

УДК 621.762:621.777

## СИНТЕЗ КЕРАМИКИ $Ta_4HfC_5$ С СУБМИКРОННОЙ СТРУКТУРОЙ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА ПОД ДАВЛЕНИЕМ

© 2021 г. В. А. Щербаков<sup>1,\*</sup>, А. Н. Грядунов<sup>1</sup>, И. Е. Семенчук<sup>1</sup>, Д. Ю. Ковалев<sup>1</sup>, А. Е. Сычев<sup>1</sup>, член-корреспондент РАН М. И. Алымов<sup>1</sup>

Поступило 11.08.2021 г.

После доработки 08.11.2021 г.

Принято к публикации 11.11.2021 г.

Методом электротеплового взрыва под давлением из порошковой смеси  $4Ta + Hf + 5C$  получена ультратугоплавкая керамика  $Ta_4HfC_5$  с субмикронной структурой. Исследовано влияние длительности механической активации смеси порошков  $4Ta + Hf$  на структуру образующегося прекурсора. Показано, что при механической активации в гексане в течение 40–60 мин происходит аморфизация металлов и зарождение кристаллитов карбидной фазы с кубической структурой. Это позволило в процессе электротеплового взрыва синтезировать однофазный твердый раствор карбидов тантала и гафния с субмикронной структурой.

*Ключевые слова:* экзотермический синтез, электротепловой взрыв, механоактивация, твердый раствор, карбидная керамика  $Ta_4HfC_5$

DOI: 10.31857/S2686953521060121

### ВВЕДЕНИЕ

Карбиды тантала и гафния, обладающие рекордно высокими температурами плавления и высокой прочностью, представляют интерес для использования в аэрокосмической, ядерной, металлообрабатывающей промышленности и др. Характерная особенность этих карбидов – образование непрерывного ряда твердых растворов, физико-механические свойства которых превосходят характеристики монокарбидов [1]. К данному классу ультратугоплавких керамик относятся твердые растворы на основе системы  $TaC-HfC$  [2, 3]. В работах [3–5] установлено, что максимальная температура плавления твердого раствора  $Ta_4HfC_5$  составляет  $\sim 3990^\circ C$ . Высокая тугоплавкость, электрохимическая активность и стабильность твердого раствора  $TaC-HfC$  позволяют использовать его в аэрокосмической технике, энергетике и катализе [6, 7].

Керамические материалы на основе твердых растворов карбидов получают в основном методом горячего изостатического прессования (ГИП) [3, 8, 10], искровым плазменным спеканием (ИПС) [1, 2, 10], комбинированным методом

самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) ИПС [10, 11] и золь-гель методом [12]. Все эти методы являются энергозатратными и требуют сложного оборудования. Ранее был разработан эффективный одностадийный метод получения ультратугоплавких керамик [13], сочетающий экзотермический синтез в режиме электротеплового взрыва (ЭТВ) и консолидацию горячего продукта в условиях квазиизостатического сжатия. При ЭТВ происходит нагрев реакционной смеси за счет пропуска тока. При достижении температуры воспламенения инициируется экзотермическое взаимодействие реагентов в объеме смеси. Одновременно с воспламенением смеси к образцу прикладывается давление, в результате которого происходит консолидация горячего продукта. Метод обладает высокой эффективностью, так как позволяет исключить промежуточные стадии синтеза монокарбидов, их измельчения и фракционирования с последующим горячим прессованием или искровым плазменным спеканием.

Особенностью этого процесса является практически безынерционный нагрев синтезируемого продукта до температуры, обеспечивающей полное превращение исходных реагентов в конечный продукт равновесного состава и его эффективную консолидацию. Ранее этот метод использовали для синтеза двойных карбидов  $Ta_4ZrC_5$  и  $Hf_4ZrC_5$  [13].

Цель работы заключалась в получении методом ЭТВ под давлением консолидированной ульт

<sup>1</sup> Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук им. А.Г. Мерджанова, 142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

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

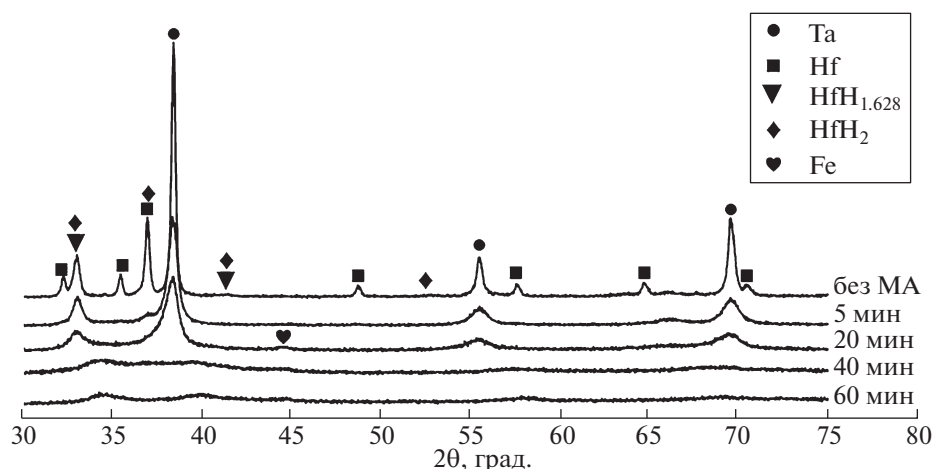
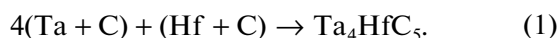


Рис. 1. Дифрактограммы смесей 4Ta + Hf, полученных при ручном смешивании и МА в планетарной мельнице.

тратугоплавкой керамики  $Ta_4HfC_5$  с субмикронной структурой, включающей использование коммерческих металлов порошков, предварительно подвергнутых механоактивации (МА) в планетарной мельнице.

Реакционные смеси готовили с использованием коммерческих порошков тантала (марка ТаПМ-5Б, дисперсность <6 мкм; Россия), гафния (марка ГФМ-1, дисперсность 60–80 мкм; Россия) и сажи (марка П804-Т, дисперсность <0.2 мкм; Россия). Соотношение компонентов смеси рассчитывали исходя из реакции:



Смешивание порошков проводили в две стадии. На первой стадии порошки Та и Hf смешивали в гексане в течение 5, 20, 40 и 60 мин в шаровой планетарной мельнице АГО-2 (Россия) при скорости вращения 2220 об. мин<sup>-1</sup>. Материал мельничных барабанов – сталь 40Х13 (Россия), шаров – сталь ШХ-15 (Россия). В каждый барабан объемом 150 мл загружали 30 г смеси 4Та + Hf, 35 мл гексана и 240 г шаров диаметром 8 мм. На второй стадии к полученной смеси добавляли сажу в соответствии с реакцией (1) и дополнительно перемешивали 4 мин. Далее смесь сушили на воздухе в шкафу СНОЛ при 60°C в течение 2 ч.

Синтез карбидной керамики осуществляли на установке ЭТВ, описанной в [9]. Приготовленную шихту в количестве 30 г помещали в керамическую пресс-форму диаметром 21 мм. К ней прикладывали давление 100 МПа и нагревали пропусканием экзотермического тока для осуществления экзотермического взаимодействия реагентов в режиме теплового взрыва. После завершения реакции синтезированный продукт выдерживали под давлением в течение 3 ч.

Микроструктуру образцов изучали с помощью автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra plus (Германия). Рентгенофазовый анализ (РФА) проб порошков, отбираемых в течение первого этапа смешивания, а также синтезированной керамики проводили на дифрактометре ДРОН-3 (Россия) на излучении  $CuK_{\alpha}$ . Для РФА синтезированных образцов использовали шлифы. Параметры элементарной ячейки карбидной фазы рассчитывали по 5 рефлексам, профиль которых аппроксимировался функцией псевдо-Фойгта.

Измерение микротвердости проводили на твердомере ПМТ-3 (Россия) по методу Виккерса при нагрузке 100 г согласно ГОСТ 2999-75. Плотность керамики определяли методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 25281-82 на аналитических весах с точностью  $1 \times 10^{-4}$  г.

Содержание связанного углерода определяли методом окислительного плавления в керамическом тигле в индукционной печи по количеству выделившегося углекислого газа методом инфракрасной адсорбции с использованием прибора CS600 фирмы "LECO" (США). Точность анализа 0.01 мас. %.

На рис. 1 представлены дифрактограммы смесей 4Та + Hf, полученных на первой стадии предварительной механической активации в сравнении со смесью, полученной при ручном смешивании в течение 10 мин. На дифрактограмме смеси без активационной обработки наблюдаются рефлексы Та и Hf, а также гидридов гафния, которые присутствуют в порошке Hf.

На дифрактограммах смесей, полученных после 5 и 20 мин МА, рефлексы гафния отсутствуют, а интенсивность рефлексов Та существенно снижается, и их ширина увеличивается (рис. 1). Та-

**Таблица 1.** Параметры консолидации и характеристики керамики Ta<sub>4</sub>HfC<sub>5</sub>

Метод синтеза	Давление, МПа	Температура, °С	Время, мин	ρ <sub>отн</sub> , %	H <sub>v</sub> , ГПа	Ссылка
ИПС	32–55	2350	20	97.7	17.1	[1]
ИПС	60	1850	10	97.8	16.4	[2]
ГИП	105	1500	60	97.7	19	[3]
ГИП	50	2000	10	91	27.4	[10]
ИПС	50	2000	10	93	24	[10]
ИПС	80	1900	10	98.7	19.65	[17]
Золь-гель синтез + ИПС	80	1400–1500	10	98.7	19.8	[19]
ЭТВ	100	~3000	0.05	90	14.5	настоящая работа

ким образом, в кристаллической форме в смеси присутствуют фазы Ta и HfN<sub>2</sub>, а Hf переходит в аморфное состояние.

Уширение рефлексов Ta и HfN<sub>2</sub> указывает на дефектность их кристаллической структуры и уменьшение размера областей когерентного рассеяния. Очевидно, что изменение структурного состояния и фазового состава смеси металлов происходит в результате деформационного воздействия при высокоэнергетической обработке.

При МА более 40 мин происходит полная аморфизация кристаллической структуры исходных металлов. Рефлексы Ta, Hf и HfN<sub>2</sub> исчезают, а вид дифрактограммы свидетельствует об отсутствии дальнего порядка структуры Ta, Hf и HfN<sub>2</sub>.

Вместе с тем на дифрактограмме смеси 4Ta + Hf после 60 мин МА в области углов 2θ примерно 34.5°, 40° и 58° наблюдаются размытые рефлексы, интенсивность которых близка к фоновым. Угловое положение этих рефлексов соответствует положению рефлексов 111, 200 и 220 TaC, что указывает на формирование кристаллических зародышей карбидной фазы. Необходимо отметить, что на первом этапе МА смеси 4Ta + Hf проводили без добавления сажи.

Образование карбидной фазы на этой стадии можно объяснить взаимодействием тантала и гафния с углеродом, который выделяется при разложении гексана в процессе МА [14, 15]. Значительная погрешность определения углового положения рефлексов прекурсора не позволяет достоверно определить параметр элементарной ячейки карбида и оценить соотношение Ta/Hf по правилу Вегарда.

Образование карбида при МА смеси в гексане подтверждается данными химического анализа. Показано, что при МА в течение 60 мин содержание связанного углерода C<sub>св</sub> достигает 1.6 мас. %, что соответствует 25% превращению металлов в карбидную фазу. Таким образом, можно заклю-

чить, что в результате 60 мин МА смеси 4Ta + Hf в гексане формируется прекурсор, содержащий аморфную металлическую фазу и кристаллиты карбидной фазы.

Объемное воспламенение осуществляли пропуском через образец электрического тока. Процесс включает стадии предвзрывного нагрева и теплового взрыва. Стадия предвзрывного нагрева завершается при достижении температуры воспламенения. На стадии теплового взрыва происходит экзотермическое взаимодействие реагентов с резким ростом температуры. Длительность первой стадии составляет несколько секунд, а второй – несколько десятков миллисекунд. Адиабатическая температура горения смеси 4Ta + Hf + C, рассчитанная по программе “THERMO” [16], составляет около 3000°С.

В табл. 1 представлены параметры консолидации и физико-механические характеристики карбидной керамики, полученные в настоящей работе и известные в литературе [1–3, 10, 17, 19]. Относительная плотность синтезированной карбидной керамики составила 90%, что уступает керамике Ta<sub>4</sub>HfC<sub>5</sub>, полученной горячим изостатическим прессованием и электроискровым спеканием.

Вследствие высокой остаточной пористости микротвердость синтезированной керамики составляет ~14.5 ГПа. Высокая пористость синтезированной керамики обусловлена недостаточным временем выдержки образца под давлением, которое в условиях эксперимента составляло около 3 с.

Отметим, что небольшое время консолидации, составляющее при ЭТВ несколько секунд по сравнению с методами ГИП и ИПС, является существенным преимуществом. Для уменьшения остаточной пористости образцов необходимо уменьшить теплоотвод, что приведет к увеличению времени нахождения материала в пластич-

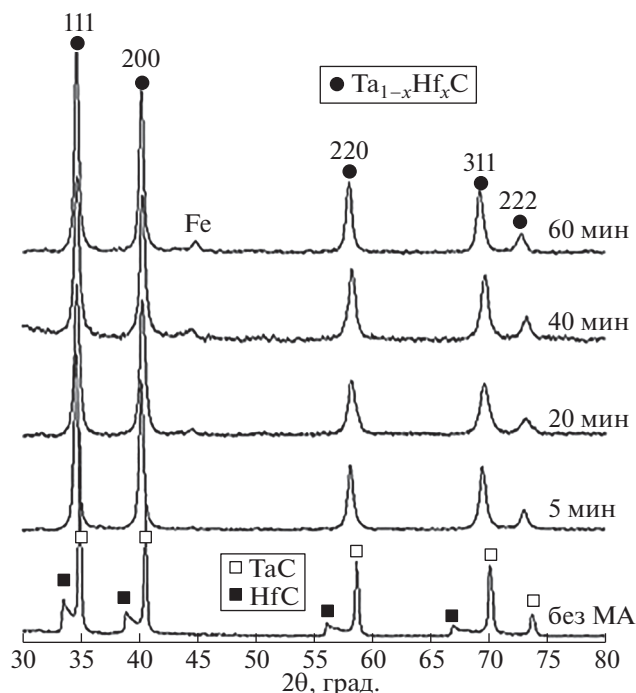


Рис. 2. Дифрактограммы карбидной керамики, полученной при ЭТВ смесей 4Ta + Hf + 5C с различной длительностью МА.

ном состоянии и позволит увеличить время консолидации.

РФА образцов консолидированной керамики после ЭТВ показал, что предварительная МА смеси металлов в гексане обеспечила формирование однофазного материала. На всех дифрактограммах керамики (рис. 2), полученной из МА смесей, присутствуют рефлексы карбидной фазы, кристаллическая структура которой относится к кубической сингонии (пространственная группа  $Fm-3m$ ).

Дифракционные рефлексы карбида существенно уширены, что может быть связано как с малым размером областей когерентного рассеяния, так и с искаженностью кристаллической структуры  $Ta_{1-x}Hf_xC$ , вызванной различием атомных радиусов Hf (0.167 нм) и Ta (0.149 нм).

С увеличением длительности МА от 5 до 60 мин на дифрактограммах отмечается рефлекс 110  $\alpha$ -Fe, появление которого связано с намолотом железа от стенок барабанов и мелющих шаров.

Дифрактограмма карбидной керамики, полученной из смеси ручного приготовления, принципиально отличается от дифрактограмм керамик, полученных из предварительно МА смесей (рис. 3). В первом случае синтезированная керамика не является однофазной. Она содержит фазы, параметры которых близки к параметрам элементарной ячейки монокарбидов TaC и HfC

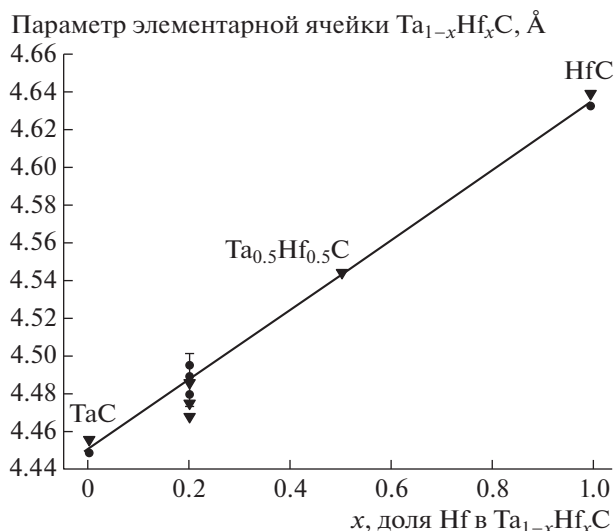


Рис. 3. Влияние стехиометрии твердого раствора  $Ta_{1-x}Hf_xC$  на параметр его элементарной ячейки. ● — экспериментальные и ▼ — литературные данные.

(табл. 2). Кроме того, наличие размытых рефлексов в угловых интервалах между узкими рефлексами TaC и HfC свидетельствует о частичном формировании твердого раствора карбидов  $Ta_{1-x}Hf_xC$ .

Параметры элементарной ячейки однофазной карбидной керамики в зависимости от времени МА и литературные данные представлены в табл. 2.

Полученные значения параметров ячеек близки к известным параметрам твердого раствора  $Ta_{0.8}Hf_{0.2}C$  [2, 3, 10, 18–20]. Изменение метрики элементарной ячейки в ряду твердых растворов TaC–HfC линейно, т.е. подчиняется правилу Vegard (рис. 3).

На основе полученных данных можно заключить, что в процессе ЭТВ предварительной МА порошковых смесей металлов синтезирован однофазный твердый раствор карбидов тантала и гафния, состав которого соответствует формуле  $Ta_4HfC_5$ .

Результаты РФА согласуются с данными микроструктурного анализа. На рис. 4 представлена микроструктура карбидной керамики, полученной при ЭТВ из реакционной смеси, подвергнутой МА в течение 64 мин. Размер частиц карбида менее 500 нм, причем они имеют характерную для кубической кристаллической структуры огранку.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

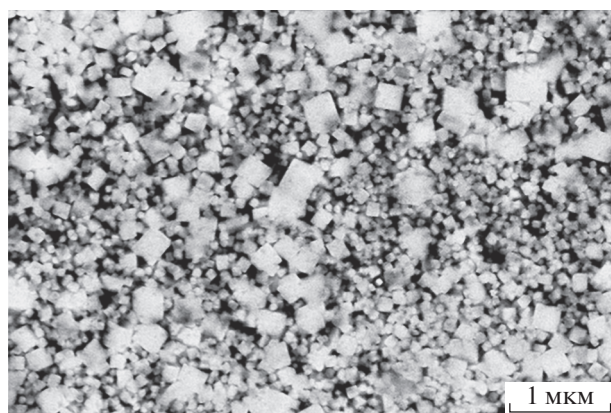
Таким образом, впервые методом электротеплового взрыва под давлением из порошковой смеси 4Ta + Hf + 5C получена консолидированная ультратугоплавкая керамика  $Ta_4HfC_5$  на ос-

**Таблица 2.** Параметры элементарной ячейки карбидов Ta<sub>1-x</sub>Hf<sub>x</sub>C

Фаза	Время МА, мин	Параметры ячейки, Å	Ссылка
TaC	0	4.4506(2) <sup>a</sup>	настоящая работа
HfC		4.6323(7) <sup>a</sup>	
Ta <sub>1-x</sub> Hf <sub>x</sub> C	5	4.4892(5)	
	20	4.4803(6)	
	40	4.4796(9)	
	60	4.4951(8)	
TaC		4.4547	PDF2 #35-0801
Ta <sub>0,8</sub> Hf <sub>0,2</sub> C		4.486	[2]
		4.4730	[3]
		4.487	[10]
		4.4680	[18]
		4.4854	[19]
		4.49018	[20]
Ta <sub>0,5</sub> Hf <sub>0,5</sub> C		4.5430	PDF2 #65-8216
HfC		4.6376	PDF2 #39-1491

<sup>a</sup> Параметры элементарных ячеек фаз, близких по составу к монокарбидам TaC и HfC.

нове однофазного твердого раствора с субмикронной структурой. Для синтеза однофазной карбидной керамики использовали смесь металлов Ta и Hf после предварительной МА в планетарной мельнице. Показано, что время МА смеси порошков 4Ta + Hf существенно влияет на структуру образующегося прекурсора. МА приводит к изменению структурного состояния и фазового состава смеси металлов в результате деформационного воздействия. При МА в гексане в течение 40–60 мин происходит аморфизация металлов и зарождение кристаллитов карбидной фазы с кубической структурой.



**Рис. 4.** Микроструктура керамики Ta<sub>4</sub>HfC<sub>5</sub>.

Формирование карбида связано с взаимодействием Ta и Hf с углеродом, образующимся в результате разложения гексана. При ЭТВ реакционной смеси, содержащей прекурсор и необходимое количество сажи, формируется однофазный твердый раствор карбидов тантала и гафния. Параметр элементарной ячейки карбида в зависимости от времени МА металлов составил 4.4796(9)–4.4951(8) Å и соответствует параметру ячейки карбида Ta<sub>0,8</sub>Hf<sub>0,2</sub>C. Синтезированная керамика характеризуется субмикронной структурой, твердость по Виккерсу составляет 14.5 ГПа при пористости 10%.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования ИСМАН.

### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-08-01085 А).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cedillos-Barraza O., Grasso S., Al Nasiri N., Jayaseelan D.D., 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. *Zhang C., Gupta A., Seal S., Boesl B., Arvind Agarwal A.* // J. Am. Ceram. Soc. 2017. V. 100. № 5. P. 1853–1862. <https://doi.org/10.1111/jace.14778>
3. *Gaballa O., Cook B.A., Russell A.M.* // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2013. V. 41. P. 293–299. <https://doi.org/10.1016/j.jirmhm.2013.04.018>
4. *Ghaffari S.A., Faghihi-Sani M.A., Golestani-Fard F., Nojabayy M.* // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2013. V. 41. P. 180–184. <https://doi.org/10.1016/j.jirmhm.2013.03.009>
5. *Гусев А.И.* // ЖФХ. 1985. Т. 59. № 3. С. 579–584.
6. *Valencia D.P., Yate L., Aperador W., Yanguang Li Y., Coy E.* // J. Phys. Chem. C. 2018. V. 122. № 44. P. 25433–25440. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b08123>
7. *Coy E., Babacic V., Yate L., Załęski K., Kim Y., Reparaz J.S., Dörling B., Graczykowski B., Iatsunsky I., Siuzdak K.* // Chem. Eng. J. 2021. V. 415. 128987. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128987>
8. *Guo S.* // Adv. Appl. Ceram. 2021. V. 120. № 2. P. 117–126. <https://doi.org/10.1080/17436753.2021.1892363>
9. *Ghaffari S.A., Faghihi-Sani A., Golestani-Fard F., Mandal H.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2013. V. 33. № 8. P. 1479–1484. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.01.017>
10. *Kurbatkina V.V., Patsera E.I., Levashov E.A., Timofeev A.N.* // Ceram. Int. 2018. V. 44. № 4. P. 4320–4329. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.024>

11. Пацера Е.И., Курбаткина В.В., Левашов Е.А., Тимофеев А.Н. // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2017. № 2. С. 55–63. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2017-2-55-63>
12. Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Петричко М.И., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // ЖНХ. 2019. Т. 64. № 11. С. 1127–1135. <https://doi.org/10.1134/S0044457X19110199>
13. Щербаков В.А., Грядунов А.Н., Вадченко С.Г., Алымов М.И. // Докл. АН. 2019. Т. 488. № 2. С. 153–156. <https://doi.org/10.31857/S0869-56524882153-156>
14. Лубнин А.Н., Дорофеев Г.А., Никонова Р.М., Мухгаллин В.В., Ладьянов В.И. // Физ. тв. тела. 2017. Т. 59. № 11. С. 2206–2217. <https://doi.org/10.21883/ФТТ.2017.11.45063.015>
15. Еремина М.А., Ломаева С.Ф., Бурнышев И.Н., Калужный Д.Г., Коныгин Г.Н. // ЖНХ. 2018. Т. 63. № 10. С. 1257–1265. <https://doi.org/10.1134/S0044457X18100069>
16. Shiryayev A.A. // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 1995. V. 4. № 4. P. 351–362.
17. Ha D., Kim J., Han J., Kang S. // Ceram. Int. 2018. V. 44. № 16. P. 19247–19253. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.149>
18. Andrievskii R.A., Strel'nikova N.S., Poltoratskii N.I., Kharkhardin E.D., Smirnov V.S. // Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 1967. V. 6. № 1. P. 65–67. <https://doi.org/10.1007/BF00773385>
19. Simonenko E.P., Ignatov N.A., Simonenko N.P., Ezhov Yu.S., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 11. P. 1681–1687. <https://doi.org/10.1134/S0036023611110258>
20. Jiang J., Wang S., Li W. // J. Am. Ceram. Soc. 2016. V. 99. № 10. P. 3198–3201. <https://doi.org/10.1111/jace.14436>

## SYNTHESIS OF Ta<sub>4</sub>HfC<sub>5</sub> CERAMICS WITH A SUBMICRON STRUCTURE BY ELECTRO-THERMAL EXPLOSION UNDER PRESSURE

V. A. Shcherbakov<sup>a, #</sup>, A. N. Gryadunov<sup>a</sup>, I. E. Semenchuk<sup>a</sup>, D. Y. Kovalev<sup>a</sup>,  
A. E. Sychev<sup>a</sup>, and Corresponding Member of the RAS M. I. Alymov<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Merzhanov Institute of Structural Macrokinecs and Materials Science of the Russian Academy of Sciences (ISMAN),  
142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation

<sup>#</sup>E-mail: vladimir@ism.ac.ru

The ultra-high-temperature ceramic (UHTC) Ta<sub>4</sub>HfC<sub>5</sub> with a submicron structure was obtained from a powder mixture of 4Ta + Hf + 5C by the method of an electro-thermal explosion (ETE) under pressure. The effect of the duration of high-energy ball milling (HEBM) of starting Ta–Hf–C powder mixtures on the structure of the formed precursor was studied. It was shown that at 40–60 min of mechanical activation in hexane, amorphization of metals and the nucleation of crystallites of the carbide phase with a cubic structure occurs. This made it possible to synthesize a single-phase solid solution of tantalum and hafnium carbides with a submicron structure during an electro-thermal explosion.

**Keywords:** exothermic synthesis, electro-thermal explosion, mechanical activation, solid solution, carbide ceramics Ta<sub>4</sub>HfC<sub>5</sub>