

Интервалы плавления гетерофазных систем $Zr - Si - ZrB_2 - ZrSi_2 - MoSi_2$ и $Zr - Si - HfB_2 - HfSi_2 - MoSi_2$

М. В. Зиновьева, В. В. Санин, Ю. С. Погожев,
А. Н. Астапов, Е. А. Левашов

Исследованы интервалы плавления базовой смеси $Zr - Si$ эвтектического состава в зависимости от содержания в ней гетерофазного порошкового компонента в системах $ZrB_2 - ZrSi_2 - MoSi_2$ и $HfB_2 - HfSi_2 - MoSi_2$ в количестве 30 – 90 масс. %, полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Интервал плавления смеси $Zr - Si$ составлял 1420 – 1440 °С, в то время как добавление СВС-порошков $ZrB_2 - ZrSi_2 - MoSi_2$ приводило к увеличению температуры начала плавления $T_{н.пл}$ до 1460 – 1560 °С и температуры полного расплавления $T_{расплава}$ до 1480 – 1670 °С. Добавление порошков $HfB_2 - HfSi_2 - MoSi_2$ слабо влияло на значения $T_{н.пл}$ (1390 – 1430 °С), но приводило к увеличению значений $T_{расплава}$ до 1510 – 1550 °С. Рентгенофазовый анализ показал, что переплавленные образцы содержали фазы ZrB_2/HfB_2 , $ZrSi_2/HfSi_2$, $MoSi_2$ и Si , причем количество фаз зависело прямо пропорционально от содержания СВС-порошков в составе смеси $Zr - Si$. Слитки характеризовались однородной структурой, состоящей из кремниевой матрицы, зерен дисилицидов $ZrSi_2/HfSi_2$, $MoSi_2$, с включениями диборида ZrB_2/HfB_2 .

Ключевые слова: диборид гафния, диборид циркония, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, высокотемпературная керамика, гетерофазная керамика, композиты

DOI: 10.30791/1028-978X-2020-12-5-15

Введение

Для создания углерод-керамических материалов, способных работать в условиях интенсивного эрозионного и окислительного воздействия высокоэнтальпийных газовых потоков, широко применяют метод капиллярной пропитки пористого углеродного каркаса порошковыми смесями в системе $Zr - Si$, которые при взаимодействии с углеродом образуют карбиды ZrC и SiC , характеризующиеся высокой прочностью и стойкостью к окислению и абляции [1 – 5]. При окислении данных карбидов формируются оксидные слои, состоящие из пористого оксида ZrO_2 , поры внутри которого заполнены SiO_2 , эффективно защищающие углерод-керамический материал от окисления вплоть до температур порядка 1700 °С,

при превышении которых окисление переходит в активную фазу с образованием летучего оксида SiO [6, 7]. Для создания изделий высокотемпературной техники необходимы материалы, способные выдерживать температуры свыше 2000 °С. В качестве легирующих добавок к базовой смеси $Zr - Si$ используют бориды ZrB_2/HfB_2 и силициды $ZrSi_2/HfSi_2/MoSi_2$. В результате окисления таких гетерофазных композиций в составе защитных слоев помимо $ZrO_2/HfO_2/SiO_2$ формируются ортосиликаты циркония и гафния $ZrSiO_4/HfSiO_4$ [8 – 13], а также боросиликатное стекло $SiO_2 \cdot B_2O_3$ [9, 14]. Они играют роль эффективного диффузионного барьера для проникновения кислорода вглубь материала и обладают эффектом самозалечивания дефектов, неизбежно образующихся в защитном слое в процессе эксплуатации. Наличие боридов

ZrB₂/HfB₂ в составе углерод-керамической матрицы способствует повышению её теплопроводности, а, следовательно, более эффективному отводу тепла из зоны контакта с высокоэнтальпийным газовым потоком. В тоже время введение легирующих добавок оказывает влияние на температуру плавления смеси, что требует оптимизации режимов капиллярной пропитки.

Цель настоящей работы — исследование интервалов плавления базовой смеси Zr – Si эвтектического состава в зависимости от содержания в ней гетерофазного порошкового компонента на основе боридов и силицидов циркония, гафния и молибдена, полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), а также изучение фазового состава и структуры полученных сплавов.

Материалы и методы исследований

Исследования по определению интервалов плавления проводили для комплексных смесей, состоящих из базового состава (Zr – Si)_{эвт} и легирующих добавок гетерофазных порошков в системах ZrB₂/HfB₂ – ZrSi₂/HfSi₂ – MoSi₂ [15 – 17]. Содержание добавок варьировалось в интервале 30 – 90 масс. %. Составы СВС-порошков приведены в табл. 1.

Для приготовления эвтектической смеси базового состава (Zr – Si)_{эвт} использовали порошки Zr марки ПЦЭ-3Р со средним размером частиц около 300 мкм и Si, полученного размолотом монокристаллов марки КЭФ-100 с размером частиц менее 63 мкм. Приготовление комплексных смесей проводили в смесителе С 2.0 “Турбула”, оснащённом

чашей из нержавеющей стали объемом 1 л в течение не менее 2 ч.

Эксперименты по определению интервалов плавления (температуры начала плавления — $T_{н.пл}$ и температуры полного расплавления — $T_{расплава}$) проводили методом крутильных колебаний с использованием высокотемпературного исследовательского комплекса для измерения вязкости расплавов (вискозиметра) [18]. Для исследований брали цилиндрические образцы диаметром 16 мм, высотой 33 мм, массой до 50 г, полученные холодным прессованием порошковых смесей. Образцы помещали в алундовые тигли. Подвесная система с тиглем встраивалась внутрь корпуса водоохлаждаемого кожуха и нагревателя, как показано на рис. 1.

Перед проведением эксперимента проверяли нулевое положение светового луча лазера на регистрационной шкале. Нагрев, плавление и поддержание необходимой температуры исследуемого образца в тигле осуществляли при помощи печи сопротивления с бифилярным графитовым нагревателем. Температуру контролировали с использованием термопары ВР-5/20, колпачок которой помещали на расстоянии 2 – 3 мм от дна тигля. Эксперименты по измерению логарифмического декремента затухания колебаний расплава осуществляли в атмосфере высокочистого

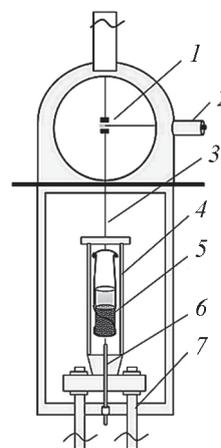


Рис. 1. Схема нагреваемой камеры вискозиметра: 1 — зеркало; 2 — лазерный модуль; 3 — подвес из вольфрамовой нити; 4 — резистивный графитный нагреватель; 5 — тигель с исследуемым образцом; 6 — термопара ВР-5/20; 7 — токоподводы.

Fig. 1. Diagram of heated viscometer chamber: 1 — mirror; 2 — laser module; 3 — suspension made of tungsten filament; 4 — resistive graphite heater; 5 — crucible with a test sample; 6 — thermocouple ВР-5/20; 7 — current leads.

Таблица 1

Фазовые составы гетерофазных СВС-порошков [15 – 17]

Table 1

Phase compositions of heterophase SHS powders [15 – 17]

Обозначение состава порошка	Содержание фаз, масс. %					
	ZrB ₂	ZrSi ₂	ZrSi	MoSi ₂	Si	ZrO ₂
Система ZrB ₂ – ZrSi ₂ – MoSi ₂						
ZMSB-1	47	21	12	15	—	5
ZMSB-2	10	37	32	16	—	5
Система HfB ₂ – HfSi ₂ – MoSi ₂						
HMSB-1	64	—	—	17	19	—
HMSB-2	12	56	2	22	8	—

гелия марки Б (чистота — 99,99 %) при давлении $(0,1 - 0,5) \cdot 10^5$ Па. Скорость нагрева составляла $5^\circ\text{C}/\text{мин}$. При достижении температуры 1350°C , близкой к началу плавления, тиглю с исследуемым образцом, подвешенному на вольфрамовой нити диаметром $0,12$ мм внутри водоохлаждаемого кожуха с нагревателем, сообщались крутильные колебания относительно вертикальной оси путем создания дополнительного вращающего магнитного поля. Анализ амплитуды колебаний подвесной системы проводили посредством регистрации положения лазерного луча на фотодиодной линейке.

Рентгеноструктурный фазовый анализ выполняли на дифрактометре ДРОН-4 (Россия) с использованием монохроматического $\text{Cu } K_\alpha$ излучения в интервале углов 2θ $10 - 110^\circ$ с шагом $0,1^\circ$. Расшифровку спектров осуществляли с использованием картотеки JCPDS и специализированного пакета программ для рентгеновского анализа поликристаллов. Структурные исследования слитков проводили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе S-3400N фирмы Hitachi High-Technologies Corporation (Япония), оснащенном энергодисперсионным спектрометром NORAN System 7 X-ray Microanalysis System фирмы Thermo Scientific (США).

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлена зависимость температуры и логарифмического декремента затухания крутильных колебаний от времени процесса для эвтектической смеси $(Zr - Si)_{\text{эвт}}$.

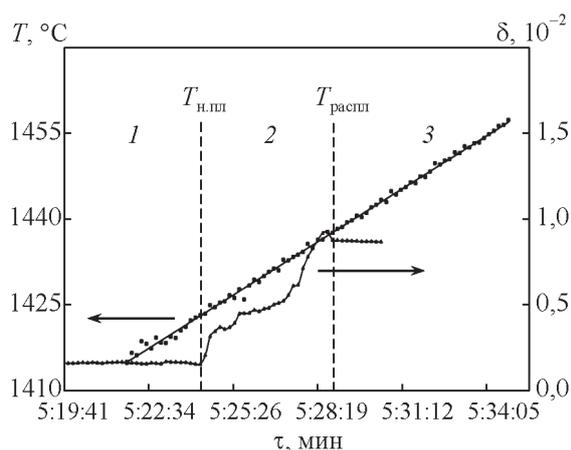


Рис. 2. Зависимость температуры и логарифмического декремента затухания крутильных колебаний от времени процесса для эвтектической смеси $(Zr - Si)_{\text{эвт}}$.

Fig. 2. Dependence of temperature and the logarithmic damping decrement of torsional vibrations on the process time for eutectic mixture $(Zr - Si)_{\text{eut}}$.

тильных колебаний от времени для эвтектической смеси $(Zr - Si)_{\text{эвт}}$ без разбавления СВС-порошком. Полученную зависимость условно можно разделить на 3 области. В конце 1-й области кривая декремента затухания начинает возрастать с началом плавления при 1420°C , что примерно соответствует температуре плавления кремния (1415°C). В области 2 одновременно присутствуют жидкая фаза (раслав на основе Si) и твердая составляющая (не растворившиеся частицы Zr). Рост декремента затухания в данной области связан с постепенным растворением твердых частиц в расплаве. На границе областей 2 и 3 рост декремента прекращается при температуре 1440°C , что соответствует расплавлению гетерофазной смеси. В области 3 присутствует только расплав. Таким образом, интервал плавления базовой смеси $(Zr - Si)_{\text{эвт}}$ составляет $1420 - 1440^\circ\text{C}$. Наличие оксидной пленки на поверхности частиц Zr препятствует контактному плавлению Si и Zr и образованию эвтектического расплава при 1370°C . Поэтому появление расплава наблюдается только при достижении температуры плавления Si.

На рис. 3а, 3б представлены зависимости температуры и логарифмических декрементов затухания крутильных колебаний от времени, полученные для комплексных смесей с добавлением 50 % гетерофазных порошков в системе $ZrB_2 - ZrSi_2 - MoSi_2$. Рост декремента затухания начинается при более высоких температурах по сравнению с базовой эвтектической смесью. Это свидетельствует о повышении температуры начала плавления при разбавлении базового состава гетерофазным СВС-порошком. Так, $T_{\text{н.пл}}$ комплексной смеси с добавкой 50 масс. % ZMSB-1, основой которого является тугоплавкий ZrB_2 , составляет 1565°C , а $T_{\text{н.пл}}$ смеси, разбавленной ZMSB-2 на основе силицидов $ZrSi_2$ и $ZrSi$ чуть ниже и равна 1510°C . Температуры полного расплавления композиционных смесей с добавками ZMSB-1 и ZMSB-2 составляют 1585°C и 1550°C , соответственно.

На рис. 3с, 3б приведены аналогичные зависимости для смесей, содержащих гетерофазные порошки в системе $HfB_2 - HfSi_2 - MoSi_2$ в количестве 50 масс. %. В данном случае $T_{\text{н.пл}}$ близки к значению, установленному для базовой смеси $(Zr - Si)_{\text{эвт}}$, и практически не зависят от соотношения концентраций борида HfB_2 и силицида $HfSi_2$ в составе СВС-порошка. $T_{\text{н.пл}}$ смеси с добавкой композиции на основе HfB_2 (HMSB-1) составила 1420°C , а $T_{\text{н.пл}}$ смеси, в составе которой содержится большее количество $HfSi_2$ (HMSB-2), составила 1400°C . Отсутствие влияния гафний содержащей

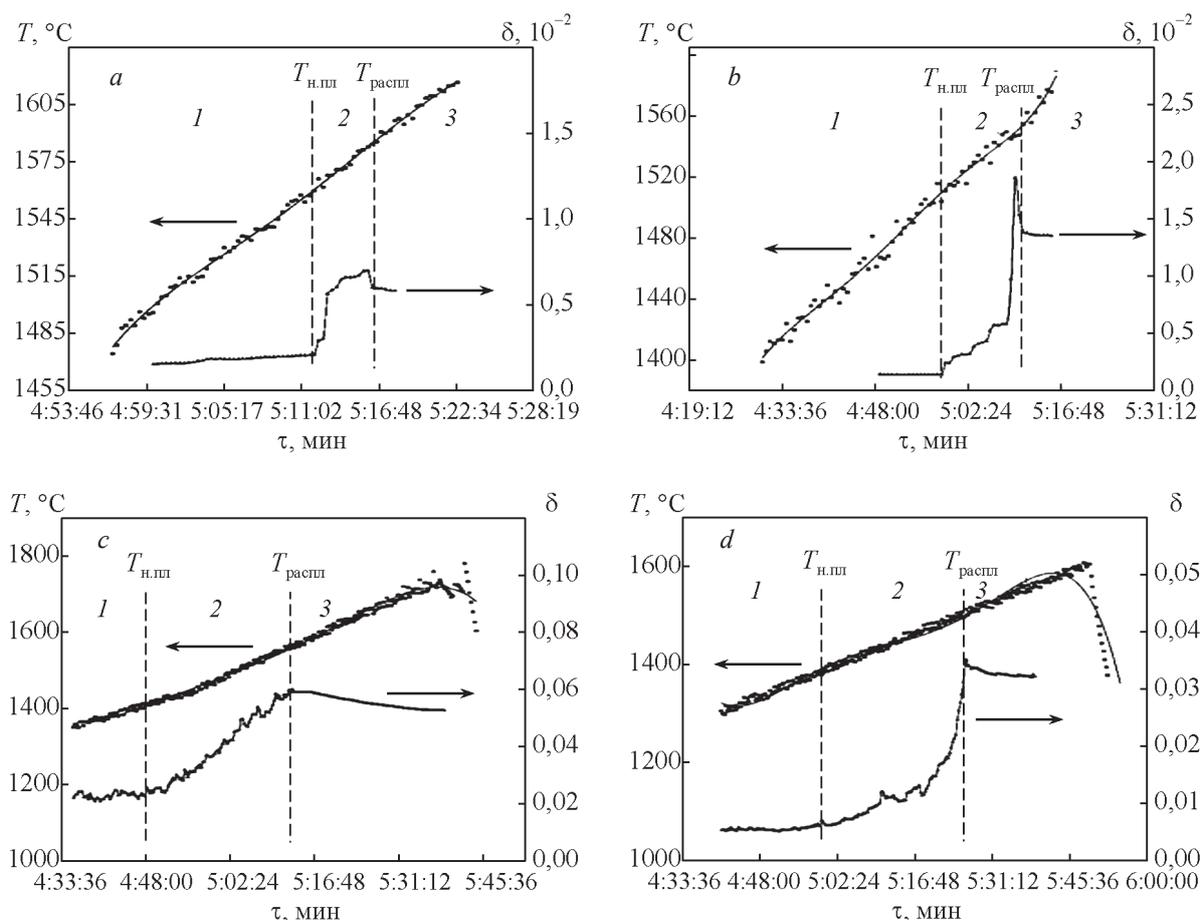


Рис. 3. Зависимость температуры (a, c) и логарифмического декремента затухания (b, d) крутильных колебаний от времени процесса для комплексных смесей с добавлением 50 % гетерофазных СВС-порошков в системах $ZrB_2 - ZrSi_2 - MoSi_2$ (a, b) и $HfB_2 - HfSi_2 - MoSi_2$ (c, d) для сплавов: a — $(Zr - Si)_{эвт} + 50$ масс. % ZMSB-1, b — $(Zr - Si)_{эвт} + 50$ масс. % ZMSB-2, c — $(Zr - Si)_{эвт} + 50$ масс. % HMSB-1, d — $(Zr - Si)_{эвт} + 50$ масс. % HMSB-2.

Fig. 3. Dependence of temperature (a, c) and logarithmic damping decrement of torsional vibrations (b, d) on the process time for complex mixtures with the addition of 50 % heterophase SHS powders in the $ZrB_2 - ZrSi_2 - MoSi_2$ and $HfB_2 - HfSi_2 - MoSi_2$ systems for alloys: a — $(Zr - Si)_{eut} + 50$ wt. % ZMSB-1, b — $(Zr - Si)_{eut} + 50$ wt. % ZMSB-2, c — $(Zr - Si)_{eut} + 50$ wt. % HMSB-1, d — $(Zr - Si)_{eut} + 50$ wt. % HMSB-2.

добавки на $T_{н.пл}$ связано с наличием в его составе свободного кремния в количестве 8 – 19 масс. %, который плавится вместе с базовой смесью, что приводит к увеличению количества расплава на начальном этапе.

Температуры полного расплавления для комплексных смесей, содержащих порошки HMSB-1 и HMSB-2 в системе $HfB_2 - HfSi_2 - MoSi_2$, составляют 1550 и 1500 °C соответственно. Это позволило сделать вывод о более широком температурном интервале плавления по сравнению со смесями с добавкой $ZrB_2 - ZrSi_2 - MoSi_2$.

Аналогичные эксперименты проведены для других составов с добавкой 30, 75 и 90 масс. %

гетерофазных СВС-порошков. На рис. 4 представлены зависимости температуры начала плавления ($T_{н.пл}$) и полного расплавления ($T_{расплава}$) от степени разбавления базового состава.

Из рис. 4a видно, что увеличение концентрации добавки $ZrB_2 - ZrSi_2 - MoSi_2$ приводит к монотонному росту $T_{н.пл}$ и $T_{расплава}$. При этом для смесей с ZMSB-1, основой которого является тугоплавкий ZrB_2 , интервал плавления $T_{н.пл} - T_{расплава}$ смещается в область высоких температур. При добавлении 30 масс. % порошка ZMSB-1 соотношение между Zr и Si меняется с 10 ат. % Zr и 90 ат. % Si на 18 ат. % Zr и 82 ат. % Si. Такое изменение соотношения приводит к увеличению $T_{н.пл}$ с 1420

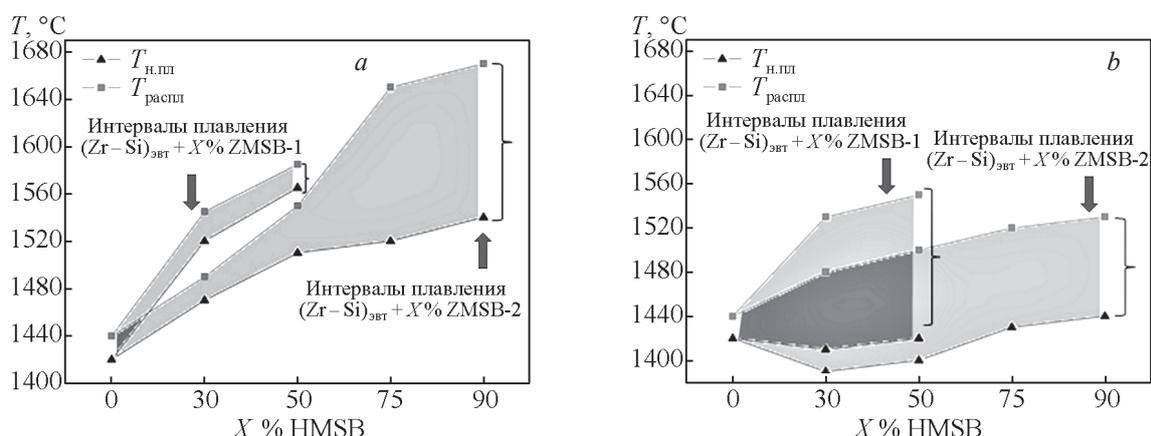


Рис. 4. Зависимости температуры начала плавления ($T_{н.плл}$) и полного расплавления ($T_{расплава}$) от содержания гетерофазного СВС-порошка в комплексных смесях: *a* — $(Zr-Si)_{эвт} + X$ масс. % ZMSB-1, $(Zr-Si)_{эвт} + X$ масс. % ZMSB-2; *b* — $(Zr-Si)_{эвт} + X$ масс. % HMSB-1, $(Zr-Si)_{эвт} + X$ масс. % HMSB-2.

Fig. 4. Dependences of onset melting ($T_{melt.onset}$) and complete melting ($T_{melt.complete}$) temperatures on the content of heterophase SHS powder in the complex mixture: *a* — $(Zr-Si)_{eut} + X$ wt. % ZMSB-1, $(Zr-Si)_{eut} + X$ wt. % ZMSB-2; *b* — $(Zr-Si)_{eut} + X$ wt. % HMSB-1, $(Zr-Si)_{eut} + X$ wt. % HMSB-2.

до 1520 °C в соответствии с линией ликвидуса на равновесной диаграмме состояния Si – Zr (рис. 5).

Значения $T_{н.плл}$ для смесей, содержащих ZMSB-2, основой которого являются силициды $ZrSi_2$ и $ZrSi$, также возрастают с увеличением степени разбавления от 30 до 90 масс. %. Однако плавление данных комплексных смесей начинается при более низких температурах. Это связано с большим содержанием кремния в составе порошка ZMSB-2, а, следовательно, его введение в состав смеси в аналогичном количестве в меньшей степени изменяет соотношение между Zr и Si. Температуры

полного расплавления $T_{расплава}$ смесей с ZMSB-1 и ZMSB-2 в количестве до 50 масс. % превышают соответствующие $T_{н.плл}$ всего на 20 – 40 °C, что позволяет сделать вывод о довольно узком интервале плавления данных составов. Увеличение содержания ZMSB-2 до 75 и 90 масс. % приводит к расширению интервала плавления, когда $T_{расплава}$ выше $T_{н.плл}$ на 150 °C за счет увеличения концентрации тугоплавких фаз. Комплексные смеси с ZMSB-1 в количестве 75 и 90 масс. % расплавить не удалось даже при нагреве до 1800 °C.

На рис. 4*b* представлены зависимости $T_{н.плл}$ и $T_{расплава}$ от содержания гетерофазного СВС-порошка на основе $HfB_2 - HfSi_2 - MoSi_2$ в составе комплексной эвтектической смеси $(Zr - Si)_{эвт}$. В отличие от смесей с $ZrB_2 - ZrSi_2 - MoSi_2$ добавление порошков HMSB-1 и HMSB-2 не приводит к росту $T_{н.плл}$, а, напротив, значение снижается. Наиболее вероятной причиной этого является наличие свободного кремния в составе порошков HMSB-1 и HMSB-2 (табл. 1). Кроме того, свой вклад вносит эвтектика $HfSi_2 - Si$, температура плавления которой составляет 1330 °C [19]. Комплексные смеси, содержащие гетерофазные СВС-порошки $HfB_2 - HfSi_2 - MoSi_2$, обладают широкими температурными интервалами плавления: $T_{расплава}$ выше $T_{н.плл}$ на 100 – 120 °C. Однако они расположены при более низких температурах по сравнению с температурами для смесей с добавкой ZMSB-1 и ZMSB-2.

Результаты исследований фазового состава и микроструктуры слитка после переплава базовой

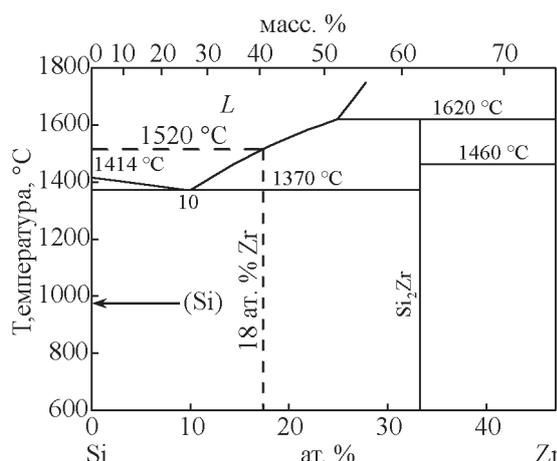


Рис. 5. Диаграмма состояния Si – Zr с указанием соотношения между Zr и Si в смеси с 30 масс. % ZMSB-1.

Fig. 5. Si – Zr state diagram showing the relationship between Zr and Si in a mixture with 30 wt. % ZMSB-1.

Таблица 2

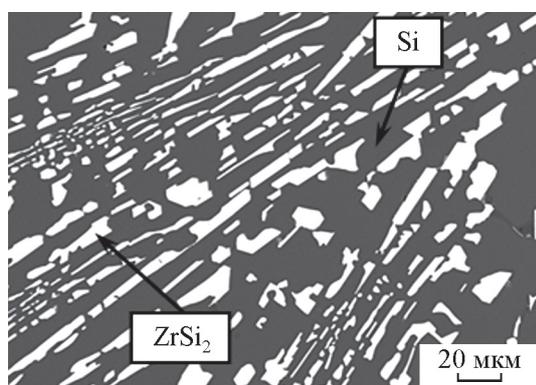
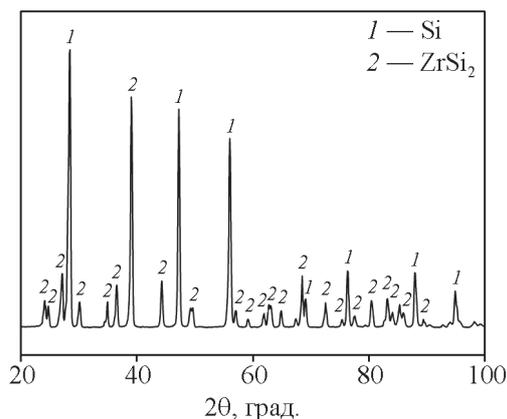


Рис. 6. Дифрактограмма и микроструктура слитка из базовой смеси $(Zr - Si)_{эвт}$.

Fig. 6. Diffraction pattern and microstructure of ingot from the base mixture $(Zr - Si)_{eut}$.

эвтектической смеси $(Zr - Si)_{эвт}$ без разбавления представлены на рис. 6 в виде дифрактограммы и СЭМ-изображения. Данный образец является двухфазным и состоит из темно-серой кремниевой матрицы со светло-серыми зернами $ZrSi_2$ шириной от 5 до 30 мкм и длиной от 20 – 30 мкм до 770 мкм.

В табл. 2 в обобщенном виде представлены результаты количественного фазового анализа слитков, полученных после переплава как базовой эвтектической смеси $(Zr - Si)_{эвт}$, так и комплексных смесей, содержащих гетерофазные порошки в исследуемых системах.

Фазовый состав сплава из эвтектической смеси включает 31 масс. % силицида циркония $ZrSi_2$ и 69 масс. % кремния. Увеличение содержания гетерофазного порошка приводит к росту доли боридных ZrB_2/HfB_2 и силицидных $ZrSi_2/HfSi_2/MoSi_2$ фаз и снижению содержания кремния. Соотношение боридных и силицидных фаз зависит

Фазовый состав слитков из $(Zr - Si)_{эвт}$ и комплексных смесей, содержащих гетерофазные порошки $ZrB_2 - ZrSi_2 - MoSi_2$ и $HfB_2 - HfSi_2 - MoSi_2$

Table 2

Phase composition of ingots from $(Zr - Si)_{eut}$ and complex mixtures containing heterophase powders $ZrB_2 - ZrSi_2 - MoSi_2$ and $HfB_2 - HfSi_2 - MoSi_2$

Состав образца, масс. %	Состав, масс. %				
	ZrB_2	$ZrSi_2$	$ZrSi$	$MoSi_2$	Si
Базовая смесь — $(Zr - Si)_{эвт}$					
$(Zr - Si)_{эвт}$	—	31	—	—	69
Комплексные смеси $(Zr - Si)_{эвт} + X$ % порошка на основе $ZrB_2 - ZrSi_2 - MoSi_2$					
$(Zr - Si)_{эвт} + 30$ % ZMSB-1	17	35	—	4	44
$(Zr - Si)_{эвт} + 50$ % ZMSB-1	25	32	—	4	39
$(Zr - Si)_{эвт} + 30$ % ZMSB-2	7	41	—	—	52
$(Zr - Si)_{эвт} + 50$ % ZMSB-2	9	49	—	5	37
$(Zr - Si)_{эвт} + 75$ % ZMSB-2	10	72	—	9	9
$(Zr - Si)_{эвт} + 90$ % ZMSB-2	15	59	9	17	—
Комплексные смеси $(Zr - Si)_{эвт} + X$ % порошка на основе $HfB_2 - HfSi_2 - MoSi_2$					
	HfB_2	$HfSi_2$	$ZrSi_2$	$MoSi_2$	Si
$(Zr - Si)_{эвт} + 30$ % HMSB-1	19	—	32	5	44
$(Zr - Si)_{эвт} + 50$ % HMSB-1	27	—	24	8	41
$(Zr - Si)_{эвт} + 30$ % HMSB-2	6	41	—	3	50
$(Zr - Si)_{эвт} + 50$ % HMSB-2	8	45	—	15	32
$(Zr - Si)_{эвт} + 75$ % HMSB-2	9	44	—	11	36
$(Zr - Si)_{эвт} + 90$ % HMSB-2	16	45	—	13	26

от состава и количества вводимого гетерофазного СВС-порошка. Так введение ZMSB-2 в количестве от 30 до 90 масс. % приводит к увеличению доли фазы $ZrSi_2$ от 41 до 59 масс. %, а содержание ZrB_2 при этом увеличивается до 15 масс. %. Введение тугоплавкой добавки ZMSB-1 в количестве до 50 масс. % практически не влияет на содержание силицидных фаз, но приводит к заметному росту доли фазы ZrB_2 . Введение порошка HMSB-2 в ко-

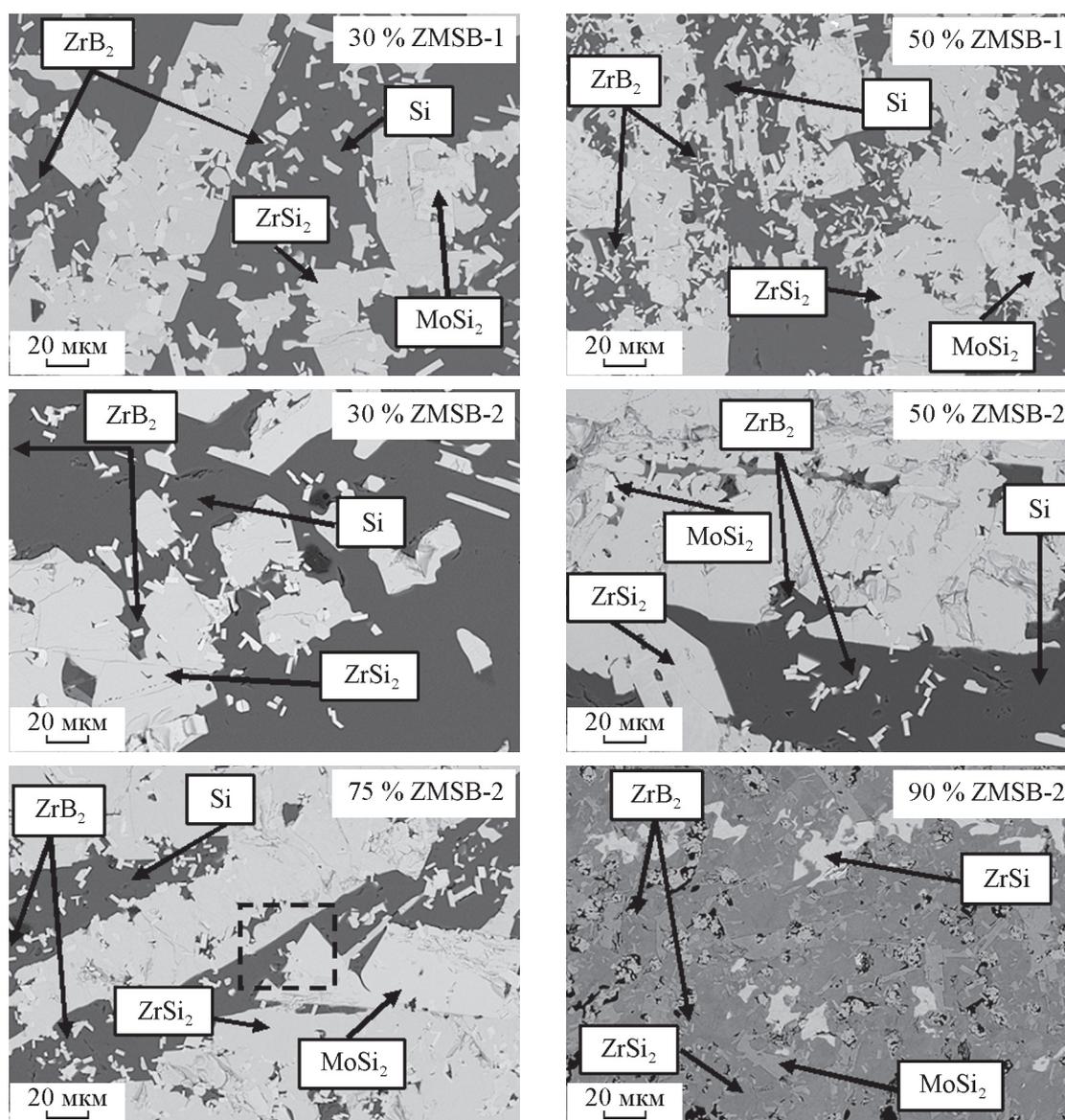


Рис. 7. Микроструктура сплавов из смесей $(Zr - Si)_{эвт}$ + X масс. % ZMSB-1(ZMSB-2).

Fig. 7. Microstructure of ingots from mixtures $(Zr - Si)_{eut}$ + X wt. % ZMSB-1 (ZMSB-2).

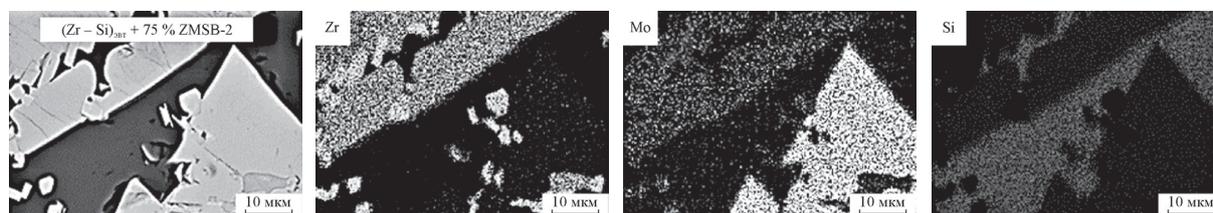


Рис. 8. Карты распределения элементов в слитке из смеси $(Zr - Si)_{эвт}$ + 75 масс. % ZMSB-2.

Fig. 8. Distribution maps of elements in an ingot from mixture $(Zr - Si)_{eut}$ + 75 wt. % ZMSB-2.

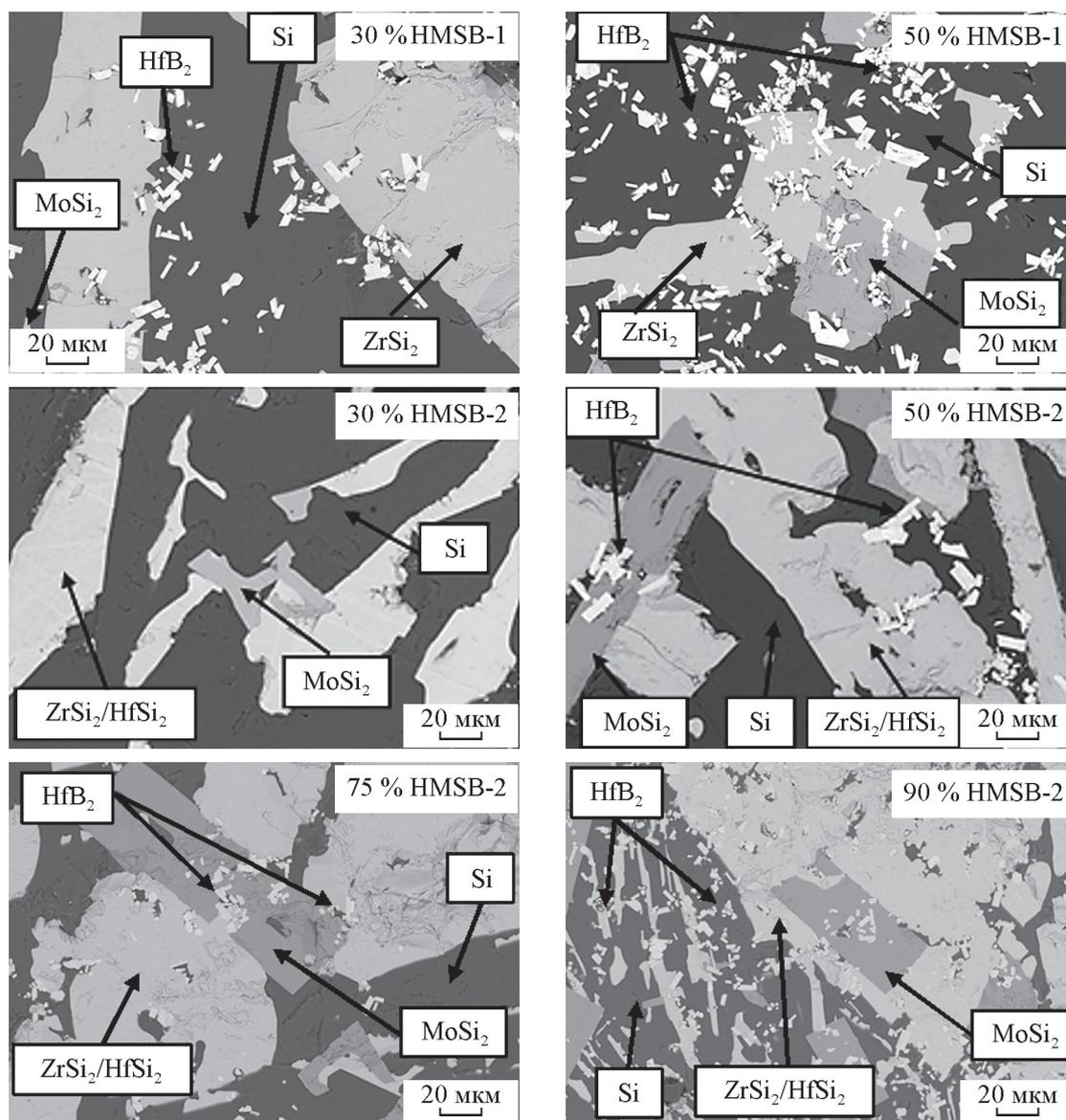


Рис. 9. Микроструктура слитков из смесей $(Zr - Si)_{эвт}$ + X масс. % HMSB-1 (HMSB-2).

Fig. 9. Microstructure of ingots from mixtures $(Zr - Si)_{eut}$ + X wt. % HMSB-1 (HMSB-2).

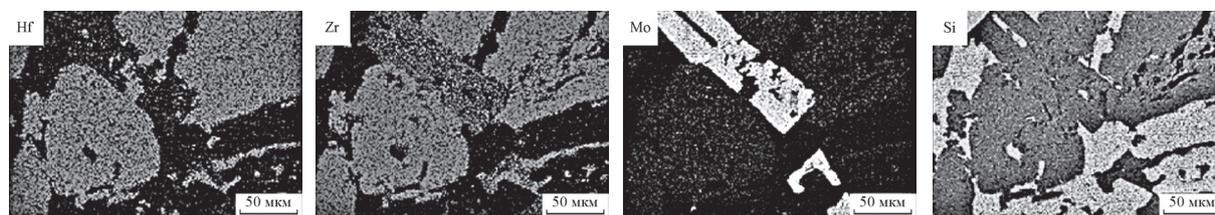


Рис. 10. Карты распределения элементов в слитке из смеси $(Zr - Si)_{эвт}$ + 75 масс. % HMSB-2.

Fig. 10. Distribution maps of elements in ingot from mixture $(Zr - Si)_{eut}$ + 75 wt. % HMSB-2.

личестве от 30 до 90 масс. % не оказывает влияния на суммарное содержание силицидных фаз $HfSi_2/ZrSi_2$, которое составляет 41 – 45 масс. %. Однако соотношение концентраций данных силицидов различается. С ростом степени разбавления порошком HMSB-2 происходит рост концентрации $HfSi_2$ и снижение $ZrSi_2$. Количественный анализ данных фаз затруднен, так как они обладают близкими параметрами решетки.

Микроструктура слитков из смесей $(Zr - Si)_{эвт} + X \text{ \% ZMSB-1 (ZMSB-2)}$ представлена на рис. 7. Результаты СЭМ хорошо коррелируют с данными РФА. Структура состоит из двухфазной матрицы, включающей Si и крупные зерна $ZrSi_2$, внутри которой находятся зерна $MoSi_2$ размером 5 – 20 мкм и вытянутые зерна ZrB_2 длиной 10 мкм. При этом с увеличением содержания добавки гетерофазного порошка, количество Si в составе матрицы уменьшается. Исключением является образец, полученный переплавом комплексной смеси с 90 масс. % ZMSB-2. Микроструктура данного образца представлена матрицей $ZrSi_2$, внутри которой находятся выделения $ZrSi$, $MoSi_2$ и ZrB_2 . На рис. 8 представлены карты распределения элементов на примере образца, полученного переплавом комплексной смеси $(Zr - Si)_{эвт} + 75 \text{ масс. \% ZMSB-2}$, которые демонстрируют какие элементы находятся в тех или иных структурных составляющих.

Близкими структурами обладают слитки из смесей $(Zr - Si)_{эвт} + X \text{ масс. \% HMSB-1 (HMSB-2)}$ (рис. 9). При степени разбавления 30 – 50 масс. % порошком HMSB-1 на основе тугоплавкого HfB_2 структура представляет собой матрицу $Si - ZrSi_2 - MoSi_2$, в которой расположены прямоугольные зерна гексагональной фазы HfB_2 . Отличием структуры сплавов при добавке 30 – 90 масс. % HMSB-2 (малое содержание HfB_2) является присутствие в составе матрицы $Si - ZrSi_2 - MoSi_2$ фазы $HfSi_2$, которая по контрасту неразличима с фазой $ZrSi_2$. Наличие $HfSi_2$ подтверждается совпадающими областями на картах распределения Hf, Zr и Si (рис. 10).

Из представленных микроструктур следует, что с ростом степени разбавления гетерофазным порошком происходит повышение концентрации боридных зерен. Исследованные смеси эвтектического состава $(Zr - Si)_{эвт}$ с гетерофазными порошками в системах $ZrB_2 - ZrSi_2 - MoSi_2$ и $HfB_2 - HfSi_2 - MoSi_2$ перспективны к применению в технологии капиллярной пропитки углеродного каркаса многокомпонентным расплавом, содержащем элементы, обеспечивающие высокую окислительную стойкость углерод-керамических композиционных материалов.

Выводы

1. Определены интервалы плавления ($T_{н.пл} - T_{расплава}$) смесей, состоящих из эвтектики $(Zr - Si)_{эвт}$ и легирующих добавок $ZrB_2 - ZrSi_2 - MoSi_2$, $HfB_2 - HfSi_2 - MoSi_2$ в количестве 30 – 90 масс. %. Интервал плавления смеси $(Zr - Si)_{эвт}$ соответствует значениям 1420 – 1440 °С. Добавка $ZrB_2 - ZrSi_2 - MoSi_2$ привела к увеличению температуры начала плавления $T_{н.пл}$ и температуры полного расплавления $T_{расплава}$. С ростом степени разбавления происходит расширение интервала плавления: $T_{н.пл}$ возрасла до 1460 – 1560 °С, $T_{расплава}$ — до 1480 – 1670 °С. Добавка $HfB_2 - HfSi_2 - MoSi_2$ слабо влияет на $T_{н.пл}$ (1390 – 1430 °С), но вызывает увеличение $T_{расплава}$ до значений 1510 – 1550 °С.

2. Изучены состав и структура слитков, полученных переплавом комплексных смесей. Слитки характеризуются однородной структурой, состоящей из кремниевой матрицы, зерен дисилицидов $ZrSi_2/HfSi_2$, $MoSi_2$, внутри которых расположены включения диборида ZrB_2/HfB_2 .

Работа выполнена в рамках государственного задания в сфере науки (проект № 0718-2020-0034) Министерства науки и высшего образования РФ.

Литература

1. Tong Y., Bai S., Zhang H., Chen K. C/C–SiC composite prepared by Si–10Zr alloyed melt infiltration. *Ceramics International*, 2012, vol. 38, pp. 3301 – 3307.
2. Wang Y., Zhu X., Zhang L., Cheng L. C/C–SiC–ZrC composites fabricated by reactive melt infiltration with $Si_{0.87}Zr_{0.13}$ alloy. *Ceramics International*, 2012, vol. 38, pp. 4337 – 4343.
3. Jiang J., Wang S., Li W., Chen Z. Fabrication and characterization of ZrC foam by melt infiltration. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, vol. 695, pp. 2295 – 2300.
4. Tong Y.G., Cai Z.H., Bai S.X., Hu Y.L., Hua M.Y., Xie W., Ye Y.C., Li Y. Microstructures and properties of Si–Zr alloy based CMCs reinforced by various porous C/C performs. *Ceramics International*, 2018, vol. 44, pp. 16577 – 16582.
5. Xie J., Lin K., Li H., Fu Q., Guo L. Ablation behavior and mechanism of C/C–ZrC SiC composites under an oxyacetylene torch at 3000 °C. *Ceramics International*, 2013, vol. 39, pp. 4171 – 4178.
6. Parthasarathy T.A., Rapp R.A., Opeka M., Kerans R.J. A model for the oxidation of ZrB_2 , HfB_2 and TiB_2 . *Acta Materialia*, 2007, vol. 55, pp. 5999 – 6010.
7. Jacobson N.S., Myers D.L. Active oxidation of SiC. *Oxidation of Metals*, 2011, vol. 75, no. 1, pp. 1 – 25.
8. Wang P., Li H., Yuan R., Wang H., Zhang Y., Zhao Z. The oxidation resistance of two-temperature synthetic

- HfB₂-SiC coating for the SiC coated C/C composites. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, vol. 747, pp. 438 – 446.
9. Sciti D., Guicciardi S., Bellosi A., Pezzotti G. Properties of a pressureless-sintered ZrB₂-MoSi₂ ceramic composite. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, vol. 89, no. 7, pp. 2320 – 2322.
 10. Silvestroni L., Meriggi G., Sciti D. Oxidation behavior of ZrB₂ composites doped with various transition metal silicides. *Corrosion Science*, 2014, vol. 83, pp. 281 – 291.
 11. Knittel S., Mathieu S., Vilasi M. The oxidation behavior of uniaxial hot pressed MoSi₂ in air from 400 to 1400 °C. *Intermetallics*, 2011, vol. 19, no. 8, pp. 1207 – 1215.
 12. Guo S.-Q., Kagawa Y., Nishimura T., Tanaka H. Pressureless sintering and physical properties of ZrB₂-based composites with ZrSi₂ additive. *Scripta Materialia*, 2008, vol. 58, no. 7, pp. 579 – 582.
 13. Wei W.-C.J., Tsung-Ming W. Oxidation of carbon/carbon composite coated with SiC-(Si/ZrSi₂)-ZrSi₂. *Carbon*, 1994, vol. 32, no. 4, pp. 605 – 613.
 14. Feng T., Li H.-J., Shi X.-H., Yang X., Li Y.-X., Yao X.-Y. Sealing role of B₂O₃ in MoSi₂-CrSi₂-Si/B-modified coating for C/C composites. *Corrosion Science*, 2012, vol. 60, pp. 4 – 9.
 15. Astopov A. N., Pogozhev Yu. S., Lemesheva M. V., Rupasov S. I., Vershinnikov V. I., Lifanov I. P. and Rabinskiy L. N. Magnesiothermal synthesis and consolidation of the multicomponent powder ceramics in the Zr-Si-Mo-B system. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 2019, vol. 60, no. 6, pp. 710 – 719.
 16. Pogozhev Yu.S., Lemesheva M.V., Potanin A.Yu., Rupasov S.I., Vershinnikov V.I., Levashov E.A. Heretophase ceramics in the Hf-Si-Mo-B system fabricated by the combination of SHS and hot pressing methods. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 2019, vol. 60, no. 4, pp. 380 – 389.
 17. Pogozhev Yu.S., Lemesheva M.V., Potanin A.Yu., Vershinnikov V.I., Levashov E.A. Features of the synthesis and consolidation of Me_{IV}B₂-(Me_{IV}, Mo)Si₂ ceramic powder for high-temperature applications. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2019, vol. 558, no. 012033.
 18. Швидковский Е.Г. Некоторые вопросы вязкости жидких металлов. М.: Гостехиздат, 1955, 208 с. Shvidkovsky E.G. *Nekotorye voprosy vyazkosti zhidkih metallov*. [Some questions of the viscosity of liquid metals]. Moscow, Gostekhizdat Publ., 1955, 208 p.
 19. Gao J., Li C., Guo C., Du Z. Thermodynamic re-assessment of the Hf-Si binary system. *IOP Conference Series: Journal of Physics: Conference Series*, 2018, vol. 1074, no. 012074.

*Статья поступила в редакцию — 18.06.2020 г.
после доработки — 6.07.2020 г.
принята к публикации — 7.07.2020 г.*

Зиновьева Маргарита Владимировна — Научно-учебный центр СВС МИСиС – ИСМАН (119049, Москва, Ленинский пр., 4), младший научный сотрудник, аспирант, специалист в области материаловедения, порошковой металлургии и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. E-mail: lemesheva.margarita@yandex.ru.

Санин Виталий Владимирович — Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”, Научно-учебный центр СВС МИСиС – ИСМАН (119049, Москва, Ленинский пр., 4), младший научный сотрудник, специалист в области материаловедения. E-mail: sanin@misis.ru.

Погожев Юрий Сергеевич — Научно-учебный центр СВС МИСиС – ИСМАН (119049, Москва, Ленинский пр., 4), кандидат технических наук, старший научный сотрудник, доцент, специалист в области материаловедения, порошковой металлургии и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. E-mail: yspogozhev@mail.ru.

Астапов Алексей Николаевич — Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет) (125993, Москва, Волоколамское шоссе, 4), доцент; Научно-учебный центр СВС МИСиС – ИСМАН (119049, Москва, Ленинский пр., 4), кандидат технических наук старший научный сотрудник, специалист в области материаловедения. E-mail: lexxa1985@inbox.ru.

Левашов Евгений Александрович — Научно-учебный центр СВС МИСис – ИСМАН (119049, Москва, Ленинский пр., 4), директор; Национальный исследовательский технологический университет “МИСис”, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой, специалист в области материаловедения, порошковой металлургии и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. E-mail: levashov@shs.misis.ru.

Melting ranges of heterophase systems Zr – Si – ZrB₂ – ZrSi₂- MoSi₂ and Zr – Si – HfB₂ – HfSi₂ – MoSi₂

M. V. Zinovyeva, V. V. Sanin, Yu. S. Pogozhev, A. N. Astapov, Ye. A. Levashov

The work is devoted to studying the melting ranges of the base Zr – Si eutectic composition depending on the content of the heterophasic powder component in the ZrB₂ – ZrSi₂ – MoSi₂ and HfB₂ – HfSi₂ – MoSi₂ systems in an amount of 30 – 90 % obtained by the method of self-propagating high-temperature synthesis (SHS). The melting range of the mixture Zr – Si was 1420 – 1440 °C, while the addition of SHS-powders ZrB₂ – ZrSi₂ – MoSi₂ led to an increase in the melting onset temperature $T_{melt.onset}$ to 1460 – 1560 °C and the complete melting temperature $T_{melt.complete}$ to 1480 – 1670 °C. The addition of HfB₂ – HfSi₂ – MoSi₂ powders had a weak effect on the values of $T_{melt.onset}$ (1390 – 1430 °C), but led to an increase in the values of $T_{melt.complete}$ to 1510 – 1550 °C. X-ray phase analysis showed that the remelted samples contained ZrB₂/HfB₂, ZrSi₂/HfSi₂, MoSi₂ phases and Si, with the number of phases being directly proportional to the content of SHS powders in the composition of the Zr – Si mixture. The ingots were characterized by a homogeneous structure consisting of a silicon matrix, ZrSi₂/HfSi₂, MoSi₂ disilicide grains, with ZrB₂/HfB₂ diboride inclusions.

Keywords: hafnium diboride, zirconium diboride, self-propagating high-temperature synthesis, high-temperature ceramics, heterophase ceramics, composites.

Zinovyeva Margarita — Scientific-Educational Center of SHS MISIS–ISMAN (119049, Moscow, Leninsky pr-t, 4), junior researcher, postgraduate student of the Department of powder metallurgy and multifunctional coatings (PM&MC). E-mail: lemescheva.margarita@yandex.ru.

Sanin Vitaliy — National University of Science and Technology “MISiS” (119049, Moscow, Leninsky pr-t, 4); Scientific-Educational Center of SHS MISIS–ISMAN, junior researcher. E-mail: sanin@misis.ru.

Pogozhev Yuri — Scientific-Educational Center of SHS MISIS–ISMAN (119049, Moscow, Leninsky pr-t, 4), senior researcher, PhD (Eng.), assistant professor of the Department of powder metallurgy and multifunctional coatings (PM&MC). E-mail: yspogozhev@mail.ru.

Astapov Alexey — Moscow Aviation Institute (National Research University, 125993, Moscow, Volokolamskoe shosse, 4), assistant professor of the department of Advanced materials and technologies for aerospace application; Scientific-Educational Center of SHS MISIS–ISMAN, PhD (Eng.), senior researcher. E-mail: lexxa1985@inbox.ru.

Levashov Evgeny — Scientific-Educational Center of SHS MISIS–ISMAN, head of Center; National University of Science and Technology “MISiS”, head of the Department of powder metallurgy and multifunctional coatings (PM&MC), Dr. Sci. (Eng.), prof. E-mail: levashov@shs.misis.ru.