

УДК 53.044+53.06+54.74+544/08.82

О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ РАСПЛАВЛЕННОГО КАРБИДА ГАФНИЯ МЕТОДОМ ОБРАБОТКИ МЕХАНОКОМПОЗИТА ГАФНИЙ/УГЛЕРОД ВЫСОКОИНТЕНСИВНЫМ ПОТОКОМ ФОТОНОВ

© 2019 г. А. И. Анчаров^{1, 2, *}, Т. Ф. Григорьева¹, Г. Н. Грачев³, А. Л. Смирнов³

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт ядерной физики имени Г.И. Будкера Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт лазерной физики Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия

*E-mail: ancharov@mail.ru

Поступила в редакцию 20.11.2018 г.

После доработки 16.12.2018 г.

Принята к публикации 25.02.2019 г.

Самым тугоплавким из известных на сегодняшний день материалов является карбид гафния. Были проведены исследования возможности получения изделий из расплавленного карбида гафния методом разогрева механокомпозита гафний/углерод высокоинтенсивным лазерным излучением.

DOI: 10.1134/S0367676519060048

ВВЕДЕНИЕ

Из всех высокотемпературных материалов карбид гафния является самыми тугоплавким. По последним данным температура плавления карбида гафния определена как $3965 \pm 50^\circ\text{C}$ [1]. Кроме того, он относится к разряду высокопрочных материалов. Развитие аэрокосмической техники требует материалов, способных выдерживать высокие температуры и обладающих высокой стойкостью к окислению при этих температурах. При движении летательного аппарата со скоростью, превышающей 5-кратную скорость звука, кромки носового обтекателя и рулевого оперения разогреваются до температур, превышающих 2000°C . Высокая твердость, химическая стабильность, низкое давление пара, хорошее сопротивление тепловому удару характерные свойства материалов для современной аэрокосмической техники. Изделия из карбида гафния используют также в ядерной энергетике. Карбид гафния обладает низкой работой выхода электронов 2.04 эВ. Для сравнения, широко используемый при изготовлении катодов гексаборид лантана имеет работу выхода электрона 2.66 эВ и температуру плавления 2740°C . Таким образом, из карбида гафния можно изготовлять самые эффективные катоды для крупных ускорителей заряженных частиц.

Карбид гафния получают в ходе взаимодействия углерода с гафнием, а также с его хлоридами и гидридами и другими способами. Видимое

взаимодействие порошков гафния с углеродом начинается при температуре около 1200°C , и с увеличением температуры скорость реакции возрастает. Получают изделия из карбида гафния методом порошковой металлургии. Сначала получают карбид гафния. Затем порошок карбида гафния прессуют и подвергают спеканию. Из-за своей высокой твердости карбиды плохо прессуются, поэтому получаемые при спекании изделия имеют высокую пористость. Для уменьшения пористости используют методики горячего прессования [2, 3] и с использованием искровой плазмы [4, 5]. В настоящее время большинство работ посвящено способам получения карбида гафния в высокодисперсном состоянии, что позволило бы уменьшить пористость и улучшить спекание порошка. Надо отметить, что получение этим способом изделий из карбида гафния требует высокотемпературных прессов, значительной выдержки при температурах $2000\text{--}2500^\circ\text{C}$ и образцов небольшого размера. Это делает процесс массового производства изделий экономически невыгодным.

Цель работы – изучение процессов, которые позволили бы получать изделия из карбида гафния путем их плавления.

Для решения поставленной задачи использован метод лазерной обработки механокомпозитов гафний/углерод. Поток фотонов высокой плотности позволяет быстро разогреть ограниченный объем образца до высокой температуры (свыше

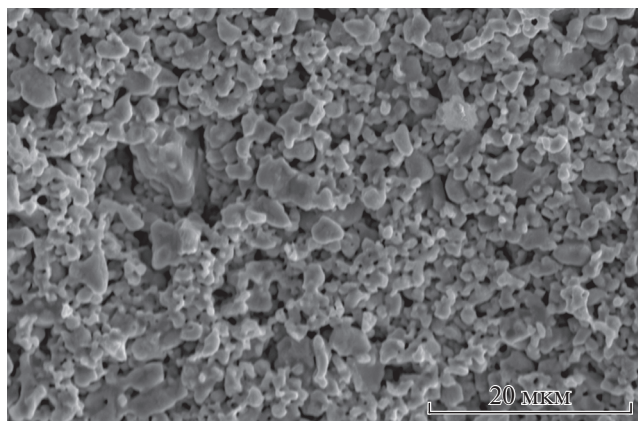


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение поверхности образца карбида гафния, полученного постепенным нагревом образца электронным пучком до температуры 2500°C.

6000°C). Столь высокие температуры позволяют не только инициировать процесс образования карбидов тантала и гафния, но расплавить их и даже довести до кипения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕХНИКА

Материалами для получения высокотемпературных карбидов служили порошки гафния и углерода в виде графита и ламповой сажи. Стехиометрическая смесь порошков, для получения HfC , проходила механохимическую обработку в шаровой мельнице АГО-2 [6]. Целью мехактивации было получение механокомпози́тов металла с углеродом с увеличенной площадью межфазных границ. Дифракционные исследования фазового состава и морфологии образцов проводились на станции “Дифрактометрия при энергии квантов 33.7 кэВ” ЦКП “Сибирский центр синхротронного и терагерцового излучения” [7, 8]. По дифракционным данным, полученным в результате исследований, было установлено, что реакционная смесь меняет фазовый состав от механокомпози́та, до карбида. Было выбрано время механохимической обработки 2 мин. За это время образуются механокомпози́т углерода с гафнием и практически отсутствует карбид гафния. Порошки механокомпози́тов помещали в графитовый тигель с внутренним диаметром 9 мм. Порошки вручную слегка уплотняли.

Для разогрева образца и получения расплавленного карбида гафния использована импульсно-периодическая CO_2 – лазерная система генератор-усилитель с длиной волны ~ 10.6 мкм [9], которая в ходе экспериментов работала в непрерывном режиме с мощностью ~ 1.0 кВт. Лазерный луч фокусировали на образец из порошка механокомпози́та гафния и углерода (или порошка карбида гафния) в пятно с

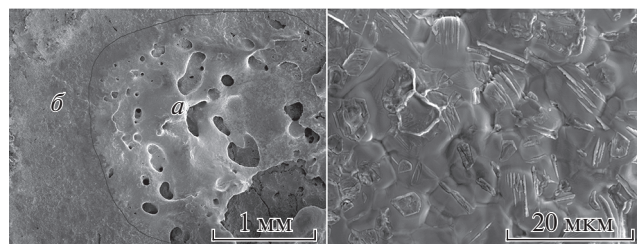


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение поверхности образца карбида гафния, полученного быстрым нагревом образца электронным пучком до температуры выше 5000°C. Слева поверхность взаимодействия образца с потоком электронов – зона “а” и окружающая ее зона “б”, где протекали СВС реакции. Справа увеличенный в 50 раз фрагмент “зоны б”.

диаметром ~ 3.0 мм (по уровню ~ 0.8 мощности) с близким к гауссовому распределением интенсивности, и интенсивность облучения на оси луча составляла ~ 40 кВт \cdot см $^{-2}$. Пятно облучения на образце перемещалось по спирали Архимеда с шагом 1 мм со средней скоростью 5.4 мм \cdot с $^{-1}$ в защитной среде аргона атмосферного давления.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При воздействии высокоинтенсивного потока фотонов на образец механокомпози́та происходит быстрый локальный разогрев части образца и плавление гафния. Процессы взаимодействия металла находящегося в жидкой фазе и углерода находящегося в твердой фазе резко ускоряются. Процессы образования карбидов идут с выделением тепла, однако самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) затруднен из-за высокой температуры в зоне реакции и связанными с этим большими потерями на лучеиспускание, которые пропорциональны T^4 . Начавшийся СВС процесс может закончиться без подпитки энергией извне. Если сопровождать фронт процесса лазерным пучком, то после прохождения пучка по поверхности механокомпози́та останется дорожка из расплавленного карбида.

Как показали первые эксперименты [10] по облучению механокомпози́та потоком электронов, при постепенном нагреве образца в течение нескольких минут до температуры 2500°C образуется плохо спеченный порошок карбида гафния, который легко разрушался (рис. 1). При быстром нагреве происходило плавление металла, и начиналась реакция образования карбида с выделением энергии. Температура в зоне воздействия пучка электронов повышалась выше 5 тысяч градусов, о чем свидетельствуют каверны, образующиеся из-за кипения карбида (рис. 2). В области, граничащей с зоной воздействия пучка электронов, наблюдается ровная поверхность расплавленного карбида.

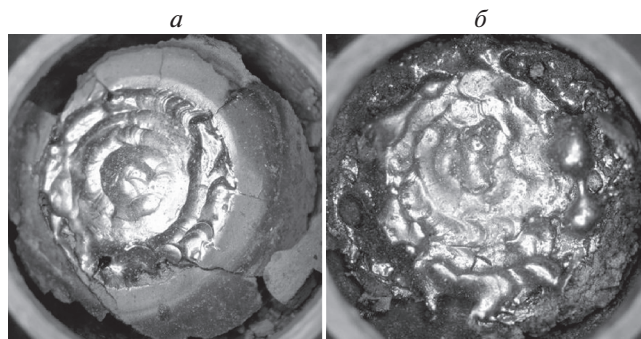


Рис. 3. Изображение образцов, полученных воздействием лазерного излучения на карбид гафния (*a*) и на механокомпозит гафния и углерода (*b*).

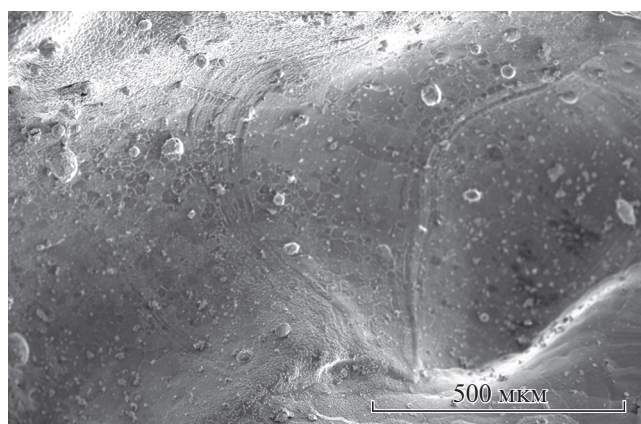


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение фрагмента образца плавного карбида гафния, полученного сканированием лазерного пучка по поверхности механокомпозита гафния и углерода.

Получение изделий из плавного карбида гафния путем облучения потоком электронов сопряжено с рядом трудностей. Смесь порошков гафния и углерода и порошок механокомпозита под действием потока электронов заряжаются и могут вылетать из тигля за счет сил электростатического взаимодействия. Так как процесс электронно-лучевой обработки происходит в условиях высокого вакуума, требуется время на откачку вакуумной камеры. Также порошки сорбируют на своей развитой поверхности различные газы и требуется проводить вакуумный отжиг. Все это увеличивает время на изготовление одного изделия.

Использование лазерного излучения позволяет проводить процессы получения плавного карбида гафния значительно быстрее, и возможно поставить изготовление изделий на поток.

Были проведены предварительные исследования получения образцов плавного карбида гафния из порошка карбида гафния и порошка механокомпозита в одинаковых условиях. На рис. 3 представлено изображение поверхности плавного

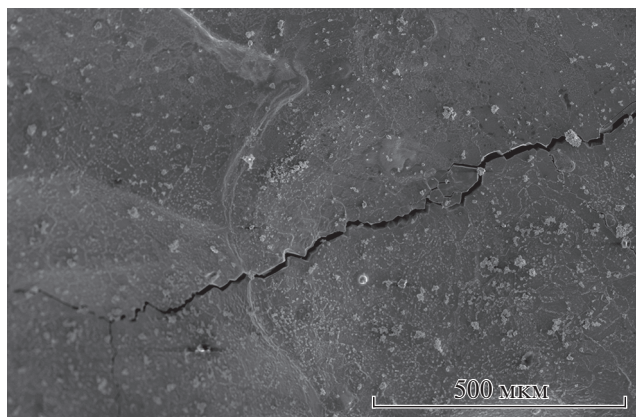


Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение фрагмента образца плавного карбида гафния, полученного сканированием лазерного пучка по поверхности образца из карбида гафния.

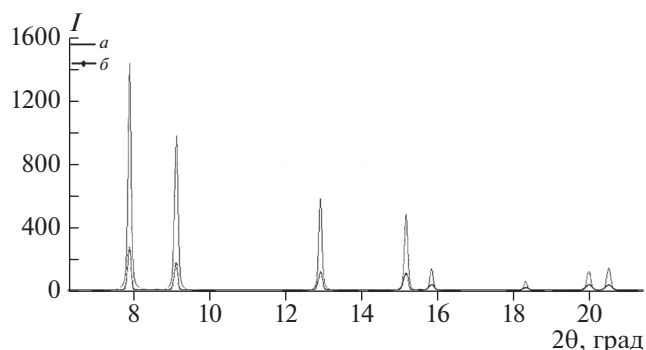


Рис. 6. Дифрактограмма от плавного карбида гафния (*a*) в сравнении с эталонной из базы данных (*b*).

ного карбида гафния, полученное в ходе экспериментов. Фокус лазерного излучения перемещался по поверхности образца от внешнего края образца к центру. Хорошо видно, что образование плавного карбида гафния начинается почти от края образца, состоящего из механокомпозита, и проходит по всей поверхности образца. Видно, что образец плавного карбида имеет достаточно ровную, без трещин поверхность (рис. 4). Образец из порошка карбида гафния, подвергшийся лазерному воздействию, начинает плавиться только после первого оборота спирали. За это время происходит разогрев образца до температуры свыше 4000°C (рис. 5). Так как прогрев и плавление карбида гафния из-за этого происходит на небольшую глубину, то при остывании образца возникают поверхностные трещины.

Как показали рентгendifракционные исследования, фазовый состав образцов является одинаковым. Он соответствует карбиду гафния. Дифрактограммы от образцов карбида гафния представлены на рис. 6.

ВЫВОДЫ

Проведенные эксперименты показали возможность получения изделий из плавящего карбида гафния, самого тугоплавкого на сегодняшний день материала. Объединение механохимических, лазерных и аддитивных технологий позволяет с небольшим, относительно технологий порошкового спекания, энергопотреблением получать монолитные изделия из плавящихся карбидов. Эта технология позволяет получать монолитные изделия из широкого набора карбидов, боридов и силицидов разных металлов, у которых реакции синтеза идут с выделением энергии.

Работа выполнена при поддержке комплексной программы фундаментальных исследований СО РАН “Междисциплинарные интеграционные исследования” проект № 73.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cedillos-Barraza O., Manara D., Boboridis K.* // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. P. 37962.
2. *Ramqvist L.* // *Powd. Metallur.* 1966. V. 9. № 17. P. 26.
3. *Zhang X., Hilmas G.E., Fahrenholtz W.G.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 2007. V. 90. № 2. P. 393.
4. *Sciti D., Guicciardi S., Nygren M.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 2008. V. 91. № 5. P. 1433.
5. *Ghaffari S. A., Faghihi-Sani M. A., Golestani-Fard F.* // *J. Europ. Ceram. Soc.* 2013. V. 33. № 8. P. 1479.
6. *Аввакумов Е.Г.* Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986. 302 с.
7. *Ancharov A.I., Manakov A. Yu., Mezentsev N.A.* // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* 2001. V. A470. P. 80.
8. *Zolotarev K., Kulipanov G., Levichev E., Mezentsev N.* // *Phys. Proc.* 2016. V. 84. P. 4.
9. *Грачев Г.Н., Мякушина А.А., Смирнов А.Л., Стаценко П.А.* Сб. докл. V Всерос. конф. “Взаимодействие высококонцентр. потоков энергии с материалами в перспективных технологиях и медицине” (Новосибирск, 2013). Т. 1. С. 72.
10. *Григорьева Т.Ф., Толочко Б.П., Логачев П.В. и др.* // *Расплавы.* 2017. № 4. С. 302.