

УДК 621.762:621.777

УЛЬТРАТУГОПЛАВКИЙ КОМПОЗИТ Hf_4ZrC_5 , ПОЛУЧЕННЫЙ ЭЛЕКТРОТЕПЛОВЫМ ВЗРЫВОМ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

© 2021 г. В. А. Щербаков^{1,*}, А. Н. Грядунов¹, член-корреспондент РАН М. И. Алымов¹

Поступило 14.09.2020 г.

После доработки 19.10.2020 г.

Принято к публикации 18.11.2020 г.

В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований по получению ультратугоплавкого композита Hf_4ZrC_5 одностадийным методом электротеплового взрыва под давлением. Изучено влияние механической активации на характеристики реакционной смеси порошков и формирование фазового состава керамического композита Hf_4ZrC_5 . Показано, что предварительная механическая активация смеси порошков Hf, Zr и C в гексане позволила получить ультратугоплавкий композит Hf_4ZrC_5 с размером частиц менее 1 мкм и остаточной пористостью 10–12%.

Ключевые слова: экзотермический синтез, электротепловой взрыв (ЭТВ), механоактивация, микроструктура, ультратугоплавкий композит, Hf_4ZrC_5

DOI: 10.31857/S2686953521010088

Карбиды металлов IV–V групп Периодической системы, обладающие рекордно высокими температурами плавления и высокой прочностью, представляют значительный интерес для использования в современной аэрокосмической, ядерной порошковой и металлообрабатывающей промышленности и др. Характерная особенность карбидов этих групп – взаимная растворимость и образование непрерывного ряда твердых растворов, физико-механические свойства которых превосходят характеристики однофазных карбидов [1]. К данному классу ультратугоплавких керамик относится система HfC–ZrC [2]. Среди бинарных систем, образованных карбидами металлов IV группы, в системе HfC–ZrC реализуется высокая скорость диффузии [3]. Атомы Hf и Zr диффундируют в ZrC и HfC, образуя твердые растворы $\text{Hf}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{C}$ и $\text{Zr}_{(1-y)}\text{Hf}_y\text{C}$.

Композиты на основе твердых растворов карбидов получают в основном горячим прессованием [4], горячим изостатическим прессованием (HIP) [5], искровым плазменным спеканием [6] коммерческих порошков исходных карбидов, полученных различными методами. Все эти методы являются энергозатратными, требующими сложного оборудования, значительного времени и

средств на их осуществление. Поэтому разработка новых методов синтеза ультратугоплавких керамик является актуальной задачей. В последнее время большое внимание уделяется методу получения порошков карбидов металлов IV группы с помощью их механохимического измельчения в жидких углеводородах [7–9].

Ранее был разработан эффективный одностадийный метод получения ультратугоплавких композитов [10], сочетающий экзотермический синтез в режиме электротеплового взрыва (ЭТВ) и консолидацию горячего продукта в условиях квазиизостатического сжатия. Ранее он был применен при синтезе ультратугоплавкого карбида Ta_4ZrC_5 [11].

Научная новизна и значение метода ЭТВ-компактирования заключаются в его универсальности, так как позволяют в одну стадию синтезировать и консолидировать широкий класс ультратугоплавких материалов на основе тугоплавких карбидов, боридов и твердых растворов на их основе. Известными методами порошковой металлургии невозможно получить ультратугоплавкие карбиды, используя крупнодисперсные исходные порошки. Существенным преимуществом используемого метода, по сравнению с традиционными, является использование коммерчески доступных исходных порошков с размером металлических частиц 40–140 мкм, осуществление синтеза и консолидации в одну стадию сложного однофазного ультратугоплавкого карбида с ультратрадисперсной микроструктурой (размер частиц менее 1 мкм).

¹ Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук им. А.Г. Мерджанова, 142432, Черноголовка, Московская область, Россия

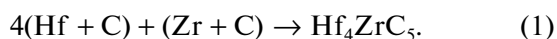
*E-mail: vladimir@ism.ac.ru

В настоящей работе для получения ультратугоплавкого композита Hf_4ZrC_5 впервые использовали реакцию смеси порошков, приготовленную в условиях высокоэнергетического смешивания в среде гексана в шаровой мельнице. Использование такого подхода позволило исключить длительные (многочасовые) промежуточные стадии синтеза, измельчения тугоплавких соединений, фракционирования и отмывки полученных порошков.

Сложные карбиды Ta_4ZrC_5 и Hf_4ZrC_5 обладают рекордно высокими температурами плавления (например, температура плавления карбида Ta_4ZrC_5 составляет 3990°C). Разработка методов получения этих материалов с использованием доступных исходных порошков, осуществление синтеза и консолидации в одну стадию однофазных ультратугоплавких карбидов с ультрадисперсной микроструктурой являются актуальными задачами. Однако исходные металлические порошки отличаются не только дисперсным составом, но и содержанием примесей. Используемый для синтеза порошок гафния отличается от порошка тантала наличием в нем значительного количества гидридов, которые могут оказать существенное влияние на характеристики целевого продукта. Кроме того, оксид гафния является более тугоплавким по сравнению с оксидами тантала. Это является важным обстоятельством для разработки и получения ультратугоплавких материалов, стойких к окислению. Поэтому одной из задач являлось исследование возможности получения сложного карбида Hf_4ZrC_5 методом электротеплового взрыва под давлением с использованием порошка гафния, содержащего гидриды гафния. Отметим, что реакция $\text{Hf} + \text{C}$ является более экзотермичной, чем $\text{Ta} + \text{C}$. Поэтому авторы предположили, что остаточная пористость карбида Hf_4ZrC_5 будет ниже, чем у карбида Ta_4ZrC_5 .

Цель работы – исследование возможности получения однофазного ультратугоплавкого мелкозернистого композита Hf_4ZrC_5 одностадийным методом, сочетающим ЭТВ гетерогенной активированной смеси порошков гафния, циркония и сажи, консолидации синтезированного композита в условиях квазиизостатического сжатия и оценка его плотности.

Синтез ультратугоплавкого композита проводили по схеме:



Реакционные смеси готовили с использованием порошков гафния (марки ГФМ-1, чистота 99.93%, дисперсность $d < 180$ мкм), циркония (марка ПЦРК-1, чистота 99.6%, дисперсность $d < 40$ мкм) и сажи (марка П804-Т, ТУ 38-1154-88, чистота 99.6%, дисперсность $d < 0.5$ мкм). Сме-

шивание и измельчение порошков Hf , Zr и C проводили в шаровой планетарной мельнице АГО-2 (Россия) при скорости вращения 2220 об. мин^{-1} (100 г). Материал мельничных барабанов – сталь 40Х13, шаров – сталь ШХ-15. В барабан объемом 150 мл загружали шары диаметром 8 мм (240 г) и смесь порошков Hf и Zr (30 г), взятых в стехиометрическом соотношении в соответствии со схемой реакции (1). Для предотвращения агломерации порошков и интенсификации измельчения высокоэнергетическое смешивание проводили в 30 г гексана.

В экспериментах механическую активацию порошков проводили в две стадии. На первой стадии порошки Hf и Zr смешивали в гексанае в течение 5 – 40 мин. На второй – к полученной смеси активированных металлических порошков добавляли сажу и перемешивали в течение 4 мин. Из приготовленной смеси прессовали цилиндрические образцы высотой $h = 16$ мм и диаметром $d = 21$ мм до относительной плотности 0.6 . Синтез композитов осуществляли с использованием лабораторной установки, описанной в [9]. Исследуемый образец помещали в реакционную прессформу и нагружали давлением 100 МПа. Затем образец нагревали джоулевым теплом до осуществления экзотермического взаимодействия реагентов в режиме теплового взрыва.

Микроструктуру композитов и распределение основных компонентов изучали с помощью автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra plus (Германия). Фазовый состав СВС-композитов изучали с помощью дифрактометра “ДРОН-3” (Россия) с использованием монохроматического Cu-K_α излучения, компьютерной программы “Crystallographica Search Match” и базы дифракционных данных Power Diffraction File (PDF-2, ICDD, USA, Release 2011). Для исследования использовали шлифы синтезированных образцов.

На рис. 1 представлены дифрактограммы смесей порошков гафния и циркония, полученные при различной длительности механической активации в гексанае. Видно, что на дифрактограмме исходной (неактивированной) смеси (кривая 1) присутствуют рефлексы, принадлежащие Hf и Zr . С увеличением времени механической активации интенсивность рефлексов, соответствующих Hf и Zr , уменьшается, а их ширина увеличивается. Это связано с деформацией и образованием дефектов в кристаллической решетке металлических частиц при высокоэнергетическом смешивании. Важно отметить, что на дифрактограмме смеси, полученной в течение 20 и 40 мин механоактивации, отсутствуют рефлексы, характерные для Zr . Это указывает на формирование твердого раствора на основе Hf .

В экспериментах использовали порошок гафния, который содержал некоторое количество гидроксида гафния. При активированном смешивании происходит разложение гексана и образование гидридов и карбогидридов Hf и Zr [11]. Они обладают более высокой твердостью и хрупкостью по сравнению с чистыми металлами.

При смешивании это оказывает как положительное, так и отрицательное влияние. Высокая хрупкость приводит к более быстрому измельчению исходных порошков металлов. В результате активированного смешивания размеры кристаллитов твердого раствора гидридов и карбогидридов Hf и Zr значительно уменьшались. Формирование развитой удельной поверхности приводит к значительному увеличению химической активности порошковых реагентов. Отрицательное влияние связано с тем, что при времени активированного смешивания более 20 мин в смеси накапливается железо, что обусловлено износом поверхностных слоев барабана и мелющих тел. По данным энергодисперсионного анализа при активированном смешении металлических порошков в течение 40 мин содержание железа в композите достигало 5–6 мас. %.

На рис. 2 приведены дифрактограммы исходной смеси порошков Hf, Zr и C (кривая 1) и синтезированного керамического композита Hf_4ZrC_5 (кривая 2). Видно, что в ходе ЭТВ происходило формирование однофазного твердого раствора, состав которого соответствует формуле Hf_4ZrC_5 (рис. 2, кривая 2). По сравнению с реакционной смесью (рис. 2, кривая 1) он обладает равновесной кристаллической структурой, которая сформировалась в ходе высокотемпературного синтеза. Важно отметить, что синтезированный композит не содержит водород, так как в ходе экзотермического синтеза происходило дегидрирование реакционной смеси.

Результаты рентгенофазового анализа согласуются с данными микроструктурного анализа. На рис. 3 представлена микроструктура синтезированного композита. Видно, что в ходе ЭТВ сформировался однофазный композит Hf_4ZrC_5 с размером частиц менее 1 мкм. Остаточная пористость композита составила 10–12%, размер микропор 1–2 мкм.

Таким образом, впервые одностадийным методом ЭТВ под давлением получен ультратугоплавкий плотный керамический композит Hf_4ZrC_5 с однородной ультрадисперсной кристаллической структурой. Активированное смешивание позволило значительно уменьшить размер металлических частиц Hf и Zr и получить при экзотермическом синтезе однофазный твердый раствор двойного карбида Hf_4ZrC_5 с размером частиц менее 1 мкм и остаточной пористостью менее 10–12%.

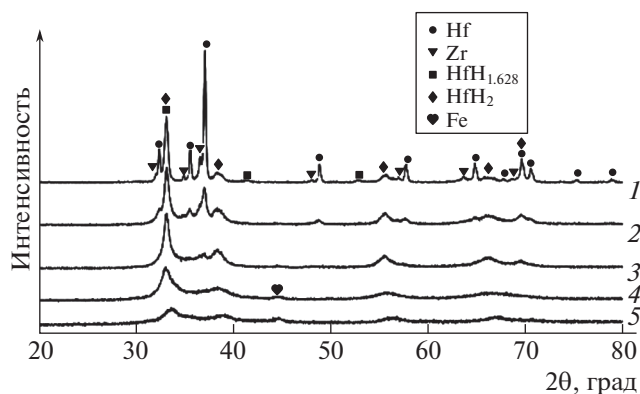


Рис. 1. Дифрактограммы смеси порошков гафния и циркония, полученные при механической активации в течение, мин: 0 (кривая 1), 5 (кривая 2), 10 (кривая 3), 20 (кривая 4), 40 (кривая 5).

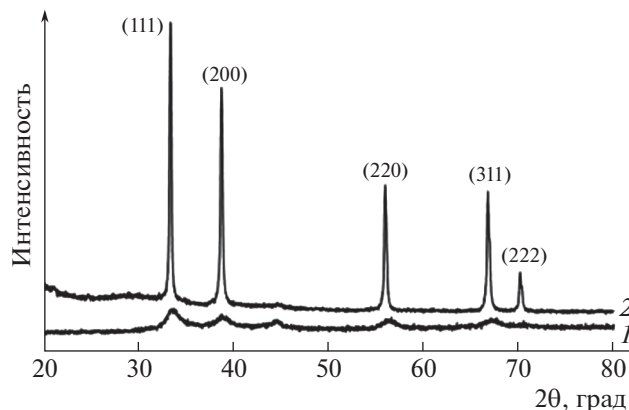


Рис. 2. Дифрактограммы активированной смеси порошков (кривая 1) и композита Hf_4ZrC_5 (кривая 2), полученного методом ЭТВ.

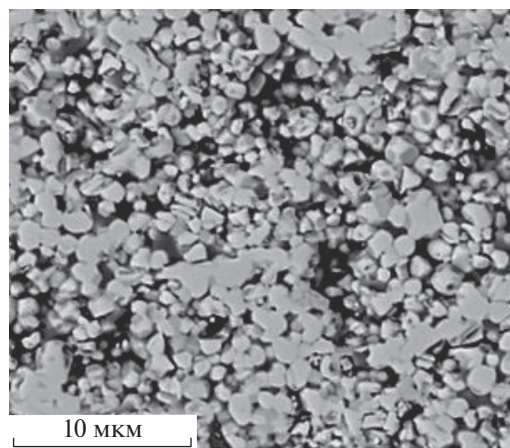


Рис. 3. Микроструктура полученного композита Hf_4ZrC_5 .

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-08-01085 А) с использованием оборудования центра коллективного пользования ИСМАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cedillos-Barraza O., Manara D., Boboridis K., Watkins T., Grasso S., Jayaseelan D.D., Konings R.J.M., Reece M.J., Lee W.E.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2016. V. 36. № 7. P. 1539–1548.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.02.009>
2. *Andrievskii R.A., Strel'nikova N.S., Poltoratskii N.I., Kharkhardin E.D., Smirnov V.S.* // *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.* 1967. V. 6. № 1. P. 65–67.
<https://doi.org/10.1007/BF00773385>
3. *Ghaffari S.A., Faghihi-Sani M.A., Golestani-Fard F., Nojabayy M.* // *Int. J. Refract. Hard Met.* 2013. V. 41. P. 180–184.
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2013.03.009>
4. *Wang X.G., Liu J.-X., Kan Y.-M., Zhang G.-J.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2012. V. 32. № 8. P. 1795–1802.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.10.045>
5. *Smith C.J., Ross M.A., De Leon N., Weinberger C.R., Thompson G.B.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2018. V. 38. № 16. P. 5319–5332.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.07.017>
6. *Sun S.K., Sun S.-K., Zhang G.-J., Wu W.-W., Liu J.-X., Suzuki T., Sakka Y.* // *Scripta Mater.* 2013. V. 69. № 2. P. 139–142.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2013.02.017>
7. *Lyakhov N., Grigoreva T., Šepelák V., Tolochko B., Ancharov A., Vosmerikov S., Devyatkina E., Udalova T., Petrova S.* // *J. Mater. Sci.* 2018. V. 53. № 19. P. 13584–13591.
<https://doi.org/10.1007/s10853-018-2450-x>
8. *Лубнин А.Н., Дорофеев Г.А., Никонова Р.М., Мухгалин В.В., Ладьянов В.И.* // *Физика тв. тела.* 2017. Т. 59. № 11. С. 2206–2217.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2017.11.45063.015>
9. *Еремينا М.А., Ломаева С.Ф., Бурнышев И.Н., Каляжный Д.Г., Коньгин Г.Н.* // *Журн. неорг. химии.* 2018. Т. 63. № 10. С. 1257–1265.
<https://doi.org/10.1134/S0044457X18100069>
10. *Щербаков В.А., Щербаков А.В., Бостанджиян С.А.* // *Физ. гор. и взрыва.* 2019. № 1. С. 83–91.
<https://doi.org/10.15372/FGV20190108>
11. *Щербаков В.А., Грядунов А.Н., Вадченко С.Г., Алымов М.И.* // *ДАН.* 2019. Т. 488. № 2. С. 153–156.
<https://doi.org/10.31857/S0869-56524882153-156>

ULTRA-HIGH TEMPERATURE Hf_4ZrC_5 COMPOSITE OBTAINED BY ELECTRO-THERMAL EXPLOSION UNDER PRESSURE

V. A. Shcherbakov^{a,*}, A. N. Gryadunov^a, and Corresponding Member of the RAS M. I. Alymov^a

^a *Merzhanov Institut of Structural Makrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences, 142432 Chernogolovka, Russian Federation*

*E-mail: vladimir@ism.ac.ru

The results of experimental studies on production of the ultra-high temperature composite Hf_4ZrC_5 by a one-stage method based on electro-thermal explosion (ETE) under pressure is presented. A single-phase equilibrium Hf_4ZrC_5 composite was obtained from a mixture of Hf, Zr, and C powders under the conditions of high-energy grinding in a ball mill. The influence of modes mechanical activation on characteristics of the reaction mixture was studied. The mechanical activation of Hf, Zr and C powders in hexane made possible to obtain the ultra-high temperature Hf_4ZrC_5 composite with a particle size less than 1 μm and a residual porosity of 10–12%.

Keywords: exothermic synthesis, electro-thermal explosion (ETE), mechanical activation, microstructure, ultra-refractory composite, Hf_4ZrC_5