



Самораспространяющийся высокотемпературный синтез
Self-Propagating High-Temperature Synthesis



УДК 621.762

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-4-40-49>

Научная статья

Research article



Механизм синтеза ультратугоплавкого карбида Ta_4ZrC_5 в режиме теплового взрыва с предварительным механическим сплавлением металлов

С. Г. Вадченко[✉], А. С. Рогачев, М. И. Алымов

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН
Россия, 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8

✉ vadchenko@ism.ac.ru

Аннотация. Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в режиме теплового взрыва получен карбид Ta_4ZrC_5 . Изучен механизм его формирования, включающий процессы в ходе нагрева смесей прекурсоров до температуры воспламенения, протекающие в твердой фазе. Исследовано взаимодействие расплавленных биметаллических частиц состава Ta_4Zr с углеродом. Исходные смеси порошков готовили в две стадии. На первой – методом высокоэнергетической механической обработки (ВЭМО) в активаторе АГО-2 в атмосфере аргона происходило механическое сплавление (МС) смеси тантала с цирконием и формировались биметаллические частицы состава Ta_4Zr , представляющие собой твердый раствор циркония в тантале. При их нагреве происходило упорядочение твердого раствора и наблюдалось небольшое тепловыделение, зависящее от времени МС. На второй стадии полученный порошок Ta_4Zr смешивали с сажей и нагревали до температуры теплового взрыва (900–1250 °С), в результате которого образовывалось соединение Ta_4ZrC_5 . Впервые для исследования механизма высокотемпературного взаимодействия биметаллических частиц Ta_4Zr с углеродом их нанесли на подложку из графита и нагревали в вакууме при остаточном давлении 10^{-3} Па и температуре подложки до 3000 °С. В зависимости от размера частиц наблюдались два режима взаимодействия расплавленных частиц Ta_4Zr с подложкой из графита. Частицы размером менее 10 мкм из-за сил поверхностного натяжения при плавлении не растекались по подложке, а, растворяя в себе углерод, в нее погружались. Частицы большего размера растекались по подложке, причем расплав обеднялся цирконием, который более активно взаимодействовал с углеродом.

Ключевые слова: тугоплавкие соединения, высокоэнергетическая механическая обработка (ВЭМО), механическое сплавление (МС), карбиды

Для цитирования: Вадченко С.Г., Рогачев А.С., Алымов М.И. Механизм синтеза ультратугоплавкого карбида Ta_4ZrC_5 в режиме теплового взрыва с предварительным механическим сплавлением металлов. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2025;19(4):40–49. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-4-40-49>

Mechanism of synthesis of ultra-high temperature Ta_4ZrC_5 carbide by thermal explosion with preliminary mechanical alloying of metals

S. G. Vadchenko[✉], A. S. Rogachev, M. I. Alymov

Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences
8 Akademian Osip'yan Str., Chernogolovka, Moscow region 142432, Russia

✉ vadchenko@ism.ac.ru

Abstract. Tantalum–zirconium carbide Ta_4ZrC_5 was synthesized by the method of self-propagating high-temperature synthesis (SHS) in the thermal explosion mode. The mechanism of its formation was investigated, including processes occurring during the heating

of precursor mixtures to the ignition temperature, which proceed in the solid phase. The interaction of molten bimetallic Ta₄Zr particles with carbon was also studied. The initial powder mixtures were prepared in two stages. In the first stage, high-energy ball milling (HEBM) in an AGO-2 mill under an argon atmosphere was employed to carry out mechanical alloying (MA) of tantalum with zirconium, resulting in the formation of bimetallic Ta₄Zr particles representing a solid solution of zirconium in tantalum. Upon heating, ordering of the solid solution occurred, accompanied by a small exothermic effect depending on the MA duration. In the second stage, the obtained Ta₄Zr powder was mixed with carbon black and heated to the thermal explosion temperature (900–1250 °C), leading to the formation of Ta₄ZrC₅. For the first time, to study the mechanism of high-temperature interaction of Ta₄Zr bimetallic particles with carbon, the particles were deposited onto a graphite substrate and heated in vacuum at a residual pressure of 10⁻³ Pa, with the substrate temperature reaching up to 3000 °C. Depending on particle size, two modes of interaction of molten Ta₄Zr particles with the graphite substrate were observed. Particles smaller than 10 μm, due to surface tension forces, did not spread on the substrate upon melting; instead, they absorbed carbon and sank into it. Larger particles spread over the substrate, with the melt being depleted in zirconium, which more actively interacted with carbon.

Keywords: refractory compounds, high-energy ball milling (HEBM), mechanical alloying (MA), carbides

For citation: Vadchenko S.G., Rogachev A.S., Alymov M.I. Mechanism of synthesis of ultra-high temperature Ta₄ZrC₅ carbide by thermal explosion with preliminary mechanical alloying of metals. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2025;19(4):40–49. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-4-40-49>

Введение

Двойные карбиды системы Ta–Zr–C являются перспективной основой для создания ультратугоплавких керамических материалов [1–8]. Несмотря на интенсивные исследования этой системы, имеющиеся литературные данные остаются противоречивыми, при этом основной вопрос касается возможности формирования однофазного карбида Ta_{1-x}Zr_xC. Расчет фазовой диаграммы бинарной системы Ta–Zr показал, что при температуре ниже 800 °C эти два металла практически не смешиваются [6]. В этой температурной области образуется смесь двух твердых растворов на основе α-циркония с ГПУ-структурой и на основе тантала с ОЦК-структурой. Растворимость тантала в цирконии не превышает 2 ат. %, а циркония в тантале – менее 9 ат. %. Непрерывный ряд твердых растворов с ОЦК-структурой образуется лишь вблизи температуры 1700 °C [6].

Термодинамическое исследование системы Ta–Zr–C с помощью метода CALPHAD привело к парадоксальному выводу, что в диапазоне температур от 200 до 3600 °C в данной системе отсутствуют тройные фазы [7]. Этому выводу противоречат результаты, полученные с использованием пакета CASTEP (*Cambridge Serial Total Energy Package*), которые показывают стабильность карбида Ta_{1-x}Zr_xC и его структурное сходство с ультратугоплавким карбидом Ta₄HfC₅, представленные авторами [8]. Стабильность фазы Ta_{1-x}Zr_xC была также доказана теоретическими расчетами, основанными на первых принципах, и подтверждена экспериментально в работе [9]. При этом двойные карбиды со значениями $x = 0,9, 0,8, 0,6$ и $0,3$, полученные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) из предварительно механически активированных смесей Ta–Zr–C и консолидированные путем горячего прессования, не проявили признаков распада на простые карбиды после отжига при 800 °C

в течение 40 ч. Предварительное механическое активирование способствует получению более однородной реакционной смеси, позволяющей синтезировать двойной карбид в режиме СВС [10–12]. Наряду с горячим прессованием весьма перспективным методом консолидации сложных ультратугоплавких карбидов является реакционное электроискровое плазменное спекание, при котором синтез и уплотнение материала происходят одновременно [13–18]. Образцы ультратугоплавкого карбида Ta_{1-x}Zr_xC были также получены с помощью оригинальной технологии электротеплового взрыва [19].

В работах по синтезу карбида Ta_{1-x}Zr_xC методом СВС основное внимание было сосредоточено непосредственно на изучении параметров процессов воспламенения и горения. Особенности протекания реакции на стадии прогрева смесей до температуры воспламенения и механизм взаимодействия расплава металлов с углеродом практически не изучены.

Задача данной работы состояла в экспериментальном исследовании макрокинетических характеристик механического сплавления, теплового взрыва и процессов при нагреве получаемых биметаллических частиц состава Ta₄Zr, а также высокотемпературного взаимодействия в системе Ta–Zr–C, приводящих к формированию карбида Ta_{1-x}Zr_xC.

Материалы и методика эксперимента

В работе использовали порошки, промышленно выпускаемые в РФ:

- тантал марки ТаП-1 (ТУ 1870-258-00196109-01), чистота 99,9 мас. %, размер частиц $d = 40 \div 63$ мкм;
- цирконий марки ЦЦРК (ТУ 48-4-234-84), чистота 99,6 мас. %, $d = 40 \div 63$ мкм;
- сажа марки П804Т, $d < 2,2$ мкм.

Высокоэнергетическую механическую обработку (ВЭМО) смесей порошков тантала с цирконием в молярном соотношении 4Ta:Zr проводили в плане-

тарной шаровой мельнице АГО-2 в атмосфере аргона, частота вращения стальных барабанов составляла 2220 об/мин, масса смесей порошков – 10 г, стальных шаров – 200 г, время обработки – от 2 до 30 мин. После обработки порошков и извлечения барабанов из активатора их поверхность разогревалась до температуры более 100 °С, поэтому их открывали через несколько часов после охлаждения до комнатной температуры.

В результате ВЭМО формировался порошок сплава Ta_4Zr , значительная часть которого (до 50 мас. %) налипала на шарики и барабан. Для измельчения и более полного извлечения порошка сплава в барабаны добавляли 30 мл гексана и проводили дополнительную ВЭМО в течение 3 мин. После осушки к полученному порошку сплава Ta_4Zr добавляли сажу в расчете на получение соединения Ta_4ZrC_5 и смешивали их в планетарной шаровой мельнице АГО-2 в течение 3–5 мин.

Исследование процессов, происходящих при нагреве сплава Ta_4Zr и тепловом взрыве в смесях $Ta_4Zr + 5C$ и $4Ta + Zr + 5C$, проводили в устройстве, описанном в работе [20]. Из порошковых смесей прессовали цилиндрические образцы диаметром 3 мм, высотой до 1,5 мм и укладывали в тигель из нитрида бора на термопару ВР 5/20, прокатанную до толщины 30 мкм. Тигель лежал на графитовой ленте, нагреваемой электрическим током. Нагрев образцов осуществляли в режиме постоянной электрической мощности, выделяемой на графитовой

ленте, в аргоне при атмосферном давлении. Для регулирования скорости и максимальной температуры нагрева изменяли величину электрической мощности. После воспламенения таблетки нагрев ленты прекращали. Точность измерения температуры, определенная по реперным точкам плавления Zn, Al, Cu, составляла ± 10 °С.

Плавление и реакцию порошков сплавов Ta_4Zr с углеродом исследовали в вакуумном poste ВУП-5 при давлении $1,3 \cdot 10^{-3}$ Па. Порошки насыпали на подложку размером $25 \times 5 \times 1$ мм из мелкопористого графита ГМП или стеклогуглерода СУ 2500, которую нагревали прямым пропусканием электрического тока мощностью 1–4 кВт [21]. Подложка имела форму галтели, что позволяло в ее узкой части достигать температуру выше 3000 °С. Перед реакцией подложку прогревали в вакууме до $t \sim 3000$ °С для дегазации. После охлаждения на ее поверхности помещали биметаллические порошки.

Результаты и их обсуждение

Механическое сплавление

При ВЭМО смеси порошков $4Ta + Zr$ в результате взаимного трения, прокатки и ударов происходит механическое сплавление (МС) частиц тантала и циркония. Налипание смеси частиц на мелющие шары позволяет наблюдать процесс формирования сплава на их срезах (рис. 1, а). Вначале на шарах образуются

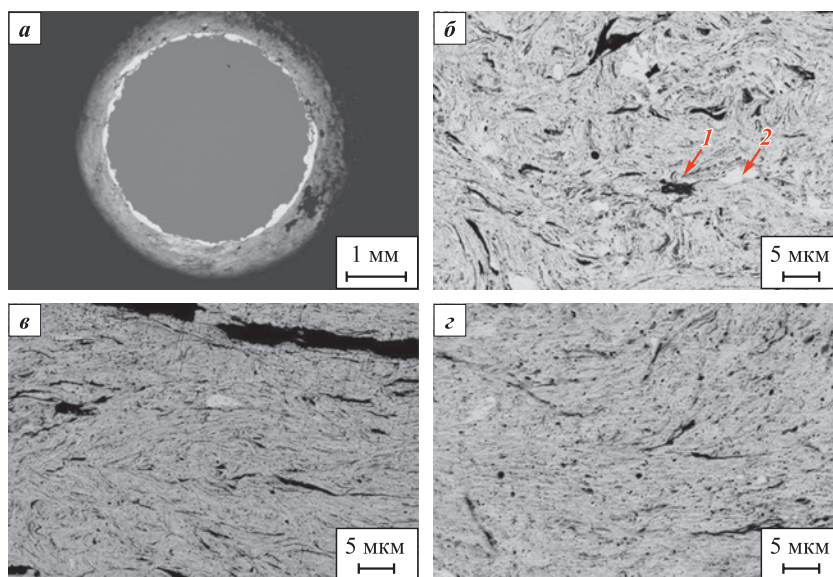


Рис. 1. Сечение шара после МС смеси $4Ta + Zr$ (а) и фрагменты сечения слоя смеси после ВЭМО в течение 2 (б), 3 (в) и 5 мин (г)

1 – пора, 2 – частица тантала. Светлые слои содержат более высокую концентрацию тантала

Fig. 1. Cross-section of a ball after MA of the $4Ta + Zr$ mixture (a) and fragments of the cross-section of the coating layer after HEBM for 2 (б), 3 (в) and 5 min (г)

1 – pore, 2 – tantalum particle. The light regions correspond to a higher tantalum concentration

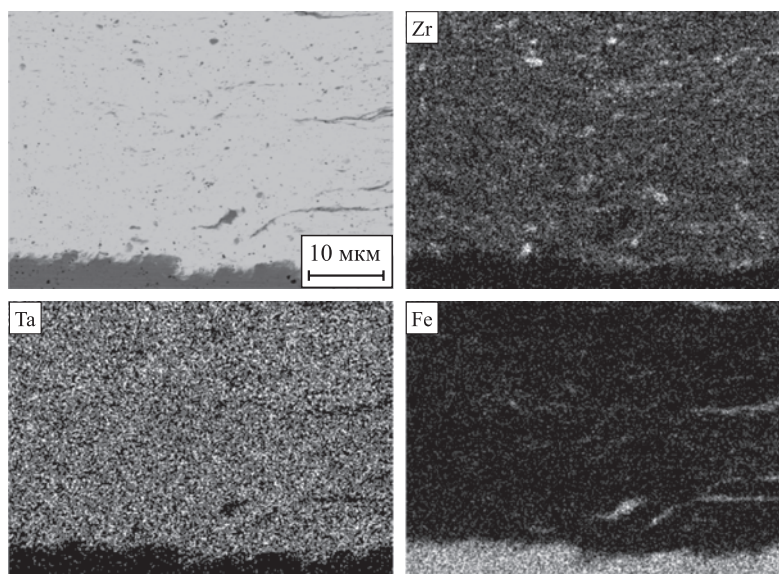


Рис. 2. Карты распределения элементов после МС смеси 4Ta + Zr в течение 10 мин

Fig. 2. Elemental distribution maps after MA of the 4Ta + Zr mixture for 10 min

биметаллические слои, которые при многократных циклах их деформации, отрыва и разрушения образуют частицы с такой же структурой, как на рис. 1, б–г. При увеличении времени обработки покрытие и образующиеся при его разрушении частицы сплава становятся более однородными (рис. 2). На картах распределения элементов по сечению частиц видно, что при ВЭМО крупные частицы циркония и отколовшиеся от шаров стальные частицы не успевают полностью разрушиться в течение 10 мин. Намол железа из стальных мелющих шаров и барабана является негативной характеристикой ВЭМО и загрязняет продукт. Особенно интенсивно процессы разрушения частиц и их загрязнения железом происходят при ВЭМО в гексане в результате расклинивающего действия жидкости (эффект Ребиндера).

При времени механического сплавления до 5 мин полная гомогенизация сплава не достигалась, поэтому его увеличивали до 10–30 мин, но и в этом случае распределение элементов было недостаточно равномерным (см. рис. 2). Дальнейшее увеличение длительности обработки приводило к сильному загрязнению сплава Ta_4Zr железом, поэтому время МС ограничивали 30 мин.

Результаты рентгенофазового анализа биметаллических порошков

На рис. 3 показаны дифрактограммы порошков на разных стадиях механического сплавления. Используемый порошок циркония содержит некоторое количество гидроксида циркония, обусловленное гидридно-кальциевым способом его получения. При

МС он разлагается с выделением водорода, и его дифракционные пики, а также пики циркония исчезают уже после 3 мин МС. Это может быть связано как с измельчением кристаллитов циркония, так и с его растворением в тантале.

Как показано на рис. 2, полного растворения циркония не происходит даже после 10 мин обработки, к тому же растворимости Zr и Ta друг в друге весьма

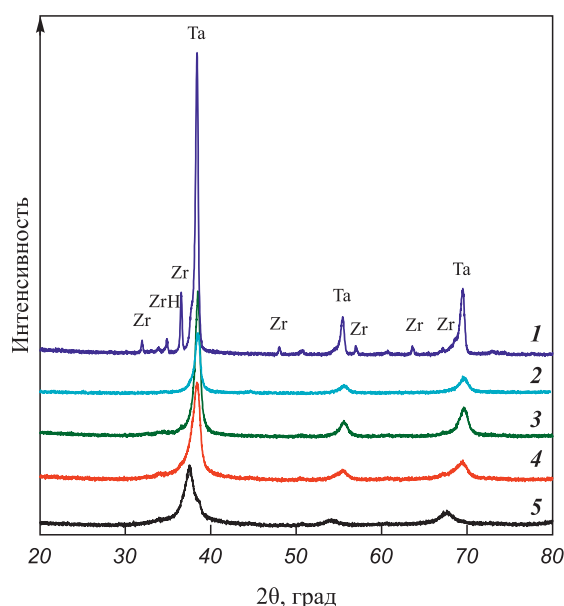


Рис. 3. Дифрактограммы порошков после различной длительности МС

τ_{MC} , мин: 0 (1), 3 (2), 10 (3), 20 (4) и 30 (5)

Fig. 3. XRD patterns of powders after different durations of MA
 τ_{MA} , min: 0 (1), 3 (2), 10 (3), 20 (4) and 30 (5)

ограниченны [6]. Поэтому наиболее вероятной причиной исчезновения пиков является интенсивная пластическая деформация циркония, приводящая к измельчению кристаллитов (областей когерентного рассеяния) и размытию дифракционных пиков. После 30 мин МС на дифрактограмме видны 3 сильно уширенных пика, характерных для ОЦК-структуры. Несимметричная форма наиболее интенсивного пика позволяет предположить существование двух фаз с близкими межплоскостными расстояниями. Такая дифракционная картина может указывать на сосуществование двух твердых растворов с ОЦК-структурой на основе Та.

Нагрев биметаллических порошков и воспламенение их смесей с сажей

На рис. 4 показаны термограммы первичного и повторного нагревов образцов из исходных смесей $4Ta + Zr$ (кр. 1a и 1b), биметаллических частиц Ta_4Zr , полученных при МС в течение 10 и 30 мин (кр. 2a, 2b и 3a, 3b соответственно), и смеси $Ta_4Zr + 5C$ (кр. 4a, 4b). Перегибы на термограммах в области температур от 700 до 900 °С (кр. 3) связаны с фазовым $\alpha \rightarrow \beta$ -переходом в цирконии. Тантал понижает его температуру с 863 до 800–875 °С [22; 23]. Согласно диаграмме фазового состояния системы $Zr-Fe$ растворение в тантале более 4 ат. % железа также приводит к понижению температуры $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода в цирконии до 785 °С [22]. Увеличение времени МС до 30 мин

приводит к более явному проявлению фазового перехода при нагреве порошков. Выше температуры фазового перехода наблюдается экзотермический эффект. Тепловыделение пропорционально площади под кривой Δt , представляющей разность температур при первичном и повторном нагревах смесей (кр. 1c–4c). Экзотермический эффект возрастает с увеличением длительности МС и обусловлен, по-видимому, взаимодействием сплава Ta_4Zr с намототым железом. При воспламенении и горении эта реакция вносит небольшой вклад в тепловыделение. Так, например, энтальпия образования Zr_3Fe ($\Delta H(298,15) = -13,51$ кДж/моль) [6] на порядок меньше таковой в случае карбидов ZrC ($\Delta H(298,15) = -207,1$ кДж/моль) и TaC ($\Delta H(298,15) = -141,8$ кДж/моль) [24]. Это подтверждают приведенные для сравнения кривые нагрева смеси $Ta_4Zr + 5C$ (см. рис. 4, кр. 4a, 4b, 4c).

На рис. 5 представлены результаты исследования влияния нагрева и теплового взрыва на фазовый состав порошков. Кривые 1, 2 соответствуют твердому раствору с ОЦК-структурой, а кривая 3 – соединению Ta_4ZrC_5 с ГЦК-структурой. В процессе нагрева образцов из смеси $Ta_4Zr + 5C$ до температуры воспламенения происходит упорядочение структуры сплава. Это видно по уменьшению ширины рефлексов и их сдвигу на дифрактограмме биметаллических частиц Ta_4Zr после их кратковременного нагрева в аргоне (см. кр. 2 на рис. 5). При их реакции с углеродом формируется сплав, близкий по составу к Ta_4ZrC_5 , но

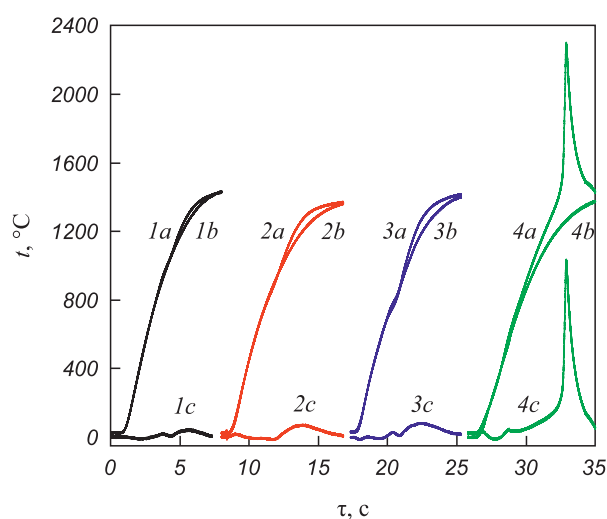


Рис. 4. Термограммы нагрева исходной смеси $4Ta + Zr$ (1a), биметаллических частиц Ta_4Zr после 10 мин МС (2a) и 30 мин МС (3a), а также смеси $Ta_4Zr + 5C$ (4a) 1b–4b – повторный нагрев; 1c–4c – разность температур (Δt)

Fig. 4. Thermograms of heating of the initial $4Ta + Zr$ mixture (1a), Ta_4Zr bimetallic particles after 10 min of MA (2a) and 30 min of MA (3a), and the $Ta_4Zr + 5C$ mixture (4a) 1b–4b – repeated heating; 1c–4c – temperature difference (Δt)

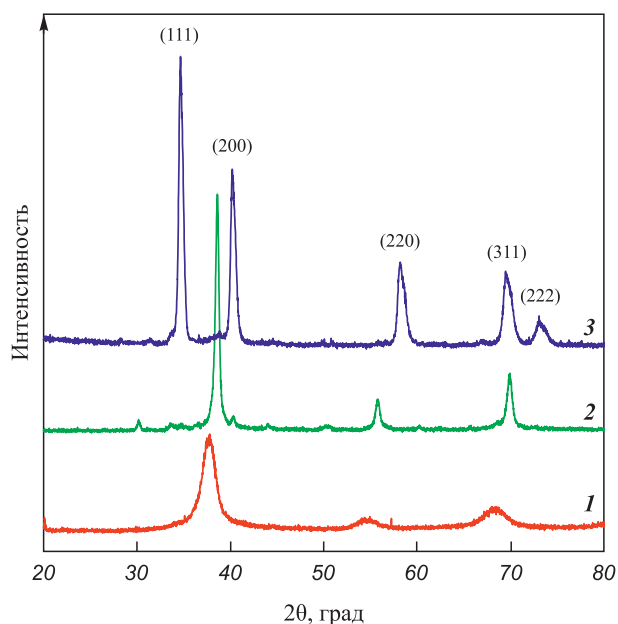


Рис. 5. Дифрактограммы биметаллического порошка после 30 мин МС (1), нагрева до 1400 °С в течение 10 с (2) и продуктов теплового взрыва (3)

Fig. 5. XRD patterns of bimetallic powder after 30 min of MA (1), heating to 1400 °C for 10 s (2), and thermal explosion products (3)

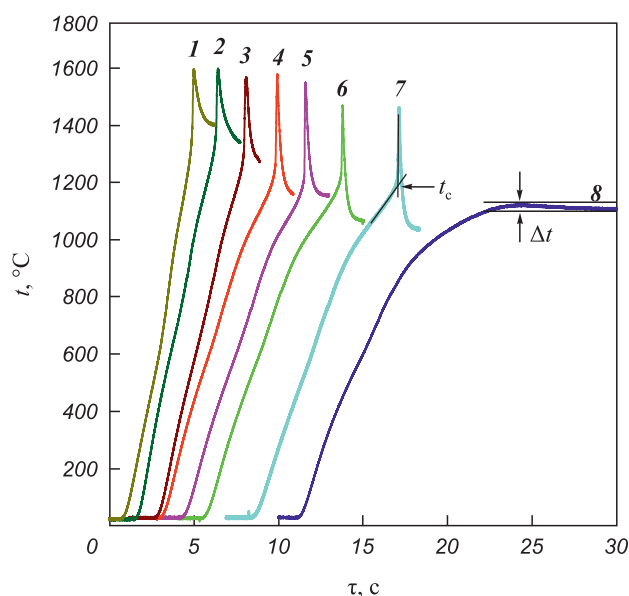


Рис. 6. Термограммы воспламенения образцов из смеси $Ta_4Zr + 5C$ при изменении средней начальной скорости нагрева
 v , °C/s: 277 (1), 275 (2), 260 (3), 205 (4), 195 (5), 190 (6), 185 (7), 180 (8)

Fig. 6. Thermograms of ignition of $Ta_4Zr + 5C$ mixtures at different average initial heating rates
 v , °C/s: 277 (1), 275 (2), 260 (3), 205 (4), 195 (5), 190 (6), 185 (7), 180 (8)

в некоторых экспериментах на уровне фона на дифрактограммах наблюдались следы Ta и его карбида Ta_2C . Это связано с неполной гомогенизацией сплава Ta_4Zr при длительности ВЭМО менее 60 мин.

На рис. 6 показаны термограммы нагрева смесей биметаллических частиц Ta_4Zr ($\tau_{MC} = 5$ мин) с сажей при различных скоростях нагрева (v). При температурах до 1100 °C наблюдается разогрев, не приводящий к воспламенению (рис. 6, кр. 8). Критической температурой воспламенения (t_c) соответствует точка пересечения касательных к участкам нагрева образца и резкого роста температуры. Критическая температура воспламенения зависит от длительности МС и времени смешения биметаллических порошков с сажей и может изменяться в пределах 900–1250 °C. При увеличении скорости нагрева величина t_c растет (рис. 7).

Как показывают эксперименты, температура воспламенения смеси значительно ниже температур плавления циркония (1852 °C) и сплава Ta_4Zr (1855–2600 °C) в зависимости от степени гомогенности [14]. Расчеты для тройной системы, проведенные в работе [7], также показали, что жидкая фаза появляется только при температурах выше 1800 °C. Разогрев смесей порошков $Ta_4Zr + 5C$, наблюдающийся при 900–1100 °C, и их воспламенение показывают, что реакция начинается в твердой фазе. Расчетные адиабатические температуры горения по

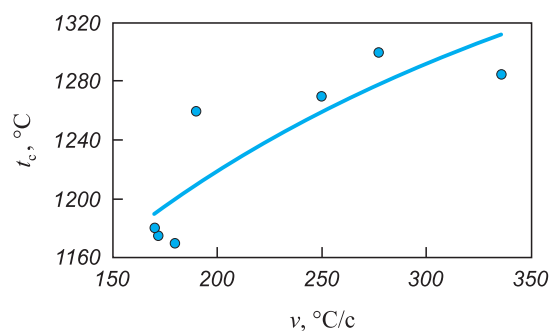


Рис. 7. Зависимость критической температуры воспламенения смесей $Ta_4Zr + 5C$ от скорости нагрева образцов

Fig. 7. Dependence of the critical ignition temperature of $Ta_4Zr + 5C$ mixtures on the heating rate

программе Thermo [25] в ходе протекания реакции $4Ta + Zr + 5C = 4TaC + ZrC$ при начальных температурах 25 и 900 °C составляют 2640 и 3180 °C соответственно. Таким образом, при тепловом взрыве и в волне горения достигается температура плавления биметаллических частиц, и реакция происходит при переносе реагентов через жидкую фазу.

Рентгеноструктурный анализ продуктов теплового взрыва показывает образование однофазного двойного карбида с гранецентрированной кубической структурой (кр. 3 на рис. 5).

Высокотемпературное взаимодействие расплава Ta_4Zr с углеродом

Изучение механизма высокотемпературных процессов затруднено из-за высокой скорости процессов, протекающих в волне горения. Для исследования взаимодействия расплава Ta_4Zr с углеродом были проведены модельные эксперименты. Для этого на подложку из графита или стеклоуглерода помещали частицы Ta_4Zr и Ta, нагревали до температуры плавления тантала и выдерживали в течение 10–30 с. Плавление тантала марки ТВЧ (температура плавления 2996 °C) служило реперной точкой для оценки температуры подложки. Отметим, что, по данным ЭДА, имеющиеся в исходных частицах примеси железа после нагрева отсутствовали, что объясняется его испарением.

Характер взаимодействия частиц с подложкой зависит от их размера. Мелкие ($d < 10$ мкм) частицы под действием сил поверхностного натяжения не растекаются, а, растворяя в себе углерод, погружаются в подложку (рис. 8). Это связано с соотношением времени растекания частицы (τ_s) и длительности ее науглероживания (τ_d). Для мелких частиц $\tau_s > \tau_d$, для крупных — $\tau_s < \tau_d$. Критическое время растекания определяется соотношением $\tau_s \sim R^2/D$,

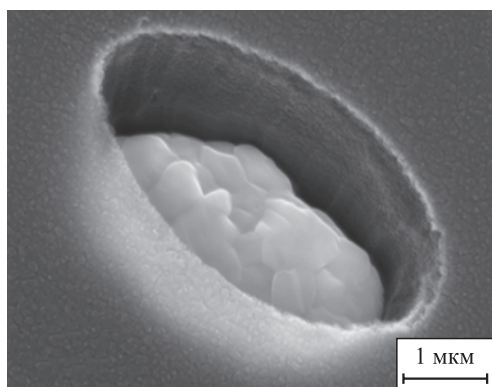


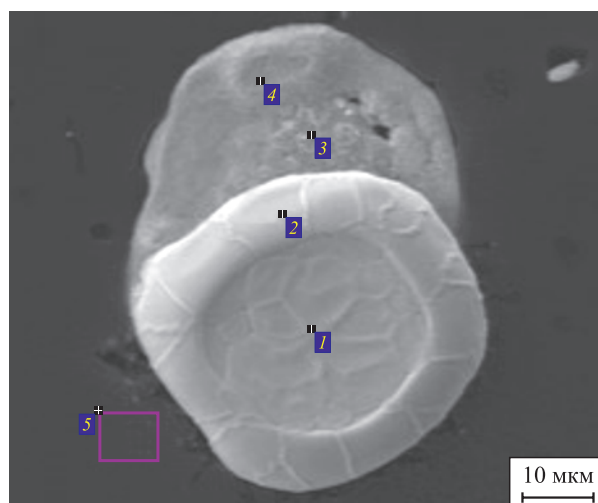
Рис. 8. Фотография частицы Ta_4Zr , погружившейся при расплавлении в подложку из стеклоглерода

Fig. 8. Photograph of a Ta_4Zr particle that penetrated into a glassy carbon substrate upon melting

где R – радиус частицы, D – коэффициент диффузии углерода в расплаве [26].

Плавление частиц начинается в области их касания с горячей подложкой. Поэтому при плавлении и растекании частиц размером более 10 мкм реакция начинается в центре пятна с образованием кольцевой структуры, имеющей форму кратера (рис. 9).

Образующаяся капля, как правило, движется по поверхности подложки, оставляя на ней след. Характерными особенностями формирующихся в последнем случае структур являются пониженная концентрация циркония на поверхности растекшейся капли и его повышенная концентрация в отпечатке. Образование такой структуры связано, по-видимому, с более высокой диффузионной подвижностью атомов



Спектр	Содержание, ат. %			
	C	Zr	Ta	Σ
1	9,6	3,3	87,1	100,0
2	35,7	1,7	62,6	100,0
3	15,6	16,6	67,8	100,0
4	11,3	10,4	78,3	100,0
5	98,1	1,2	0,7	100,0

Рис. 9. Фотография расплавленной частицы Ta_4Zr и результаты ее элементного анализа

Fig. 9. Photograph of a molten Ta_4Zr particle and results of its elemental analysis

циркония в расплаве и его сродством по отношению к углероду. В некоторых случаях практически весь цирконий диффундирует в подложку (рис. 10), при этом структуры областей с концентрацией циркония, близкой к исходной, и обедненных цирконием, существ-

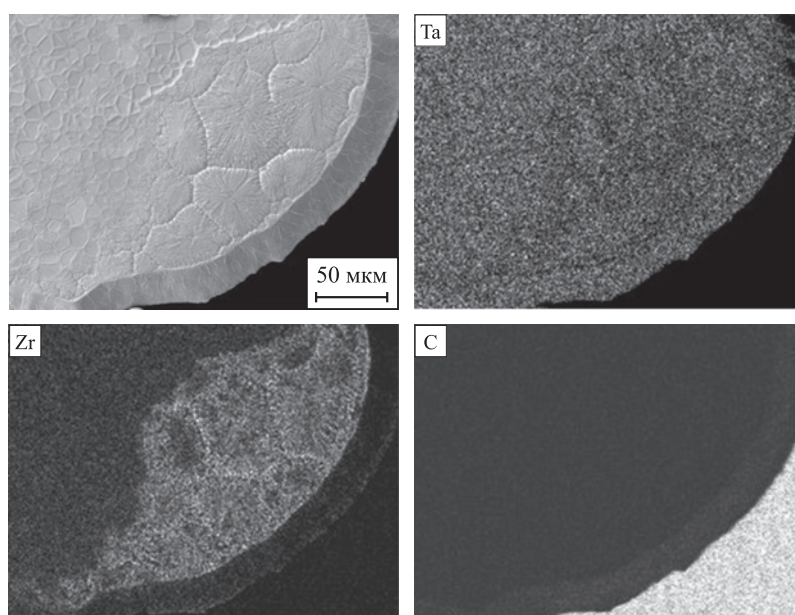


Рис. 10. Карты распределения элементов в расплавленной частице

Fig. 10. Elemental distribution map of a molten particle

венно отличаются. Обращают на себя внимание также края кратера с высоким содержанием углерода.

Выводы

Проведено экспериментальное исследование формирования ультратугоплавкого карбида Ta_4ZrC_5 методом механического сплавления в планетарной мельнице с последующим синтезом в режиме теплового взрыва. Проведены эксперименты, моделирующие процессы, протекающие при воспламенении и горении в зоне высокой температуры. Полученные данные о формировании биметаллических частиц, воспламенении их смесей с сажей и высокотемпературном взаимодействии с углеродом позволяют расширить понимание механизма синтеза ультратугоплавких карбидов и керамических материалов на их основе для применения в условиях высоких температур и сделать следующие выводы.

1. Высокоэнергетическая обработка смесей порошков $4Ta + Zr$ в планетарной мельнице позволяет получить твердые растворы с ОЦК-структурой в качестве исходных реагентов для последующего синтеза. Полученный после механического сплавления порошок состоит из биметаллических частиц с характерной слоистой («композиционной») структурой.

2. Смесей биметаллических порошков с углеродом (сажей) при нагреве в атмосфере аргона самовоспламеняются при температурах 900–1250 °C, зависящих от условий нагрева. Так как они ниже точки плавления биметаллических частиц, инициатором самоподдерживающейся реакции служит твердофазное взаимодействие.

3. В результате выделения тепла от экзотермической реакции биметаллов с углеродом температура резко возрастает и превышает температуру плавления металлов. Образование конечного продукта происходит в результате взаимодействия металлического расплава с углеродом.

4. Продуктом синтеза в режиме теплового взрыва является ультратугоплавкий карбид Ta_4ZrC_5 .

5. Модельные высокотемпературные эксперименты, проведенные в системе «расплавленные биметаллические частицы Ta_4Zr – углерод», показали, что в зависимости от размера частиц Ta_4Zr наблюдаются два механизма взаимодействия: крупные частицы растекаются по поверхности углеродной подложки с преимущественной диффузией циркония в подложку, а в мелкие частицы преимущественно диффундирует углерод.

Список литературы / References

1. Andrievskii R.A., Strel'nikova N.S., Poltoratskii N.I., Kharkhardin E.D., Smirnov V.S. Melting point in systems

$ZrC-HfC$, $TaC-ZrC$, $TaC-HfC$. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 1967;(6):65–67.

<https://doi.org/10.1007/BF00773385>

2. Гусев А.И. Диаграммы состояния псевдобинарных карбидных систем $TiC-NbC$, $TiC-TaC$, $ZrC-NbC$, $ZrC-TaC$ и $HfC-TaC$. *Журнал физической химии*. 1985; 59(3):579–584.

Gusev A.I. Phase diagrams of the pseudo-binary $TiC-NbC$, $TiC-TaC$, $ZrC-NbC$, $ZrC-TaC$, and $HfC-TaC$ carbide systems. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 1985;59:336–340.

3. Fan Z., Zhilin T., Bin L. Research progress on carbide ultra-high temperature ceramic anti-ablation coatings for thermal protection system. *Journal of Inorganic Materials*. 2025; 40(1):1–16.

<https://doi.org/10.15541/jim20240317>

4. Farhadizadeh A., Ghomi H. Mechanical, structural, and thermodynamic properties of $TaC-ZrC$ ultra-high temperature ceramics using first principle methods. *Materials Research Express*. 2020;7(3):1-10.

<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab79d2>

5. Wang Y., Wen B., Jiao X., Li Y., Chen L., Wang Y., Dai F.-Z.. The highest melting point material: Searched by Bayesian global optimization with deep potential molecular dynamics. *Journal of Advanced Ceramics*. 2023;12(4):803–814.

<https://doi.org/10.26599/JAC.2023.9220721>

6. Guillermet A.F. Phase diagram and thermochemical properties of the $Zr-Ta$ system. An assessment based on Gibbs energy modeling. *Journal of Alloys and Compounds*. 1995;226(1–2):174–184.

[https://doi.org/10.1016/0925-8388\(95\)01582-5](https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)01582-5)

7. Zhou P., Peng Y., Du Y., Wang S., Wen G., Xie W., Chang K. A thermodynamic description of the $C-Ta-Zr$ system. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2013;41:408–415.

<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2013.05.015>

8. Zhang S., Liu S., Yan D., Yu Q., Ren H., Yu B., Li D. Structural stability, hardness, fracture toughness and melting points of $Ta_{1-x}Hf_xC$ and $Ta_{1-x}Zr_xC$ ceramics from first-principles. *Research Square*. 25 March 2020, PREPRINT.

<https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-19083/v1>

9. Vorotilo S., Sidnov K., Mosyagin I. Yu., Khvan A.V., Levashov E.A., Patsera E.I., Abrikosov I.A. *Ab-initio* modeling and experimental investigation of properties of ultra-high temperature solid solutions $Ta_xZr_{1-x}C$. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019;778:480–486.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.219>

10. Курбаткина В.В., Пацера Е.И., Левашов Е.А., Воротыло С.А., Тимофеев А.Н. Влияние схемы и условий механического активирования на карбидообразование в СВС-системе $Ta-Zr-C$. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2016;2:30–40.

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2016-2-30-40>

Kurbatkina V.V., Patsera E.I., Levashov E.A., Vorotilo S.A., Timofeev A.N. Impact of mechanical activation pattern and conditions on carbide formation in $Ta-Zr-C$ SHS system. *Powder Metallurgy and Functional Coa-*

- tings. 2016;(2):30–40. (In Russ.).
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2016-2-30-40>
11. Kurbatkina V.V., Patsera E.I., Vorotilo S., Levashov E.A., Timofeev A.N. Conditions for fabricating single-phase (Ta,Zr)C carbide by SHS from mechanically activated reaction mixtures. *Ceramic International Journal*. 2016;42(15):16491–16498.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.06.207>
 12. Patsera E.I., Levashov E.A., Kurbatkina V.V., Kovalyev D.Yu. Production of ultra-high temperature carbide (Ta,Zr)C by self-propagating high-temperature synthesis of mechanically activated mixtures. *Ceramic International Journal*. 2015;41(7):8885–8893.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.03.146>
 13. Demirskyi D., Nishimura T., Suzuki T.S., Yoshimi K., Vasylykiv O. Consolidation and high-temperature properties of ceramics in the TaC–NbC system. *Journal of the American Ceramic Society*. 2022;105:7567–7581.
<https://doi.org/10.1111/jace.18660>
 14. Demirskyi D., Suzuki T.S., Yoshimi K., Vasylykiv O. Synthesis and high-temperature properties of medium-entropy (Ti,Ta,Zr,Nb)C using the spark plasma consolidation of carbide powders. *Open Ceramics*. 2020;2:100015.
<https://doi.org/10.1016/J.OCERAM.2020.100015>
 15. Demirskyi D., Borodianska H., Suzuki T.S., Sakka Y., Yoshimi K., Vasylykiv O. High-temperature flexural strength performance of ternary high-entropy carbide consolidated via spark plasma sintering of TaC, ZrC and NbC. *Scripta Materialia*. 2019;164:2–16.
<https://doi.org/10.1016/J.SCRIPTAMAT.2019.01.024>
 16. Stacy J., Hilmas G., Watts J., Taylor B., Rosales J. Spark plasma sintering of (Zr,Nb)C ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*. 2025;1013:178630.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2025.178630>
 17. Wang X.G., Liu J.X., Kan Y.M., Zhang G.J. Effect of solid solution formation on densification of hot-pressed ZrC ceramics with MC (M = V, Nb, and Ta) additions. *Journal of the European Ceramic Society*. 2012;32:1795–1802.
<https://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2011.10.045>
 18. Orrù R., Cao G. Comparison of reactive and non-reactive spark plasma sintering routes for the fabrication of monolithic and composite ultra high temperature ceramics (UHTC) materials. *Materials*. 2013;6(5):1566–1583.
<https://doi.org/10.3390/ma6051566>
 19. Щербakov В.А., Грядунев А.Н., Вадченко С.Г., Алымов М.И. Экзотермический синтез и консолидация однофазного ультратугоплавкого композита Ta₄ZrC₅. *Доклады РАН*. 2019;488(2):153–156.
<https://doi.org/10.31857/S0869-56524882153-156>
 20. Вадченко С.Г. Период индукции теплового взрыва в смесях порошков титана и алюминия. *Физика горения и взрыва*. 2023;(4):60–70.
Vadchenko S.G. Induction period of a thermal explosion in titanium and aluminum powder mixtures. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. 2023;59(4):447–456.
<https://doi.org/10.1134/S0012500819090027>
 21. Vadchenko S.G., Shchukin A.S., Sytshev A.E., Boyarchenko O.D. Peculiarities of structure formation in Ni–C, Al–C, and Ni–Al–C systems at high-temperature heating. *Inorganic Materials: Applied Research*. 2022;13(1):1–6.
<https://doi.org/10.1134/S2075113322010385>
 22. Okamoto H. Desk Edition: Phase diagram for binary alloys. 2nd ed. ASM International. 900 p.
 23. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. В 3 т. Т. 3, кн. 2. Под общ. ред. Н.П. Лякишева. М: Машиностроение, 2000. 448 с.
 24. Аристова Н.М., Белов Г.В. Термодинамические свойства карбида циркония ZrC_{0.95–0.99} в конденсированном состоянии. *Теплофизика высоких температур*. 2022;60(1):23–32.
<https://doi.org/10.31857/S004036442201001X>
 25. Shiryayev A. Program for thermodynamics equilibrium calculations “Thermo”. <http://www.ism.ac.ru/thermo>
 26. Вадченко С.Г., Григорьев Ю.М., Мержанов А.Г. Исследование механизма воспламенения и горения систем Ti + C, Zr + C электротермографическим методом. *Физика горения и взрыва*. 1976;12(5):676–682.
Vadchenko S.G., Grigoriev Yu.M., Merzhanov A.G. Study of the ignition and combustion mechanism of Ti + C, Zr + C systems by the electrothermographic method. *Fizika goreniya i vzryva*. 1976;12(5):676–682. (In Russ.).

Сведения об авторах



Information about the Authors

Сергей Георгиевич Вадченко – к.ф.-м.н., вед. науч. сотрудник лаборатории динамики микрогетерогенных процессов, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук (ИСМАН)
 ORCID: 0000-0002-2360-2114
 E-mail: vadchenko@ism.ac.ru

Александр Сергеевич Рогачев – д.ф.-м.н., гл. науч. сотрудник, профессор, зав. лабораторией динамики микрогетерогенных процессов, ИСМАН
 ORCID: 0000-0003-1554-0803
 E-mail: rogachev@ism.ac.ru

Sergei G. Vadchenko – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Leading Researcher, Microheterogenic Process Dynamics Laboratory, Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences (ISMAN)
 ORCID: 0000-0002-2360-2114
 E-mail: vadchenko@ism.ac.ru

Aleksander S. Rogachev – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Senior Researcher, Head of the Microheterogenic Process Dynamics Laboratory, ISMAN
 ORCID: 0000-0003-1554-0803
 E-mail: rogachev@ism.ac.ru

Михаил Иванович Алымов – д.т.н., профессор, чл. корр. РАН, директор ИСМАН
 **ORCID:** 0000-0001-6147-5753
 **E-mail:** director@ism.ac.ru

Mikhail I. Alymov – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Corresponding Member of Russian Academy of Sciences, Director of ISMAN
 **ORCID:** 0000-0001-6147-5753
 **E-mail:** director@ism.ac.ru

Вклад авторов



Contribution of the Authors

С. Г. Вадченко – подготовка и проведение эксперимента, подготовка текста, формулировка выводов.
А. С. Рогачев – научное руководство, формирование основной концепции, корректировка текста, корректировка выводов.
М. И. Алымов – постановка цели и задачи исследования, корректировка текста, корректировка выводов.

S. G. Vadchenko – preparation and conduct of the experiment, preparing the text, formulating conclusions.
A. S. Rogachev – scientific guidance, the formation of the main concept, text correction, correction of conclusions.
M. I. Alymov – setting the goal and objectives of the study, text correction, correction of conclusions.

Статья поступила 15.05.2025 г.
Доработана 16.06.2025 г.
Принята к публикации 20.06.2025 г.

Received 15.05.2025
Revised 16.06.2025
Accepted 20.06.2025