

УДК 66.018.83

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ ГАФНИЯ И ТАНТАЛА В ПОТОКАХ ПЛАЗМЫ

© 2019 г. Н. И. Бакланова¹, В. В. Лозанов^{1, *}, А. А. Кульков², Е. А. Антипов², А. Т. Титов³

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО Российской академии наук,
Россия, 630128 Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18

²Центральный научно-исследовательский институт специального машиностроения,
Россия, 141371 Московская обл., Хотьково, ул. Заводская

³Объединенный институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО Российской академии наук,
Россия, 630090 Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 3

*e-mail: lozanov.25@gmail.com

Поступила в редакцию 24.05.2018 г.

После доработки 04.10.2018 г.

Принята к публикации 15.10.2018 г.

Путем взаимодействия карбидов тантала или гафния с иридием в присутствии небольшого количества кремния получены тугоплавкие гафний- и танталсодержащие материалы, состоящие из смеси фаз: интерметаллида $M\text{Ir}_3$, перекристаллизованного карбида и силицида иридия. Исследование поведения этих материалов в условиях воздействия скоростного потока плазмы при температуре на поверхности образца 2000°C показало, что благодаря особой микроструктуре, отсутствию пор и низкой скорости окисления иридийсодержащих компонентов они демонстрируют абляционную устойчивость, причем гафнийсодержащая система выдерживает более длительное воздействие.

Ключевые слова: карбид тантала, карбид гафния, иридий, интерметаллид, окислительная устойчивость

DOI: 10.1134/S0002337X19030047

ВВЕДЕНИЕ

Существующие концепции защиты конструкций от деградации в окислительной среде при температурах 2000°C и выше основаны, во-первых, на способности таких систем, как $\text{Hf}(\text{Zr})\text{B}_2\text{-SiC}$, к “самозалечиванию” [1–3]; во-вторых, на использовании т. н. высокоэнтропийной керамики – эквимолярной смеси пяти и более тугоплавких карбидов или боридов, препятствующих диффузии кислорода внутрь материала [4]; в-третьих, на использовании материалов, обладающих низкой скоростью рецессии в кислороде, например многослойных иридиевых покрытий [5]. Существует необходимость в разработке новых материалов, так как предложенные пока не могут обеспечить устойчивую работу конструкций при температурах выше 2000°C .

Определенный интерес представляют системы, сочетающие переходные металлы IV–VI групп, благородные металлы, например, иридий и легкие элементы, такие как бор, углерод или кремний [6]. Тройные фазовые диаграммы таких систем не всегда известны. Однако из анализа фазовых диаграмм двойных систем $M\text{-Ir}$ следует, что соедине-

ния переходных металлов с иридием, $M\text{Ir}_n$, обладают температурами плавления выше 2000°C [7]. Кроме того, они имеют высокие модуль упругости и теплопроводность [8].

Наиболее распространенным способом получения соединений переходных металлов с иридием является взаимодействие металлов в электродуговой печи в атмосфере инертного газа [8, 9]. Другой подход заключается во взаимодействии карбидов переходных металлов с иридием. Как было установлено, реакции между тугоплавкими карбидами HfC , TaC , ZrC и иридием становятся заметными уже при 1200°C [6, 10, 11]. Они протекают с образованием только $M\text{Ir}_3$, т.е. фаз с наибольшим содержанием иридия, даже тогда, когда исходные карбиды находятся в избытке по отношению к иридию [6, 11]. При этом ирииды другого состава не образуются, что объясняется низкой активностью переходного металла на границе $\text{Ir}/M\text{C}$ [12]. Следует отметить, что именно интерметаллические соединения переходных металлов с высоким содержанием иридия обладают температурами плавления, близкими к 2500°C [7]. При отсутствии карбидов переходных металлов в про-

дуктах также можно рассматривать как положительный фактор, так как они обладают очень высокими температурами плавления, продукты их окисления – оксиды металлов – также имеют высокие температуры плавления и низкие давления паров [13].

В настоящей работе в качестве объекта исследования были выбраны две системы: Ta–C–Ir и Hf–C–Ir, представляющие интерес для сверхвысокотемпературного материаловедения. Цель работы заключалась в исследовании поведения тугоплавких материалов на основе этих двух систем в условиях длительного (до 1000 с) воздействия скоростного потока плазмы при температуре на поверхности образца 2000°C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порошки TaC (ТУ 6-09-03-443-77, Россия), HfC (ТУ 6-09-03-361-78, Россия) и иридия (ГОСТ 12338-81; чистота не менее 99.96%, Россия) были использованы для получения компактов. Исходные порошки смешивали в соотношении MC : Ir = 2 : 3. Металлический кремний (ТУ 48-4-319-86, Россия) в небольших количествах был добавлен в исходную смесь с целью получения промежуточной жидкой фазы, так как, согласно фазовой диаграмме, в системе Ir–Si имеется несколько относительно низкоплавких эвтектик [9]. Затем порошки прессовали в таблетки и нагревали в вакуумной печи при 1600°C в течение 4 ч.

Рентгенограммы полученных образцов записывали на порошковом дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия) с характеристичным излучением CuK_α в диапазоне углов $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$ при комнатной температуре. Качественный анализ рентгенограмм проводили с использованием программы Search-Match (Oxford Cryosystems) и базы данных порошковых рентгенограмм ICDD PDF-2 (2008 г).

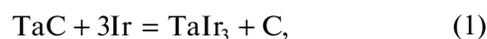
Морфологию поверхности компакта и его сечений исследовали с помощью сканирующих электронных микроскопов (СЭМ) TM-1000 (Hitachi, Япония) и MIRA 3 LMU (TESCAN, Czech Republic), сопряженных с энергодисперсионными спектрометрами (ЭДС) INCA Energy 450 XMax 80 и Swifted-TM соответственно. Для определения элементного состава компакты разрезали, заливали эпоксидной смолой и полировали на полировальной машине Tegramin-30 (Struers) алмазной пастой (1 мкм, MonoSyn Duo, Synercon, Germany), затем наносили проводящий слой.

Окислительная устойчивость образцов была изучена с помощью электродугового плазматрона ЭДГ-200М, при этом плоская поверхность образца

располагалась перпендикулярно струе. Рабочий ток составлял 120–400 А, напряжение – 120 ± 1 В. Максимальное время воздействия дозвуковой струи плазматрона – 1000 с, температура поверхности образца – 2000°C. Температура контролировалась с помощью оптического пирометра, сфокусированного на горячей зоне образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовый состав и морфология материалов, образующихся в системах Ta–C–Ir и Hf–C–Ir. Согласно данным РФА, в образце, полученном из смеси порошков карбида тантала и иридия с добавкой кремния при 1600°C, присутствуют фазы TaC, TaIr₃ и IrSi. Так как глубина проникновения рентгеновского излучения для этой системы составляет приблизительно несколько микрон, то приведенный состав относится к приповерхностной зоне образца. Образование интерметаллической фазы TaIr₃ может происходить по реакции (1), а силицида иридия – по реакции (2):



На рис. 1 представлены СЭМ-снимки поверхности неокисленного образца. Из рис. 1а видно, что поверхность образца неоднородная, наблюдаются хорошо ограненные кристаллы, скрепленные непрерывной фазой. Размеры кристаллов достигают 10 мкм. Сопоставление данных СЭМ/ЭДС и РФА указывает на то, что эти кристаллы являются карбидом тантала TaC. Отметим, что для синтеза использован порошок карбида тантала с размером частиц 200–300 нм. Можно предположить, что в процессе приготовления компакта и его нагревании до 1600°C с последующим охлаждением происходит перекристаллизация фазы TaC из легкоплавкой эвтектики, образующейся в системе Ir–Si. Скопления кристаллов TaC имеют характерный для карбида тантала золотистый цвет, остальные области на поверхности образца имеют серый металлический блеск. В объеме компакта основной фазой является интерметаллид TaIr₃. Отличительной особенностью морфологии полученного образца является отсутствие открытых пор и прочное сцепление зерен между собой (рис. 1б).

Аналогичным образом были получены образцы из смеси HfC и иридия. Поверхность образца имеет серый металлический блеск. На его поверхности также можно выделить области с различной морфологией (рис. 2а). Крупные, хорошо ограненные монокристаллы HfC, достигающие в некоторых случаях 10 мкм, образуют компактные области, окруженные непрерывной светлой фа-

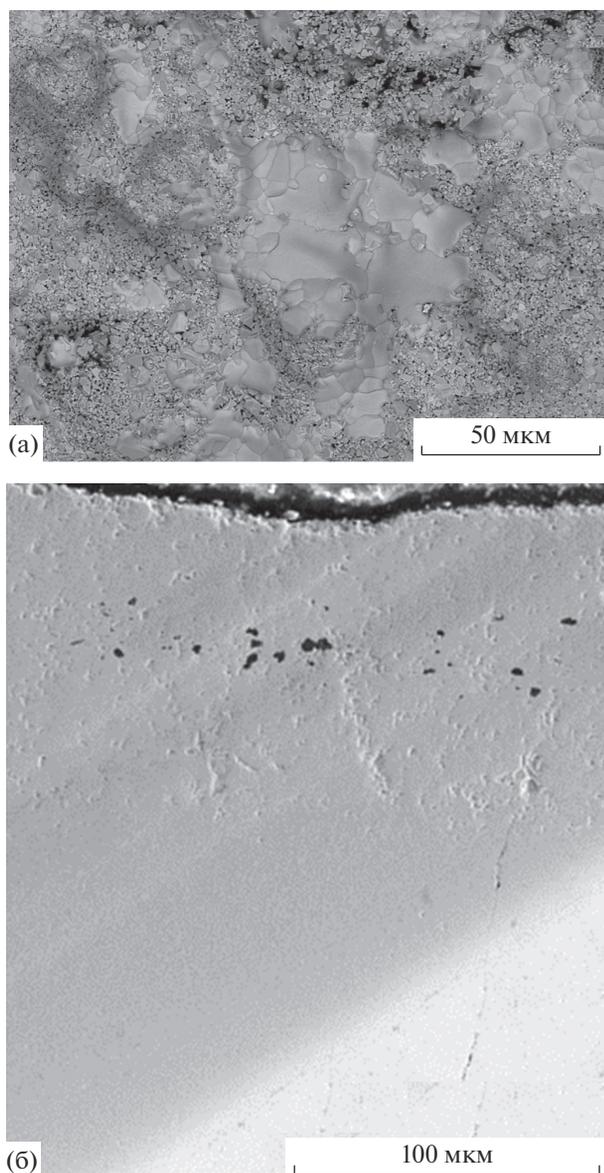


Рис. 1. Электронные микрофотографии материала, образующегося в системе Ta–C–Ir: а – обзорный снимок поверхности образца; б – морфология сечения.

зой (рис. 2б). СЭМ/ЭДС-анализ сечения образца в режиме обратнорассеянных электронов показал, что в образце присутствуют фазы, отличающиеся контрастом, а именно: интерметаллид HfIr_3 и силицид иридия. Можно полагать, что взаимодействие в системе Hf–C–Ir в присутствии небольшой добавки кремния происходит по реакциям, аналогичным (1), (2).

Таким образом, характерными особенностями микроструктуры, образующейся при взаимодействии порошков карбидов металлов с иридием (с небольшой добавкой кремния) при температуре

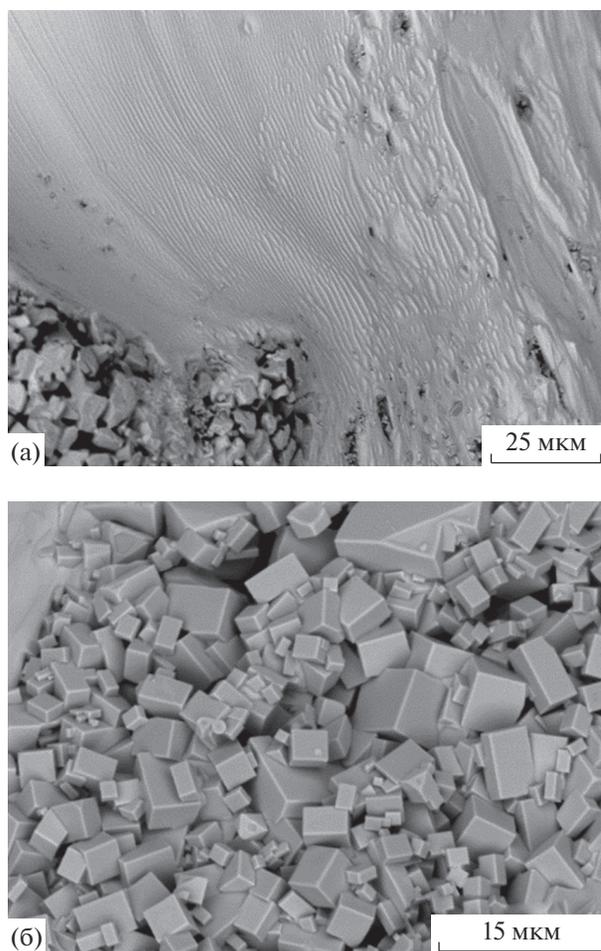


Рис. 2. Электронные микрофотографии материала, образующегося в системе Hf–C–Ir: а – поверхность образца; б – кристаллы карбида гафния.

1600°C, являются практически полное отсутствие пор по всему объему образца, хорошее сцепление зерен разных фаз между собой и перекристаллизация тугоплавких карбидов тантала или гафния с образованием достаточно крупных монокристаллов. Формирующаяся микроструктура является следствием образования промежуточной жидкой фазы, хорошо смачивающей поверхность как исходных порошков, так и продуктов их взаимодействия и способствующей спеканию всех компонентов.

Фазовый состав и морфология материалов после испытаний в скоростных потоках плазмы. Испытания обеих систем на воздухе в высокоскоростном потоке плазмы выявили различия в их поведении. Гафнийсодержащий образец, испытанный при температуре 2000°C в течение 1000 с, сохранил свою механическую целостность. Образец стал матовым. Потеря массы составила ~0.3 мас. %. Согласно данным РФА (рис. 3а), поверхностная

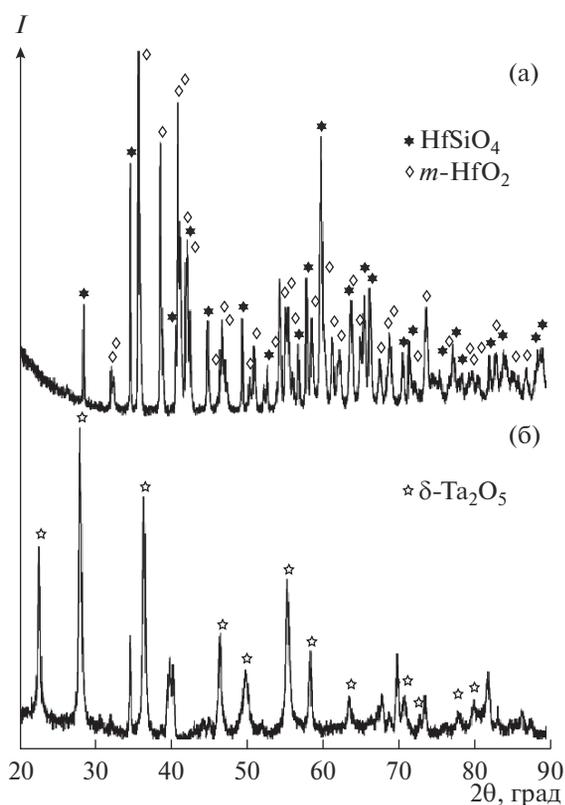
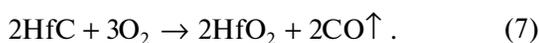
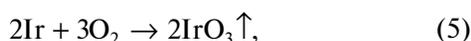
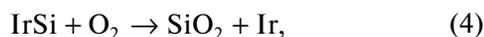
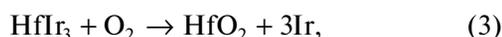


Рис. 3. Рентгенограммы образцов после окисления в потоке плазмы (температура поверхности 2000°C): а – гафнийсодержащий образец, б – танталсодержащий образец.

зона окисленного образца состоит из моноклинного диоксида гафния, силиката гафния и иридия, образование которых можно описать уравнениями (3)–(7):



Более полную картину о морфологии и составе окисленного образца можно получить из данных СЭМ/ЭДС-анализа сечения образца (рис. 4, 5). Из рис. 4 видно, что большая часть образца не подверглась окислению и состоит из зерен HfC, HfIr₃ и силицида иридия, очень прочно связанных друг с другом. Никакого образования пор,

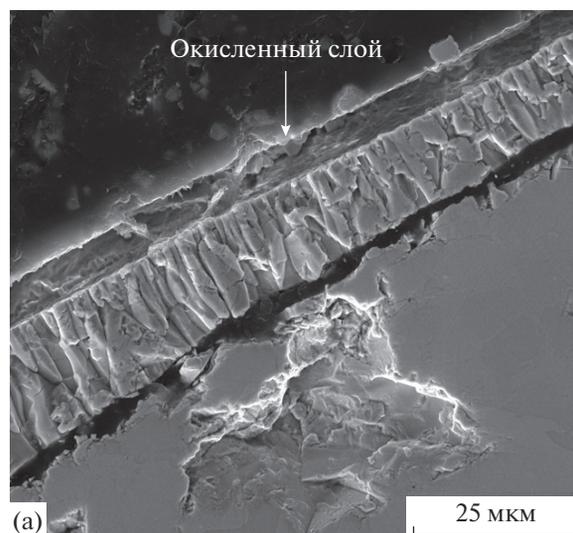
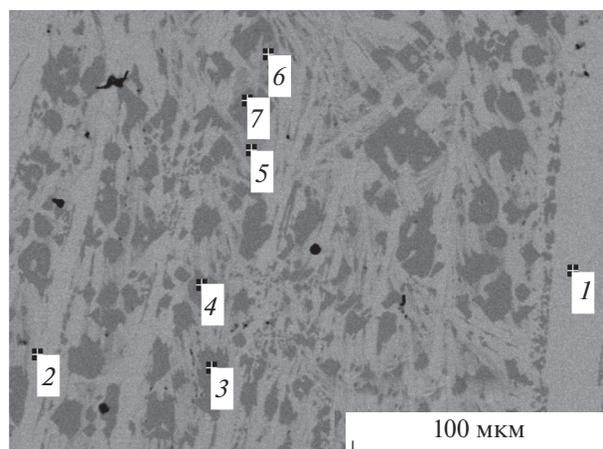


Рис. 4. Микроструктура сечения гафнийсодержащего образца после окисления в потоке плазмы: а – окисленный слой, б – СЭМ-снимок сечения образца в режиме обратнорассеянных электронов.

сквозных трещин по глубине образца или механических повреждений не наблюдается. Окисленный слой состоит из плотно спеченных вытянутых кристаллов диоксида гафния и силиката гафния, направленных перпендикулярно поверхности окисленного образца. При этом спеченные между собой кристаллы образуют слои, параллельные друг другу и поверхности образца. СЭМ-изображение показывает отсутствие стеклообра-



Спектр	С, ат. %		
	Hf	Ir	Si
1	28.0	72.0	0
2	26.7	73.3	0
3	0	49.9	50.1
4	0	49.8	50.2
5	5.3	94.7	0
6	10.7	89.3	0
7	0	49.7	50.3

Рис. 5. Микрофотография и элементный состав (по данным ЭДС-анализа) в областях сечения гафнийсодержащего образца после плазмохимического воздействия.

зующего слоя на поверхности образца. Диоксид кремния, образующийся по реакции (4), реагирует с диоксидом гафния с образованием кристаллического силиката гафния (реакция (6)), что подтверждается данными РФА (рис. 3а). В целом, ламинированный оксидный слой легко отслаивается от поверхности неокисленной части и поэтому не может служить надежным диффузионным барьером для кислорода. Работоспособность гафнийсодержащей системы в экстремальных условиях обусловлена, во-первых, беспористой микроструктурой; во-вторых, очень низкой скоростью окисления иридия даже при температуре 2000°C и выше; в-третьих, низким давлением паров образующегося твердого диоксида гафния.

Несмотря на то что система на основе тантала демонстрирует состав и микроструктуру, аналогичные тем, которые наблюдались для системы на основе гафния, ее поведение в ходе испытаний в потоке плазмы отличалось. По достижении на поверхности образца температуры 2000°C стало заметно образование вязкой жидкости, которая под воздействием плазменной струи стала смещаться на край образца. Можно полагать, что образование жидкости обусловлено плавлением Ta_2O_5 ($t_{пл} = 1877^\circ C$), являющегося продуктом окисления TaC и TaIr₃ [13]. Согласно данным РФА, центральная часть компакта после охлаждения представлена фазами гексагонального Ta_2O_5 , TaIr₃ и TaC (рис. 3б). По данным элементного анализа, кроме тантала и иридия, в верхнем слое присутствуют кремний и кислород. Таким образом, можно полагать, что окисленный слой

представлен оксидами тантала и стеклообразным диоксидом кремния. На периферии образца при охлаждении сформировались фазы триклинного и орторомбического Ta_2O_5 , что может быть связано с разной скоростью охлаждения горячей центральной части и более холодной периферийной части образца. Глубина образовавшегося кратера составила примерно 0.4 мм, а потеря массы ~0.7% для времени тестирования 160 с.

Как и гафнийсодержащий образец, танталсодержащий образец сохранил целостность, появления пор и трещин не отмечено (рис. 6). Анализ морфологии сечения образца после испытаний показал, что никаких существенных изменений не произошло, за исключением образования на поверхности тонкого стеклообразного слоя. Следует отметить, что при 2000°C Ta_2O_5 находится в жидком состоянии, однако давление его паров при этой температуре очень низкое, а скорость испарения составляет лишь 3.83×10^{-5} г/(см² с) [13]. Другой особенностью образующейся при окислении бинарной системы Ta_2O_5 – SiO_2 является ее несмешиваемость [14]. Присутствие Ta_2O_5 в стеклообразном слое повышает температуру ликвидуса и вязкость, что способствует замедлению диффузии кислорода через этот слой. Образование жидких при температуре испытания продуктов в системе Ta–C–Ir–Si, в целом, негативным образом сказывается на абляционной устойчивости образца, приводит к появлению в нем кратера и изменяет геометрию его поверхности.

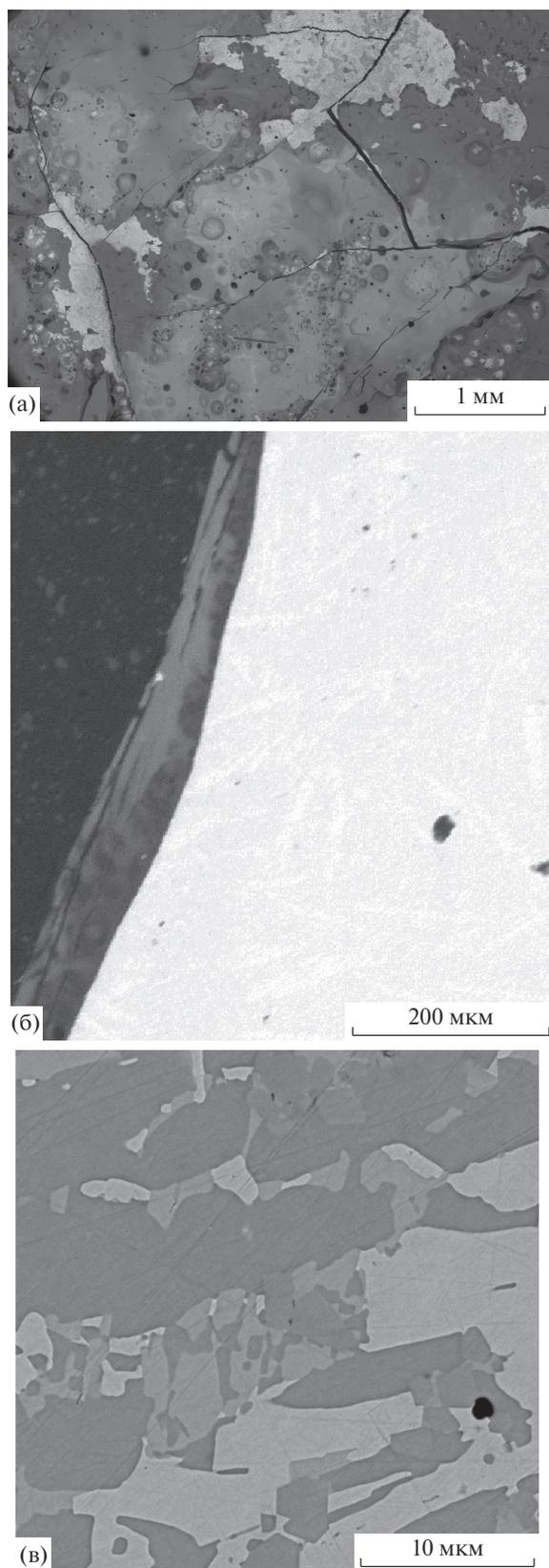


Рис. 6. СЭМ-снимки танталсодержащего образца после окисления в потоке плазмы: а – общий вид поверхности образца, б – окисленный слой, в – СЭМ-снимок сечения образца в режиме обратнорассеянных электронов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены тугоплавкие гафний- и танталсодержащие материалы путем взаимодействия карбидов тантала или гафния с иридием в присутствии небольшого количества кремния. Полученные материалы состоят из смеси фаз: интерметаллида Mg_3 , перекристаллизованного карбида и силицида иридия.

Исследовано поведение полученных материалов в условиях длительного воздействия скоростного потока плазмы при температуре 2000°C . Показано, что благодаря особой микроструктуре, отсутствию пор и низкой скорости окисления иридийсодержащих компонентов обе системы демонстрируют абляционную устойчивость, причем гафнийсодержащая система выдерживает более длительное воздействие.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят Н.В. Булину (ИХТТМ СО РАН) за съемку рентгенограмм образцов и С.А. Терехова (АО ЦНИИСМ) за помощь в проведении окислительных тестов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 18-19-00075.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ultra-high temperature ceramics: materials for extreme environment applications / Eds. Fahrenheit W.G. et al. Hoboken: Wiley, 2014. 441 p.
2. Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П., Гордеев А.Н., Симоненко Н.П., Колесников А.Ф., Папынов Е.К., Шичалин О.О., Авраменко В.А., Кузнецов Н.Т. Получение керамического материала состава HfB_2-SiC (10–20 об. %) и исследование его поведения под длительным воздействием потока диссоциированного воздуха // ЖНХ. 2014. Т. 59. № 12. С. 1611–1632.
3. Parthasarathy T.A., Rapp R.A., Opeka M., Cinibulk M.K. Modeling oxidation kinetics of SiC-containing refractory diborides // J. Am. Ceram. Soc. 2012. V. 95. P. 338–349.
4. Gild J., Zhang Y., Harrington T., Jiang S., Hu T., Quinn M.C., Mellor W.M., Zhou N., Vecchio K., Luo J. High-Entropy Metal Diborides: a New Class of High-Entropy Materials and a New Type of Ultrahigh Temperature Ceramics // Sci. Rep. 2016. V. 6. P. 37946.
5. Wangping W., Zhaofeng C., Han C., Liangbing W., Ying Z. Tungsten and Iridium Multilayered Structure by DGP as Ablation-Resistance Coatings for Graphite // Appl. Surf. Sci. 2011. V. 257. № 16. P. 7295–7304.
6. Двойные и тройные карбидные и нитридные системы переходных металлов: Справ. изд. / Под ред. Холлек Х.; пер. с нем. М.: Металлургия, 1988. 319 с.

7. Благородные металлы. Справ. изд. / Под ред. Савицкого Е.М. М.: Металлургия, 1984. 592 с.
8. *Yamabe-Mitarai Y., Murakami H.* Mechanical Properties at 2223 K and Oxidation Behavior of Ir Alloys // *Intermetallics*. 2014. V. 48. P. 86–92.
9. *Sha J.B., Yamabe-Mitarai Y.* Phase and Microstructural Evolution of Ir–Si Binary Alloys with fcc / Silicide Structure / *Intermetallics*. 2006. V. 14. № 6. P. 672–684.
10. *Lozanov V.V., Baklanova N.I., Bulina N.V., Titov A.T.* New Ablation-Resistant Material Candidate for Hypersonic Applications: Synthesis, Composition, and Oxidation Resistance of HfIr₃-Based Solid Solution / *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2018. V. 10. № 15. P. 13062–13072.
11. *Criscione J.M., Mercuri R.A., Schram E.P., Smith A.W., Volk H.F.* High Temperature Protective Coatings for Graphite, Part II: Technical Documentary Report ML-TDR-64-173. Air Force Materials Laboratory, 1964.
12. *Strife J.R., Smeggil J.G., Worrel W.L.* Reaction of Iridium with Metal Carbides in the Temperature Range of 1923 to 2400 K // *J. Am. Ceram. Soc.* 1990. V. 73. № 4. P. 838–845.
13. *Казенас Е.К., Цветков Ю.В.* Испарение оксидов. М.: Наука, 1997. 543 с.
14. *Reeve D.A., Bright N.F.H.* Phase Relations in the System CaO–Ta₂O₅–SiO₂ // *J. Am. Ceram. Soc.* 1969. V. 52. № 8. P. 405–409.