

**ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ПОВЕДЕНИЕ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ
КАРБИДНОЙ КЕРАМИКИ С ДОБАВЛЕНИЕМ MoSi₂**

Н.Д. КУЛАГИН^{1,2}, А.Г. БУРЛАЧЕНКО², Е.С. МИРОВАЯ^{1,2}, С.П. БУЯКОВА^{1,2}

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: ndi1@tpu.ru

Введение. Среди материалов, устойчивых к воздействиям высокой температуры, можно выделить карбиды переходных металлов, характеризующиеся ковалентной, ионно-ковалентной или металлоподобной типами связи, определяющими их физико-механические свойства, в том числе высокие значения твердости, прочности и теплопроводности [1–4].

Благодаря энтропийному подходу к разработке новых многокомпонентных материалов исследователям удалось значительно расширить спектр керамических материалов, а различная комбинация исходных карбидов способствует обеспечению требуемого комплекса физико-механических и термических свойств для различных применений. Многокомпонентная керамика, стабилизированная конфигурационной энтропией смешения, представляет собой твердый раствор замещения, состоящий из трех и более металлических элементов в эквимолярном и неэквимолярном соотношении [5, 6]. Данный класс материалов характеризуется отличным сочетанием физико-механических свойств, в том числе высокой твердостью, вязкостью разрушения и термической стабильностью. Термическое поведение многокомпонентных керамических материалов на основе карбидов является важным аспектом, учитывая термически и химически агрессивные среды, присутствующие в целевых областях применения карбидов переходных металлов. Известно, что многокомпонентные керамические материалы обладают повышенной термической стабильностью по сравнению с бинарными карбидами вследствие замедленной диффузии [7, 8], однако всё ещё недостаточной для их широкого применения в качестве конструкционных материалов.

На сегодняшний день исследование окислительного поведения карбидных многокомпонентных керамических материалов и композитов на их основе является комплексной и малоизученной задачей.

Целью настоящей работы стало изучение влияния добавления MoSi₂ на окислительное поведение многокомпонентной керамики (Hf,Zr,Ti,Nb,Mo)C.

Экспериментальная часть. Материалом для исследований служил многокомпонентный керамический материал (Hf,Zr,Ti,Nb,Mo)C с добавлением 20 объёмн. % MoSi₂. В качестве исходных материалов для получения многокомпонентной керамики использовались коммерческие порошки TiC, ZrC, NbC, HfC, Mo₂C, MoSi₂ (чистота > 98 %). Полученные смеси порошков подвергались высокоэнергетической обработке в планетарной мельнице. Образцы керамических материалов получены спеканием при температуре 1900 °C под давлением 35 МПа с выдержкой в течение 30 минут. Микроструктура керамических образцов исследовалась с помощью электронного микроскопа «LEO EVO 50». Исследование окислительного поведения образцов керамики проводилось методом высокотемпературного рентгенофазового анализа в температурном интервале от 25 до 1200 °C на дифрактометре XRD-7000S (Shimadzu, Япония). Термический анализ проведен на термоанализаторе STA 449 F1 Jupiter в температурном интервале от 50 до 1200 °C со скоростью нагрева 10 °C/мин в потоке воздуха.

Результаты. Результаты рентгенофазового анализа образцов керамического композита после испытаний на неизотермическое окисление указывают на зависимость фазового состава оксидного слоя от температуры испытания. На рентгенограмме керамического композита, нагретого до 600 °C, присутствовали пики, соответствующие кубической фазе многокомпонентного твердого раствора (Hf,Zr,Ti,Nb,Mo)C, а также рефлексы, принадлежащие фазам ZrMo₂O₈ и ZrO₂. Нагрев до температур 700 °C и 800 °C привел к

увеличению интенсивности рефлексов, соответствующих $ZrMo_2O_8$ и ZrO_2 , на рентгенограмме и появлению ряда новых пиков малой интенсивности, принадлежащих фазам Nb_xO_y , SiO_2 , MoO_3 и $ZrTiO_4$. Рефлексы, характеризующие многокомпонентный твердый раствор $(Hf,Zr,Ti,Nb,Mo)C$, полностью исчезли после испытания при температуре $700\text{ }^\circ\text{C}$. Увеличение температуры испытания до $900\text{ }^\circ\text{C}$ привело к изменениям фазового состава формируемого оксидного слоя: на рентгенограмме практически полностью отсутствовали рефлексы от $ZrMo_2O_8$ и регистрировались рефлексы от $Nb_2Zr_6O_{17}$, Nb_2TiO_7 , $ZrSiO_4$, $ZrTiO_4$ и ZrO_2 . Нагрев до температуры $1000\text{ }^\circ\text{C}$ привёл к увеличению интенсивностей рефлексов от $Nb_2Zr_6O_{17}$, Nb_2TiO_7 , $ZrSiO_4$, $ZrTiO_4$ и ZrO_2 .

Результаты термического анализа показали, что керамический композит оставался стабильным вплоть до $629\text{ }^\circ\text{C}$, затем начинался процесс окисления. Превышение температуры $834\text{ }^\circ\text{C}$ сопровождалось потерей массы.

Микроструктурные исследования показали, что структура оксидного слоя, формируемого на поверхности керамического композита, имеет зависимость от температуры испытания, рисунок 2. Микроструктура оксидного слоя, сформированного на поверхности керамического композита при температурах $600\text{ }^\circ\text{C}$, $700\text{ }^\circ\text{C}$ и $800\text{ }^\circ\text{C}$, обладает достаточно плотной структурой без видимых микротрещин и пор. Микроструктура оксидного слоя, сформированного при температуре $900\text{ }^\circ\text{C}$ представлена в виде зёрен различной морфологии: небольшие кристаллы оксидных фаз сферической формы и отдельные кристаллы вытянутой и нерегулярной формы. Микроструктура оксидного слоя, сформированного при температуре $1000\text{ }^\circ\text{C}$, обладает развитой пористостью и включает в себя отдельные крупные и небольшие кристаллы сферической формы, равномерно распределённые по всей поверхности.

Заключение. Исследование окислительного поведения композитов $(Hf,Zr,Ti,Nb,Mo)C-MoSi_2$ показало, что материал оставался стабильным вплоть до $629\text{ }^\circ\text{C}$. Дальнейшее увеличение температуры способствует активации процесса окисления керамического материала, который можно разделить на несколько стадий. На первой стадии окисление сопровождалось увеличением массы и формированием плотного оксидного слоя, включающего соединения $ZrMo_2O_8$, ZrO_2 , Nb_xO_y , SiO_2 , MoO_3 и $ZrTiO_4$. Вторая стадия окисления характеризовалась уменьшением массы в связи с выходом летучих компонентов и изменением фазового состава, с сопутствующим формированием оксидного слоя, обладающего развитой пористостью и включающего соединения $Nb_2Zr_6O_{17}$, Nb_2TiO_7 , $ZrSiO_4$, $ZrTiO_4$ и ZrO_2 . В связи с наличием в составе кремнийсодержащей фазы для данного типа материала отчетливо выражена третья стадия, которая, вероятно, обусловлена окислением кремнийсодержащей добавки с образованием новых соединений.

Работа выполнена при поддержке проекта Российского научного фонда №22-22-00805

Список литературы

1. Savino R. et al. Aero-thermo-chemical characterization of ultra-high-temperature ceramics for aerospace applications // Journal of the European Ceramic Society. – 2018. – Т. 38, №. 8.– С. 2937-2953.
2. Gasch M.J., Ellerby D.T., Johnson S.M. Ultra high temperature ceramic composites // Handbook of ceramic composites. – Boston, MA : Springer Us, 2005. – С. 197-224.
3. Ni D. et al. Advances in ultra-high temperature ceramics, composites, and coatings // Journal of Advanced Ceramics. – 2022. – Т. 11. – С. 1-56.
4. Golla B.R. et al. Review on ultra-high temperature boride ceramics // Progress in Materials Science. – 2020. – Т. 111. – С. 100651.
5. Yeh J.W. et al. High-entropy alloys—a new era of exploitation // Materials science forum. – Trans Tech Publications Ltd, 2007. – Т. 560. – С. 1-9.
6. Buyakova S.P. et al. Phase evolution during entropic stabilization of ZrC, NbC, HfC, and TiC // Ceramics International. – 2022. – Т. 48, №. 8. – С. 11747-11755.

7. Guo W. et al. Ablation behavior of (TiZrHfNbTa) C high-entropy ceramics with the addition of SiC secondary under an oxyacetylene flame // *Ceramics International*. – 2022. – Т. 48, №. 9. – С. 12790-12799.
8. Wang H. et al. Oxidation behaviors of (Hf_{0.25}Zr_{0.25}Ta_{0.25}Nb_{0.25}) C and (Hf_{0.25}Zr_{0.25}Ta_{0.25}Nb_{0.25}) C-SiC at 1300–1500° C // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2021. – Т. 60. – С. 147-155.

СТРУКТУРА КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ГИДРИДА МАГНИЯ И НАНОРАЗМЕРНОГО НИКЕЛЯ, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ВЗРЫВА ПРОВОДНИКОВ

Е.С. ЛЕОНОВА, А.А. КЕНЖИЕВ, Н. КУРДЮМОВ

Томский политехнический университет

E-mail: esl24@tpu.ru

В настоящие дни, в связи с истощением нефтяных ресурсов и ухудшением экологической обстановки, существует проблема глобального потепления, ее причиной является деятельность людей, а именно: при сжигании ископаемого топлива в атмосферу выбрасывается углекислый газ CO₂, он приводит к возникновению парникового эффекта и перегреву планеты. Защита окружающей среды имеет первостепенное значение для развития и роста нации. Поэтому серьезную актуальность приобрела разработка альтернативных источников энергии, которые смогут решить данную проблему.

Среди альтернативных источников энергии при современном уровне знаний особенно перспективным представляется водород, имеющий большие потенциальные возможности для обеспечения бесперебойных поставок энергии и надежности, перехода на водородную энергетику, улучшения экологии окружающей среды и социальной, социологической, экономической, технологической и государственной устойчивости в стране.

Водород является самым распространенным элементом во Вселенной. Основными его источниками являются вода и органические соединения, включая нефть, природный газ и биомассу. В природе в свободном состоянии практически не встречается, поэтому не является источником энергии, а подобно электричеству, является энергоносителем. Однако в отличие от электричества, которое является носителем электронов, водород является носителем химической энергии, получаемой от электрохимической реакции взаимодействия водорода и кислорода, которая в топливном элементе (ТЭ) прямо превращается в электричество.

Водород является как энергоносителем, так и веществом и в силу этого дуализма обладает комплексом свойств, благодаря которым возможно построение энергообеспечивающих систем, состоящих из источников энергии и производств, основанных на потреблении водорода как вещества, т.е. являющихся частью экономики в более широком смысле, чем сама только энергетика.

В настоящее время одним из вызовов энергетической безопасности для Российской Федерации является изменение структуры спроса на энергоресурсы, включая замещение углеводородов другими видами энергетических ресурсов, в том числе водородом.

Что же касается хранения водорода – это сложный, а потому дорогой процесс из-за очень низкой плотности водорода как в газообразном (~ 0,09 кг/м³), так и в жидком (~ 70 кг/м³) состоянии, низкой температуры его сжижения, а также высокой взрывоопасности в сочетании с негативным воздействием на свойства конструкционных материалов.

Способы хранения водорода можно разделить на:

1. физические – в сжатом или сжиженном состоянии;
2. физико-химические – в первую очередь в адсорбированном состоянии;
3. химические – в связанном состоянии в металлгидридах.