставления температурных интервалов, продуктов окисления и энергий активации была составлена схема процесса окисления ВЭК-Hf (Рисунок 33).

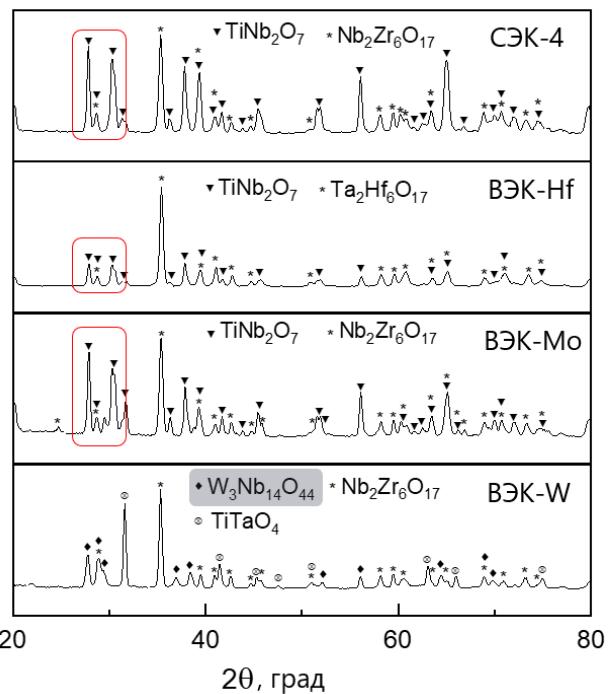


Рисунок 32 – Рентгенограммы оксидных слоев образцов СЭК, ВЭК-Мо, ВЭК-W и ВЭК-Hf после изотермического окисления при 1200 °C на воздухе в течение 120 мин

36

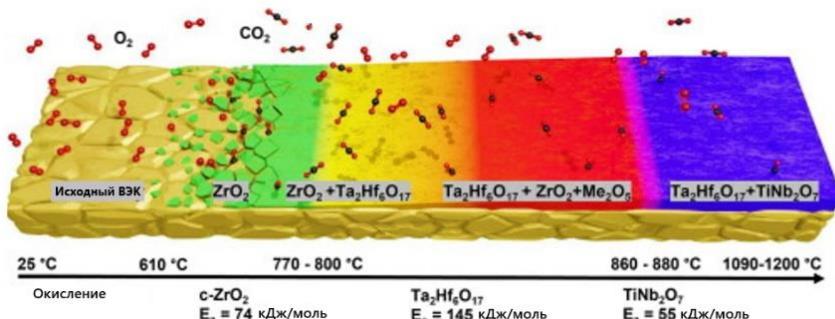


Рисунок 33 – Схема процесса окисления ВЭК-Нф

Исходя из схемы можно выделить несколько стадий окисления, протекающих в следующих температурных интервалах:

Стадия 1: от 25 до 610 °C

Основной продукт окисления ZrO_2 ; окисление соответствует реакции первого порядка. Энергия активации ~ 74 кДж/моль, процесс одинаков для всех исследованных карбидов.

Стадия 2: от 610 до 860 °C

Формируется оксид $Ta_2Hf_6O_{17}$, создающий плотный жаростойкий слой. Энергия активации увеличивается до ~ 145 кДж/моль. Возможны частичные замещения $Hf \rightarrow Zr$ и $Ta \rightarrow Nb$. При ~ 820 °С происходит доминирование реакции формирования данной структуры.

Стадия 3: от 860 до 1090 °C

Появляются TiO_2 и Nb_2O , но они не влияют на скорость окисления. Основная реакция это образование сложного оксида $TiNb_2O_7$. Энергия активации ~ 55 кДж/моль

Стадия 4: от 1090 до 1200 °C

Новые фазы не формируются; процесс окисления завершается полным окислением материала.

Таким образом, было продемонстрировано, что неизотермическое окисление многокомпонентных карбидов соответствует кинетике реакций первого порядка и проходит через три различные стадии. Добавление Hf в СЭК значительно повышает его жаростойкость за счет образования $Ta_2Hf_6O_{17}$. И наоборот, добавление W снижает стойкость СЭК к окислению, что приводит к постепенному разрушению материала при воздействии температур, превышающих 900 °С. Введение Mo в качестве пятого элемента в СЭК не продемонстрировало определенной тенденции в отношении его стойкости к окислению в неизотермических условиях.

В рамках исследования поведения материалов в условиях радиационного воздействия проводился анализ структурной стабильности и фазовых превращений ZrC и ВЭК-Нф при облучении. 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 распухания. Что касается ВЭК-Нф, то при воздействии в аналогичных условиях также не наблюдается изменения фазового состава. В отличие от ZrC , 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, подтверждает высокий потенциал ВЭК для практического применения.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. С использованием оригинальной методики высокоскоростной видеозаписи процессов в барабанах планетарной центробежной мельницы показано, что при ВЭМО параметр К является ключевым фактором управления структурой и реакционными свойствами СВС-порошков. При $K=1,0-1,5$ достигается максимальное уменьшение размеров ОКР и формирование высокореакционных частиц, что открывает возможность осуществления СВС для низкоэкзотермической системы Si–C. В данных условиях температура инициирования горения снижается до минимальных значений, составляя $1130\text{ }^{\circ}\text{C}$ для системы Si–C.

2. Установлено, что структура реакционных гранул Si/C напрямую определяет микроструктуру конечных продуктов СВС: реакционные гранулы размером $\sim 200\text{ нм}$, сформированные при ВЭМО ($694\text{ об}/\text{мин}, 15\text{ мин}$) или НЭМО ($347\text{ об}/\text{мин}, 90\text{ мин}$), в ходе СВС превращаются в β -SiC без значительных изменений микроструктуры и удельной поверхности ($\sim 20\text{ м}^2/\text{г}$), несмотря на наличие жидкого кремния при горении. Теоретический анализ подтверждает, что характерные времена капиллярной инфильтрации и диффузии углерода ($10^{-8}-10^{-7}\text{ с}$) 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 $(\text{Ta}_{0,25}\text{Ti}_{0,25}\text{Nb}_{0,25}\text{Zr}_{0,25})\text{C}$ и $(\text{Ta}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{X}_{0,2})\text{C}$ ($X = \text{Hf, Mo или W}$) протекает при температурах ($1780-1995\text{ }^{\circ}\text{C}$), 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 $760\text{ }^{\circ}\text{C}$, а энергия активации достигает $43\text{ кДж}/\text{моль}$, что существенно ниже значений для бинарных тугоплавких карбидов.

4. СВС-порошки $\text{SiC}_{\text{НЭМО}}$ (предварительная обработка Si–C в режиме НЭМО), SiC_N (Si–C–N₂), SiC_T (Si–C–трафлон), и SiC_R (SiO_2 –C–Mg) консолидированы методом ИПС в идентичных модельных условиях ($1800\text{ }^{\circ}\text{C}, 200\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}, 50\text{ МПа}, 10\text{ мин}$). 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 ($\sim 145 \pm 5\text{ м}^2/\text{г}$). В результате при ИПС ($2000\text{ }^{\circ}\text{C}, 90\text{ МПа}, 10\text{ мин}$) получена SiC керамика пористостью менее 1%, твердостью 24 ГПа и трещиностойкость до $5\text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$.

5. В реакционноспособных системах Si–C и В–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 B_4C показано, что ВЭМО-РИПС обеспечивает более равномерное распределение компонентов и способствует достижению плотности выше 98 % при температуре $1950\text{ }^{\circ}\text{C}$. Полученные материалы обладают улучшенной комбинацией механических характеристик: твёрдостью 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 $\text{SiC}-\text{Si}_3\text{N}_4$ введение Y_2O_3 и Al_2O_3 позволяет сохранить Si_3N_4 и обеспечивает плотность $> 99\text{ \%}$, твёрдость 21,7 ГПа и трещиностойкость $4,7-5,6\text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$. Изменение соотношения $\text{SiC}/\text{Si}_3\text{N}_4$ позволяет задавать электрическое сопротивление материала. В системе $\text{SiC}-\text{HfCN}$ 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 МПа·м^{1/2} и модулем упругости 450 ГПа. Эти характеристики делают материал перспективным для работы в условиях ударно-динамических нагрузок.

9. Исследована жаростойкость карбидов (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) полученных комбинированием ВЭМО-СВС-ИПС. 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.

10. Установлен многостадийный механизм окисления (Ta_{0,2}Ti_{0,2}Nb_{0,2}Zr_{0,2}Hf_{0,2})C до 1200 °С, определяющий его высокую жаростойкость. На первой стадии (25–610 °С) процесс контролируется образованием ZrO₂ с кажущейся энергией активации 74 кДж/моль. На второй (610–860 °С) формированием плотного барьерного слоя Ta₂Hf₆O₁₇, существенно повышающего стойкость к окислению (Ta_{0,2}Ti_{0,2}Nb_{0,2}Zr_{0,2}Hf_{0,2})C, в этом случае энергия активации возрастает до 145 кДж/моль. Формирование Ta₂Hf₆O₁₇ происходит по реакции взаимодействия HfO₂ и Ta₂O₅, при этом возможно частичное замещение Hf атомами Zr и Ta. На третьей стадии (860–1090 °С) образуется TiNb₂O₇, завершающий процесс окисления.

11. Установлено, что облучение ионами He²⁺ с энергией 40 кэВ и дозами (1–3)×10¹⁷ см⁻² не вызывает изменения фазового состава (Ta_{0,2}Ti_{0,2}Nb_{0,2}Zr_{0,2}Hf_{0,2})C. Сравнение с карбидом циркония показало, что последний подвержен радиационному распуханию, проявляющемуся в увеличении параметра кристаллической решётки. Для многокомпонентного карбида данный эффект не зафиксирован, что подтверждает его повышенную стабильность по сравнению с бинарным аналогом.

12. Установлено, что ИПС-керамика (Ta_{0,2}Ti_{0,2}Nb_{0,2}Zr_{0,2}Hf_{0,2})C имеет низкую скорость ползучести (10⁻⁸–10⁻⁹ с⁻¹) в интервале 1400–1600 °С. 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 ~90 % при энергии активации 170–200 кДж/моль. Определена активная система скольжения $a/2<0\bar{1}1>\{111\}$, характерная для карбидов с кристаллической структурой типа NaCl. Комплекс этих факторов обеспечивает материалу высокую стойкость к ползучести при температурах до 1600 °С, превосходящую характеристики бинарных тугоплавких карбидов.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Основные результаты 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., Zhukovskyi 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 B22F 9/16. Способ получения нанопорошка карбida кремния / Мукасъян 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 C04B 35/573. Способ получения нанокерамики методом совмещения самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и искрового плазменного спекания / **Московских Д.О.**, Рогачев А.С., Мукасъян 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.