

УДК 621.763 : 669.295

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-2-30-40

## Влияние схемы и условий механического активирования на карбидообразование в СВС-системе Ta–Zr–C

© 2016 г. В.В. Курбаткина, Е.И. Пацера, Е.А. Левашов, С.А. Воротыло, А.Н. Тимофеев

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

ОАО «Композит», г. Королев, Московская обл.

Статья поступила в редакцию 10.07.15 г., доработана 29.09.15 г., подписана в печать 20.11.15 г.

Исследовано влияние схемы и среды механического активирования (МА) реакционной смеси состава Ta–Zr–C на фазовый состав и микроструктуру шихты и продуктов синтеза. Установлено, что при обработке в планетарной центробежной мельнице по разным схемам МА, отличающимся последовательностью введения компонентов, микроструктура шихты различается даже при одной и той же длительности обработки. Фазовый состав смесей одинаков, так как образование продуктов химических реакций в барабанах мельницы не обнаружено. Увеличение времени в каждой из опробованных схем МА приводит к росту микродеформации кристаллической решетки тантала и уменьшению его области когерентного рассеяния, что свидетельствует о повышении количества запасенной энергии. Исследование влияния среды активирования (воздух, аргон, вакуум) показало, что при МА на воздухе СВС-продукт представляет собой практически однофазный двойной карбид (Ta,Zr)C с содержанием ZrO<sub>2</sub> менее 3 мас.%. При синтезе из реакционных смесей, активированных в бескислородной атмосфере, обнаружены 3 карбидные фазы TaC, ZrC и (Ta,Zr)C без следов ZrO<sub>2</sub>. Определены оптимальные режимы МА СВС, обеспечивающие получение 100 % однофазного твердого раствора (Ta,Zr)C с параметром решетки  $a = 0,4488$  нм, что соответствует 15 ат.% ZrC в двойном карбиде.

**Ключевые слова:** двойной карбид, сверхтугоплавкая керамика, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), механическое активирование (МА).

**Курбаткина В.В.** – канд. техн. наук, вед. науч. сотрудник НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: vvkurb@mail.ru.

**Пацера Е.И.** – канд. техн. наук, науч. сотрудник НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. E-mail: patsera\_yevgeniy@mail.ru.

**Левашов Е.А.** – докт. техн. наук, проф., акад. РАЕН, директор НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН, зав. кафедрой порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП) МИСиС. Тел.: (495) 638-45-00. E-mail levashov@shs.misis.ru.

**Воротыло С.А.** – магистрант кафедры ПМиФП МИСиС. E-mail: stepan.vorotylo@gmail.com.

**Тимофеев А.Н.** – докт. техн. наук, 1-й зам. генерального директора ОАО «Композит» (141070, Московская обл., г. Королев, ул. Пионерская, 4). E-mail: info@compozit-mv.ru.

**Для цитирования:** 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 // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2016. No. 2. С. 30–40. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-2-30-40.

*Kurbatkina V.V., Patsera E.I., Levashov E.A., Vorotylo S.A., Timofeev A.N.*

### **Impact of mechanical activation pattern and conditions on carbide formation in Ta–Zr–C SHS system**

The paper studies how the pattern and conditions of Ta–Zr–C reaction mixture mechanical activation affect the phase composition and microstructure of the charge and synthesis products. It was found that the microstructure of the charge processed in a planetary centrifugal mill for the same time periods strongly depends on the MA patterns with the different sequence of the components addition. Phase composition of the mixtures is the same since no formation of chemical reaction products in the mill drums was detected. The increase in processing time for all of the tested MA patterns leads to the growth of crystal tantalum lattice microstrain and reduces its coherent scattering area, indicating the increasing amounts of stored energy. The study of the activation environment (air, argon or vacuum) impact revealed that with MA in the air the SHS product is practically a single-phase binary carbide (Ta, Zr)C with less than 3 wt.% of ZrO<sub>2</sub>. The synthesis of the reaction mixtures activated in an oxygen-free atmosphere discovered 3 carbide phases TaC, ZrC and (Ta, Zr)C with no ZrO<sub>2</sub> traces. The optimal SHS MA modes were defined which ensure obtaining of 100 % single-phase solid solution (Ta, Zr)C with a lattice parameter of  $a = 0,4488$  nm that corresponds to 15 at.% of ZrC in a binary carbide.

**Keywords:** binary carbide, super refractory ceramics, self-propagating high-temperature synthesis (SHS), mechanical activation (MA).

**Kurbatkina V.V.** – Ph. D., Leading Researcher of the Scientific-educational centre SHS of MISIS–ISMAN (119049, Russia, Moscow, Leninsky pr., 4). E-mail: vvkurb@mail.ru.

**Patsera E.I.** – PhD, Researcher of the Scientific-educational centre SHS of MISIS–ISMAN. E-mail: patsera\_yevgeniy@mail.ru.

**Levashov E.A.** – Dr. Sci. (Tehn.), Prof., Acad. of RANS, Director of the Scientific-educational centre SHS of MISIS–ISMAN, Head of Department of powder metallurgy and functional coatings of MISIS. E-mail: levashov@shs.misis.ru.

**Vorotylo S.A.** – Graduate Student of the Department of powder metallurgy and functional coatings of MISIS.  
E-mail: stepan.vorotylo@gmail.com.

**Timofeev A.N.** – Dr. Sci. (Tehn.), 1-st Deputy Director General of the Open Joint Stock Company «Composite» (141070, Russia, Moskovskii reg., Korolev, Pionerskaya str., 4). E-mail: info@compozit-mv.ru.

**Citation:** Kurbatkina V.V., Patsera E.I., Levashov E.A., Vorotylo S.A., Timofeev A.N. Vliyanie skhemy i uslovii mekhanicheskogo aktivirovaniya na karbidoobrazovanie v SVS-sisteme Ta–Zr–C. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2016. No. 2. С. 30–40. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-2-30-40.

## Введение

Для повышения тяговой силы и маневренности сверхзвуковые летательные аппараты должны иметь профиль с острыми передними кромками и радиусом кривизны от десятых долей до нескольких миллиметров. Материал кромок сильно разогревается, а температура достигает 2500–2600 °С [1]. В ракетных соплах и гиперзвуковых прямоточных воздушно-реактивных двигателях рабочие температуры могут превышать 3000 °С. В таких условиях традиционно используемые авиационные материалы, например упрочненный углеродными волокнами карбид кремния, быстро разрушаются вследствие окисления. Для их замены необходимы сверхтугоплавкие материалы, которые помимо высокой температуры плавления должны обладать фазовой стабильностью в широком диапазоне температур, химической стойкостью и удовлетворительными механическими свойствами.

Карбидные растворы тантала, циркония и гафния обладают одними из самых высоких температур плавления (3880, 3532 и 3890 °С соответственно [2]) и вместе с тем они устойчивы к коррозионным средам, термическим ударам и окислению [3]. Благодаря высоким термомеханическим свойствам эти карбиды находят применение в ряде отраслей промышленности для изготовления объемных материалов [4–8], нанесения износостойких защитных покрытий, в том числе на углерод–углеродные материалы [9–11].

Однако существует проблема стойкости карбидов тантала, циркония и гафния к окислению. Монокарбид тантала окисляется с образованием эвтектики Ta–O, которая плавится уже при 1810 °С [12] и при воздействии набегающего потока горячего газа сдувается с поверхности карбида, не создавая защитного слоя. В случае монокарбида циркония при низкотемпературном (<1800 °С) окислении происходит низкотемпературное выкрашивание оксидной пленки, что приводит к интенсивной абляции карбидов [13–16].

Можно предположить, что двойной карбид (Ta,Zr)C будет иметь лучшую по сравнению с TaC и

ZrC стойкость к окислению во всем интервале температур. Известно, что двойной карбид (Ta,Zr)C с 20 %<sup>1</sup> ZrC обладает большей температурой плавления, чем монокарбиды [1, 3], а добавление циркония в защитные покрытия на основе тантала повышает их стойкость к высокотемпературному окислению [17].

В работе [18] двойной карбид получали из механически активированных реакционных смесей методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (МА-СВС), который имеет ряд преимуществ перед традиционными способами: использование теплоты экзотермической реакции, достижение высоких температур и скоростей нагрева, повышенная производительность [19–25].

По технологии силового СВС-компактирования в работе [18] был получен твердый раствор (Ta,Zr)C с малым содержанием ZrO<sub>2</sub>. Как показали результаты динамического рентгенофазового анализа при изучении стадийности протекания химических реакций, образование ZrC и в дальнейшем (Ta,Zr)C начинается с частичного окисления циркония и формирования ZrO<sub>2</sub>, который затем частично восстанавливается углеродом. Наличие оксида циркония в синтезируемом продукте нежелательно по нескольким причинам: он обедняет двойной карбид по цирконию; возникают термические напряжения из-за разницы в значениях коэффициента термического расширения (КТР) оксида циркония ( $11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) и двойного карбида (Ta,Zr)C ( $5,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  для ZrC и  $6,45 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  для TaC) [26]. С другой стороны, небольшие добавки нанодисперсных частиц ZrO<sub>2</sub> оказывают положительное влияние на жаро- и износостойкость композиционного материала [27–29].

Анализируя установленные в работе [18] закономерности образования двойных карбидов в системе Ta–Zr–C, мы предположили, что на состав

<sup>1</sup> Здесь и далее имеются в виду мас.%, если не указано иное.

продуктов синтеза большое влияние оказывают структурные факторы, такие как размер и распределение реагентов по объему смеси. С учетом опыта применения механического активирования (МА) в задачах повышения реакционной способности и глубины превращения, а также структурной и фазовой однородности продуктов горения возникла необходимость продолжить исследования для выявления факторов управления составом двойных карбидов в системе Ta—Zr—C, для того чтобы определить оптимальные условия МА-СВС однофазного карбида (Ta,Zr)C.

Цель данной работы — исследование влияния схемы и среды механического активирования на фазовый состав и структуру шихты и получаемого СВС-продукта, а также поиск решений, обеспечивающих получение однофазного твердого раствора (Ta,Zr)C без следов оксида циркония.

## Материалы и методы исследования

В работе использовались следующие реагенты: порошок циркония ПЦрК-1 (размером  $d < 15$  мкм, примесный состав, %: Fe — 0,05; Н — 0,15; Са — 0,05; С — 0,05; Cl — следы), порошок тантала ТаПМ ( $d < 74$  мкм; примеси, %: О — 0,9; W — 0,02; Ti, Mo, N, Al, Cu — по 0,01; Co, Na, Cr — следы), сажа П804Т. Состав шихты Ta—10,4%Zr—6,9%С выбран из расчета образования наиболее тугоплавкого в системе Ta—Zr—C твердого раствора (Ta,Zr)C с 20 % растворенного ZrC.

Механоактивацию осуществляли в планетарных центробежных мельницах (ПЦМ) АИР-0.015 и Активатор-2S со стальными барабанами и шарами. Соотношение масс шаров и шихты составляло 20 : 1. В ПЦМ АИР-0.015 обработку проводили в среде воздуха, а в Активаторе-2S — в атмосферах воздуха, аргона и в вакууме. При этом использовались следующие схемы МА:

1 — одновременная загрузка в барабаны ПЦМ всех реагентов и их активирование;

2 — загрузка сначала тантала и сажи, их активирование, а затем, за 1 мин до его окончания, добавлялся цирконий, и процесс МА продолжался;

3 — загрузка сначала тантала и циркония, их активирование, а затем, за 1 мин до его окончания, добавлялась сажа, и МА продолжалось.

В ПЦМ АИР обработка осуществлялась по схемам 1, 2 и 3, а в Активаторе-2S — по схемам 1 и 2. В обеих мельницах МА проводилось при центробежном ускорении  $250 \text{ м/с}^2$  в течение 5, 10 и 15 мин.

Синтез образцов из МА-смесей стехиометрического состава, а также смесей с избытком углерода (0,2, 0,5, 1, 2, 4 %) сверх стехиометрии относительно зашихтовки на двойной карбид (Ta,Zr)C с 20 % ZrC осуществлялся по технологии силового СВС-компактирования в песчаной пресс-форме [18]. При этом использовалась «химическая печь» из реакционной смеси состава Ti—В—С. Соотношение масс шихты и «химической печи» выбиралось равным 1 : 1 и 1 : 1,5. Температура горения «химической печи» составляла 3200 К [30].

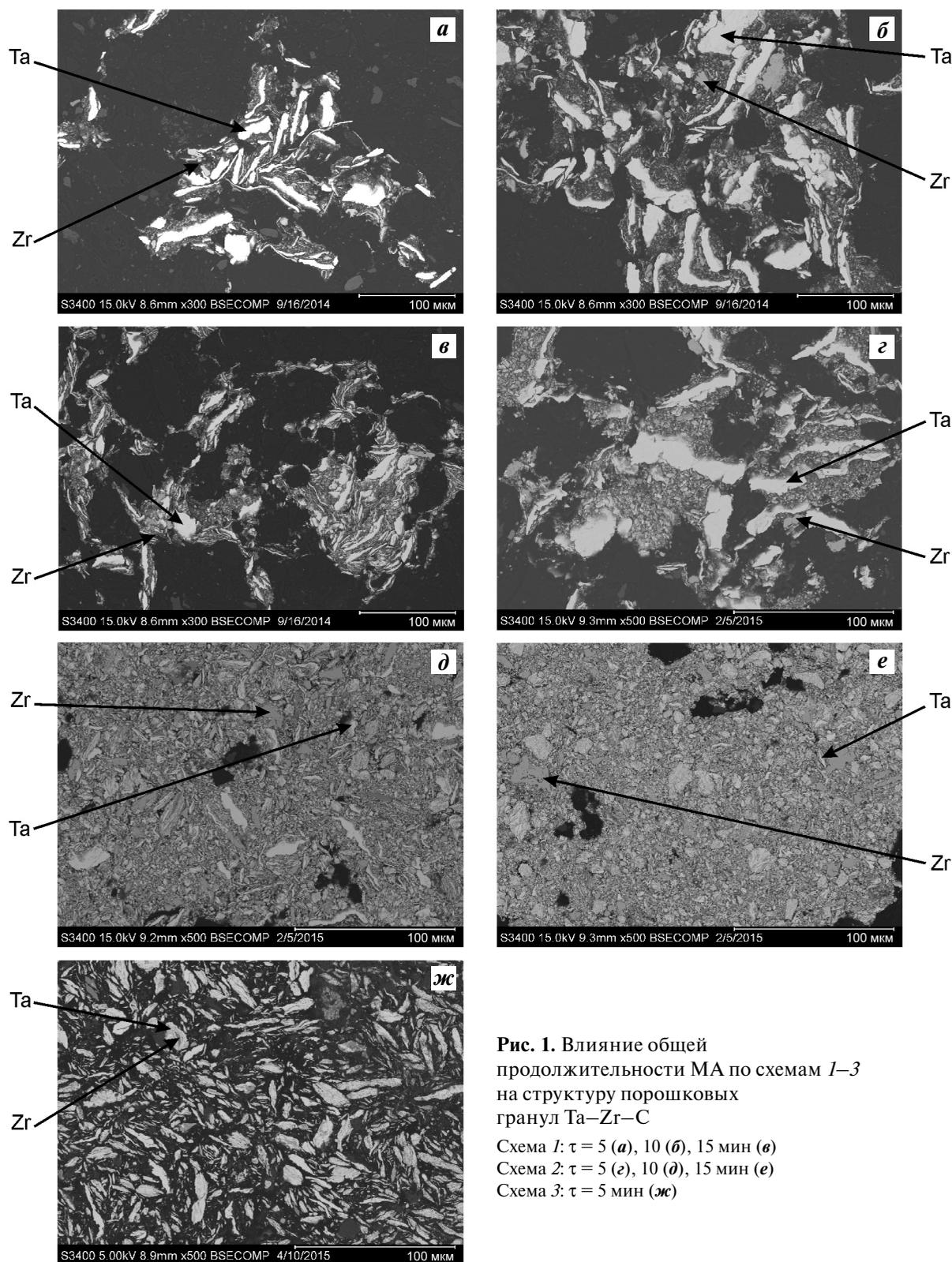
Структурные исследования и микрорентгеноспектральный анализ шихты и продуктов синтеза проводились на сканирующем электронном микроскопе «Hitachi» S-3400N, оснащенный рентгеновским энергодисперсионным спектрометром NORAN. Рентгеноструктурный фазовый анализ выполнен на дифрактометре ДРОН-4 в монохроматическом  $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Съемка велась в режиме пошагового сканирования в интервале углов  $2\theta = 10^\circ \div 110^\circ$  с шагом съемки  $0,1^\circ$  при экспозиции 4 с на каждую точку. Полученные спектры обрабатывались с привлечением картотеки JCPDS.

## Результаты и их обсуждение

В ходе интенсивной пластической деформации в процессе МА образуются композиционные гранулы, состоящие из прослоек тантала, циркония и сажи. Из рис. 1 видно, что размер прослоек и общее строение гранул зависят в первую очередь от схемы проведения МА.

Сравнение микроструктур смесей, полученных по различным схемам МА, показало, что при использовании схемы 1 (см. рис. 1, а—в) происходит интенсивное измельчение циркония, размеры частиц которого становятся значительно меньше, чем у тантала. После 10 мин МА по схеме 1 (рис. 1, б) средние размеры гранул составляют 100—300 мкм, отдельных прослоек тантала —  $25 \div 40$  мкм, сажи —  $1 \div 2$  мкм.

Гранулы, образующиеся при МА по схеме 2 в течение 10 и 15 мин, имеют другое строение (см. рис. 1, д, е). Шихта состоит из близких по размеру тантал-углеродных гранул ( $d \sim 20$  мкм) и частиц циркония. Обработка по схеме 3 (рис. 1, ж) приводит к формированию тантал-циркониевых агломератов ( $d \sim 20$  мкм) с вкраплениями сажи. Фазовый состав смесей, активированных по трем схемам на воздухе в течение 5, 10, 15 мин, одинаков (табл. 1),



**Рис. 1.** Влияние общей продолжительности МА по схемам 1–3 на структуру порошковых гранул Ta–Zr–C

Схема 1:  $\tau = 5$  (а), 10 (б), 15 мин (в)

Схема 2:  $\tau = 5$  (г), 10 (д), 15 мин (е)

Схема 3:  $\tau = 5$  мин (ж)

поскольку не выявлено образование продуктов в барабанах мельницы.

В случае МА на воздухе по схемам 1 и 2 фазовые составы СВС-продуктов различаются лишь

содержанием  $ZrO_2$  (табл. 2). Из смесей, активированных по схеме 1, получен практически однофазный двойной карбид с содержанием  $ZrO_2$  менее 3 %, а при использовании схемы 2 содержание  $ZrO_2$

Таблица 1. Фазовый состав смесей, активированных по различным схемам

Схема МА	$\tau$ , мин	Фаза	Параметры решетки, нм	Микродеформация, %	ОКР, нм
1	5	Ta	$a = 0,3306$	0,29	55,0
		Zr	$a = 0,3231$ $c = 0,5139$	—	—
	10	Ta	$a = 0,3306$	0,26	35,0
		Zr	$a = 0,3232$ $c = 0,5140$	—	—
	15	Ta	$a = 0,3305$	0,29	35,0
		Zr	$a = 0,3230$ $c = 0,5138$	—	—
2	5	Ta	$a = 0,3306$	0,34	25,0
		Zr	$a = 0,3235$ $c = 0,5142$	—	—
	10	Ta	$a = 0,3308$	0,42	20,0
		Zr	$a = 0,3227$ $c = 0,5136$	—	—
	15	Ta	$a = 0,3310$	0,53	20,0
		Zr	$a = 0,3224$ $c = 0,5138$	—	—
3	5	Ta	$a = 0,3307$	0,39	30,0
		Zr	—	—	—

Таблица 2. Фазовый состав СВС-продуктов, полученных из смесей, активированных\* по схемам 1 и 2

Схема МА	Фаза	Мас. доля, %	Параметр решетки $a$ , нм
1	(Ta,Zr)C	97,0	0,4474
	ZrO <sub>2</sub>	3,0	0,5108
2	(Ta,Zr)C	94,1	0,4474
	ZrO <sub>2</sub>	5,9	0,5108

\*Время МА составляло 10 мин.

составило 5,9 %, что в 2 раза больше. Это связано с тем, что последовательная загрузка компонентов шихты проводится на воздухе, в результате чего количество адсорбированного кислорода увеличивается.

При МА по схеме 3 процесс СВС проходит не до конца, так как в продуктах остаются не прореагировавшие компоненты. Следует отметить, что увеличение продолжительности в каждой из трех схем МА приводит к росту микродеформации кристаллической решетки тантала и уменьшению

Таблица 3. Фазовый состав синтезированных образцов смесей, активированных\* в разных средах

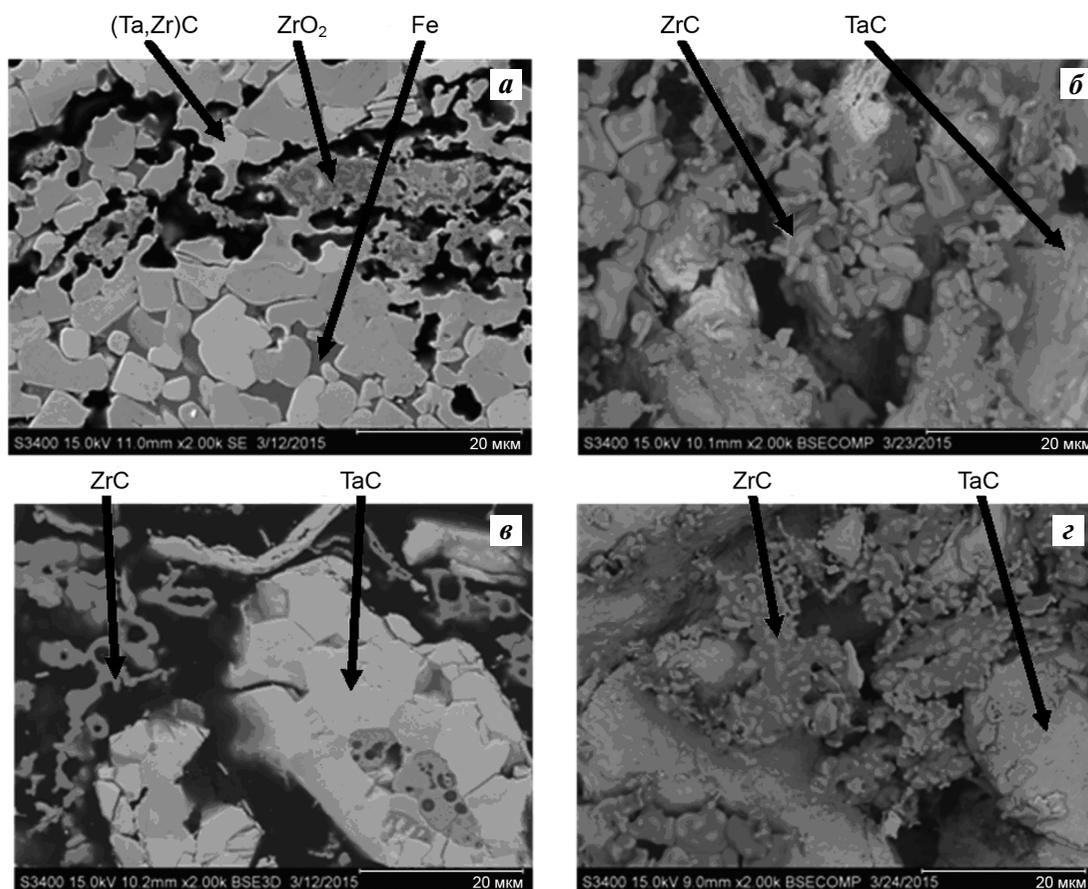
Среда МА	Фаза	Мас. доля, %	Параметр решетки $a$ , нм	Содержание ZrC в двойном карбиде, ат. %
Воздух	(Ta,Zr)C	97,0	0,4474	8,8
	ZrO <sub>2</sub>	3,0	0,5108	—
Аргон	TaC	54,7	0,4454	—
	ZrC	19,2	0,4682	—
	(Ta,Zr)C	26,1	0,4494	17,5
Вакуум	TaC	66,2	0,4454	—
	ZrC	18,9	0,4686	—
	(Ta,Zr)C	14,9	0,4504	21,9

\*Время МА составляло 5 мин.

области когерентного рассеяния (ОКР), что свидетельствует о повышении количества запасенной энергии МА шихты (см. табл. 1). Несмотря на то, что при обработке по схеме 2 количество запасенной энергии максимально, в дальнейших экспериментах активирование проводили по схеме 1 в целях уменьшения содержания диоксида циркония в продуктах синтеза.

Влияние среды МА на структуру и фазовый состав синтезированных продуктов показано в табл. 3 и на рис. 2. Из МА-смесей, полученных по схеме 1 на воздухе, образуется практически однофазный двойной карбид (Ta,Zr)C (см. табл. 2, рис. 2, *a*), а содержание ZrO<sub>2</sub> составляет менее 3 %. При синтезе из смесей, активированных в аргоне и вакууме, выявлены 3 карбидные фазы TaC, ZrC и (Ta,Zr)C (см. табл. 3), а ZrO<sub>2</sub> не обнаружен. Карбиды тантала и циркония представлены в виде отдельных фаз с тонкими прослойками двойного карбида на границах (см. рис. 2, *b—d*). Зерна ZrC и TaC существенно различаются по форме и размерам: первый имеет форму плоских хлопьев, а последний представлен равноосными округлыми образованиями. При этом зерна карбида циркония в 5—10 раз мельче зерен карбида тантала.

Одним из возможных путей создания однофазного твердого раствора (Ta,Zr)C, не содержащего ZrO<sub>2</sub>, является введение в шихту избыточного углерода сверх стехиометрии относительно зашихтовки на двойной карбид (Ta,Zr)C с 20 % растворенного ZrC. После МА смеси по схеме 1 было проведено силовое СВС-компактирование. Фазовый состав продуктов представлен в табл. 4.



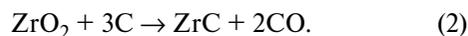
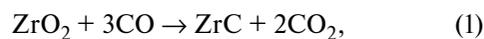
**Рис. 2.** Влияние среды МА на микроструктуру СВС-продукта в системе Ta–Zr–C  
*a* – активирование смеси на воздухе (шлиф), *б* – в вакууме (излом), *в* и *г* – в аргоне (шлиф и излом)  
 Обработка проводилась в течение 5 мин в ПЦМ Активатор-2S

Из данных табл. 4 видно, что избыток углерода, с одной стороны, уменьшает концентрацию  $ZrO_2$ , а с другой — снижает температуру и скорость горения. Последнее приводит к неполному превращению простых карбидов в однофазный твердый раствор (Ta,Zr)C.

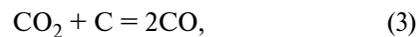
Микроструктура продуктов синтеза из шихты, активированной в течение 5 мин на воздухе по схеме 1, существенно зависит от избытка углерода: когда он менее 1 % микроструктура аналогична полученной при использовании шихты стехиометрического состава (см. рис. 2, *a*); при избытке углерода, больше или равном 1 %, микроструктура идентична той, которая наблюдалась в продуктах из МА-шихты, приготовленной в аргоне или вакууме (см. рис. 2, *б–г*). В частности, обнаружены две фазы двойного карбида, что обусловлено тем, что избыток углерода послужил балластом при горении и замедлил процесс рекристаллизации.

Следует отметить, что для получения карбида циркония из  $ZrO_2$  традиционно используется кар-

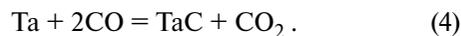
ботермическое восстановление [13, 18] по двум реакциям — газо- и твердофазной:



В интервале температур 298–3000 К константа равновесия реакции (1) остается меньше единицы. До 3000 К цирконий в смеси газов  $CO + CO_2$  окисляется, причем регулятором окисления является цикл Будуара—Белла:



который также контролирует образование карбида тантала по реакции [15]



В качестве восстановителя  $ZrO_2$  выступает твердый углерод. Степень восстановления растет с повышением температуры и понижением давления  $CO_2$ . В интервале  $T = 298\text{--}3000$  К константа

Таблица 4. Влияние избытка углерода на фазовый состав СВС-продуктов из МА-смесей\*

Избыток С, мас. %	Фаза	Мас. доля, %	Параметр решетки <i>a</i> , нм	Содержание ZrC в двойном карбиде, ат. %
0	(Ta,Zr)C	95,2	0,4478	10,5
	ZrO <sub>2</sub>	4,8	0,5116	—
0,2	TaC	40,5	0,4451	—
	ZrO <sub>2</sub>	0,8	0,5104	—
	(Ta,Zr)C	47,0	0,4483	12,7
	(Zr,Ta)C	11,7	0,4673	96,1
0,5	(Ta,Zr)C	96,8	0,4474	8,77
	ZrO <sub>2</sub>	3,2	0,5097	—
1	(Ta,Zr)C	57,3	0,4460	2,63
	(Zr,Ta)C	8,9	0,4650	85,96
	(Ta,Zr)C	33,8	0,4494	17,54
2	(Ta,Zr)C	70,0	0,4473	8,33
	(Ta,Zr)C	5,9	0,4575	53,07
	(Ta,Zr)C	24,1	0,4517	27,63
4	(Ta,Zr)C	69,8	0,4467	5,70
	(Zr,Ta)C	7,3	0,4661	90,79
	(Ta,Zr)C	22,9	0,4502	21,05

\*Время МА составляло 5 мин, среда — воздух.

равновесия реакции (2) увеличивается в  $10^{15}$  раз (от  $10^{-13}$  до  $10^{3,25}$ ), а реакции (1) — в  $10^9$  раз. Термодинамическое равновесие реакции (2) приходится на  $T = 2450$  К, выше которой падает сродство циркония к кислороду и, соответственно, снижается прочность оксида циркония. Поэтому для восстановления ZrO<sub>2</sub> требуется величина  $T > 3000$  К [29]. Однако адиабатическая температура горения исследуемого состава равна 2914 К [18] и снижается при введении избытка углерода.

Таким образом, для восстановления ZrO<sub>2</sub> следует повысить температуру горения, что может быть достигнуто, например, увеличением массы «химической печки».

Влияние соотношения масс шихты и «химической печки» на фазовый состав продуктов синтеза, полученных из шихтовых смесей, можно проследить из табл. 5. Увеличение массы «химической печки» в 1,5 раза позволило повысить содержание двойного карбида и долю растворенного в нем ZrC.

Видно, что при фиксированном соотношении масс (1 : 1), но различающейся продолжительности МА (5 и 10 мин) фазовые составы продуктов раз-

личаются: при  $\tau = 5$  мин они содержат несколько твердых растворов различного состава (см. табл. 4), а при  $\tau = 10$  мин образуется однофазный твердый раствор (Ta,Zr)C со следами ZrO<sub>2</sub> (см. табл. 5).

Причина такого различия, вероятно, состоит в разном содержании адсорбированного кислорода в шихтах, активированных в течение 5 и 10 мин. При небольшом содержании примесного кислорода (0,8 %) полного окисления углерода не происходит. В условиях недостатка кислорода диоксид углерода переходит в СО, а СО<sub>2</sub> в нужном количестве не образуется по реакции Будуара—Белла. Поскольку последняя согласно [29] лимитирует процесс горения в системе Та—С, то образование двойного карбида (Ta,Zr)C в волне горения не успевает завершиться. Поэтому продукты синтеза, полученные в условиях СВС-компактирования из смеси, приготовленной в аргоне или вакууме (см. табл. 3), имеют фазовый состав, аналогичный продуктам из шихты с избытком углерода, активированной на воздухе (см. табл. 4). Причиной тому является недостаточное количество кислорода, необходимого для функционирования цикла Будуара—Белла.

С ростом времени МА до 10 мин в среде воздуха и сохранении остальных параметров без изме-

Таблица 5. Фазовый состав синтезированного карбида в зависимости от соотношения масс шихты\* и «химической печки»

Соотношение шихта : хим. печка	Фаза	Мас. доля, %	Параметр решетки <i>a</i> , нм	Содержание ZrC в двойном карбиде, ат. %
1 : 1	TaC	40,5	0,4451	—
	ZrO <sub>2</sub>	0,8	0,5104	—
	(Ta,Zr)C	47,0	0,4483	12,7
	ZrC	11,7	0,4673	96,1
1 : 1,5	(Ta,Zr)C	98,4	0,4488	14,9
	ZrO <sub>2</sub>	1,6	0,5113	—
1 : 1	(Ta,Zr)C	97,0	0,4474	8,8
	ZrO <sub>2</sub>	3,0	0,5108	—
1 : 1,5	(Ta,Zr)C	99,6	0,4488	14,9
	ZrO <sub>2</sub>	0,4	0,5124	—
1 : 1	(Ta,Zr)C	96,3	0,4478	10,5
	ZrO <sub>2</sub>	3,7	—	—
1 : 1,5	(Ta,Zr)C	30,6	0,4474	8,8
	(Ta,Zr)C	69,4	0,4493	17,1

\*Время МА составляло 10 мин.

нения количество примесного кислорода в шихте увеличивается с 0,8 до 1,6 % и становится достаточным для протекания реакции Будуара—Белла. Это способствует образованию однофазного твердого раствора (Ta,Zr)C со следами ZrO<sub>2</sub> (см. табл. 5).

При тех же времени МА (10 мин) и избытке углерода (1–2 %) увеличение соотношения масс «химической печи» и шихты до 1,5 : 1,0 ведет к росту температуры горения выше 3000 К, что позволяет восстановить ZrO<sub>2</sub> по реакции (2), и в результате в зоне догорания успевает образоваться двойной карбид (Ta,Zr)C. Таким образом, избыток углерода 1–2 % при соотношении масс «химическая печь» : шихта = 1,5 является оптимальным.

На рис. 3 приведена микроструктура СВС-продукта, который, по данным РФА, полностью состоит из двойного карбида (Ta,Zr)C с параметром решетки  $a = 0,4488$  нм, что соответствует 15 ат.% растворенного ZrC.

Следует отметить, что вышеприведенные оценки концентрации растворенного в твердом растворе (Ta,Zr)C карбида циркония проводились двумя способами: по данным микрорентгеноспектрального анализа (EDS) и по параметру кристаллической решетки двойного карбида, определенному методом РФА.

На рис. 4 представлена экспериментальная зависимость параметра решетки твердого раствора (Ta,Zr)C от содержания ZrC, построенная по данным рентгеноструктурного анализа [31, 32]. Видно, что все экспериментальные значения хорошо описываются линейной функцией, что соответствует правилу Vegarda. Здесь же указан химический состав карбидных зерен, определенный методом EDS, который для большинства образцов

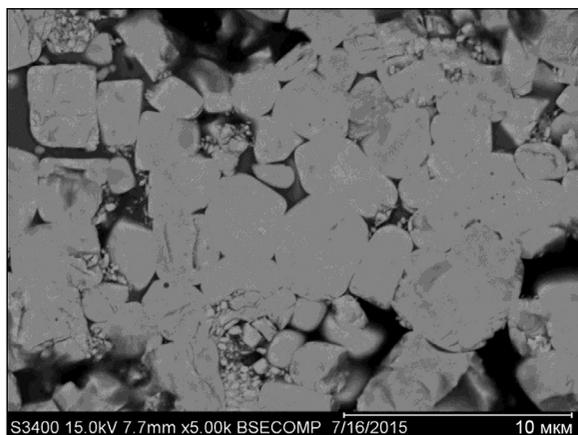


Рис. 3. Микроструктура двойного карбида (Ta,Zr)C, не содержащего ZrO<sub>2</sub>

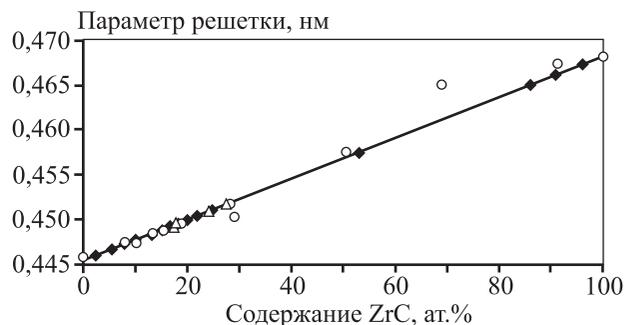


Рис. 4. Экспериментальная зависимость параметра кристаллической решетки твердого раствора (Ta,Zr)C от содержания ZrC в двойном карбиде

◆ – экспериментальные точки по данным РФА;

△ – данные работы [32];

○ – экспериментальные точки по данным EDS

(до 55 % ZrC) совпадает с результатами РФА. При значительных концентрациях ZrC наблюдается расхождение данных, которое связано с малым количеством анализируемых фаз.

## Выводы

1. Исследовано влияние схемы механического активирования смесей Ta, Zr, C (одновременная или последовательная загрузка в барабаны ПЦМ), среды МА (вакуум, аргон, воздух), а также избытка углерода на состав и структуру шихты и продуктов синтеза. При проведении МА по разным схемам микроструктура шихты различается даже при одном и том же времени обработки. Увеличение длительности МА ведет к росту микродеформации кристаллической решетки тантала и уменьшению его ОКР, что свидетельствует о повышении количества запасенной энергии. При МА по схеме 2 количество запасенной энергии максимальное. Фазовые составы продуктов синтеза из смесей, активированных по схемам 1 и 2, различаются лишь содержанием ZrO<sub>2</sub>.

2. При проведении МА на воздухе СВС-продукт представляет собой практически однофазный двойной карбид (Ta,Zr)C с содержанием ZrO<sub>2</sub> менее 3 %. Активирование шихты в аргоне или вакууме не позволяет получить однофазный продукт, так как помимо (Ta,Zr)C присутствуют фазы TaC и ZrC.

3. Определены оптимальные условия проведения МА, обеспечивающие получение однофазного твердого раствора (Ta,Zr)C с параметром решетки  $a = 0,4488$  нм, что соответствует 15 ат.% растворенного ZrC.

4. Подтверждена линейная зависимость параметра решетки твердого раствора (Ta,Zr)C от содержания ZrC, что соответствует правилу Вегарда.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках проектной части государственного задания № 11.233.2014/К.

## Литература

1. *Simonenko E.P., Ignatov N.A., Simonenko N.P., Ezhov Yu.S., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T.* Synthesis of highly dispersed super-refractory tantalum-zirconium carbide Ta<sub>4</sub>ZrC<sub>5</sub> and tantalum-hafnium carbide Ta<sub>4</sub>HfC<sub>5</sub> via sol-gel technology // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2011. Vol. 56. No. 11. P. 1681—1687.
2. *Ghaffari S.A., Faghihi-Sani M.A., Golestani-Fard F., Nojabbay M.* Diffusion and solid solution formation between the binary carbides of TaC, HfC and ZrC // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2013. Vol. 41. P. 180—184.
3. *Pierson H.O.* Handbook of Refractory Carbides and Nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Applications. Westwood: Noyes Publications, 1996. P. 8—16.
4. *Sciti D., Silvestroni L., Guicciardi S., Fabbri D.D., Belloli A.* Processing, mechanical properties and oxidation behavior of TaC and HfC composites containing 15 vol% TaSi<sub>2</sub> or MoSi<sub>2</sub> // *J. Mater. Res.* 2009. Vol. 24. No. 6. P. 2056—2065.
5. *Silvestroni L., Sciti D., Kling J., Lauterbach S., Kleebe H-J.* Sintering mechanisms of zirconium and hafnium carbides doped with MoSi<sub>2</sub> // *J. Am. Ceram. Soc.* 2009. Vol. 92. No. 7. P. 1574—1579.
6. *Landwehr S.E., Hilmas G.E., Fahrenholtz W.G., Talmy I.G.* Processing of ZrC—Mo cermets for high temperature applications. Part II: Pressureless Sintering and Mechanical Properties // *J. Am. Ceram. Soc.* 2008. Vol. 91. No. 3. P. 873—878.
7. *Wang X-G., Liu J-X., Kan Y-M., Zhanga G-J.* Effect of solid solution formation on densification of hot-pressed ZrC ceramics with MC (M = V, Nb, and Ta) additions // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2012. Vol. 32. No. 8. P. 1795—1802.
8. *Vallance S.R.* Microwave Synthesis and mechanistic examination of the transition metal carbides: thesis for PhD degree. University of Nottingham, 2008.
9. *He H., Zhou K., Xiong X., Huang B.* Investigation on decomposition mechanism of tantalum ethylate precursor during formation of TaC on C/C composite material // *Mater. Lett.* 2006. Vol. 60. No. 28. P. 3409—3412.
10. *Wei S., Xiong X., Huang B., Li G., Zhang H., Chen Z., Zheng X-L.* ZrC ablation protective coating for carbon / carbon composites // *Carbon N. Y.* 2009. Vol. 47. No. 14. P. 3368—3371.
11. *Shen X-T., Li K-Z., Li H-J., Fu Q-G., Li S-P., Deng F.* The effect of zirconium carbide on ablation of carbon/carbon composites under an oxyacetylene flame // *Corros. Sci.* 2011. Vol. 53. No. 1. P. 105—112.
12. *Garg S. P., Krishnamurthy N.* The O—Ta (oxygen-tantalum) system // *Phase Equilibria.* 1996. Vol. 17. No. 1. P. 63—77.
13. *Wang S-L., Li K., Li H-J., Zhang Y-L.* Microstructure and ablation resistance of ZrC nanostructured coating for carbon/carbon composites // *Mater. Lett.* 2013. Vol. 107. P. 99—102.
14. *Zhao L., Jia D., Duan X., Yang Z., Zhou Y.* Oxidation of ZrC—30vol.%SiC composite in air from low to ultrahigh temperature // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2012. Vol. 32. No. 4. P. 947—954.
15. *Lipke D.W., Ushakov S.V., Navrotsky A., Hoffman W.P.* Ultra-high temperature oxidation of a hafnium carbide-based solid solution ceramic composite // *Corros. Sci.* 2014. Vol. 80. P. 402—407.
16. *Bargeron C.B., Benson R.C., Newman R.W., Jette A.N., Phillips T.E.* Oxidation mechanisms of hafnium carbide and hafnium diboride in the temperature range 1400 to 2100 °C // *Johns Hopkins APL Technical Digest.* 1993. Vol. 14. No. 1. P. 29—36.
17. *Chen Y.I., Chen S.M.* Oxidation study of Ta—Zr coatings // *Thin Solid Films.* 2013. Vol. 529. P. 287—291.
18. *Patsera E.I., Levashov E.A., Kurbatkina V.V., Kovalev D.Yu.* Production of ultra-high temperature carbide (Ta,Zr)C by self-propagating high-temperature synthesis of mechanically activated mixtures // *Ceram. Int.* 2015. Vol. 41. No. 7. P. 8885—8893.
19. *Aruna S.T., Mukasyan A.S.* Combustion synthesis and nanomaterials // *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2008. Vol. 12. No. 3-4. P. 44—50.
20. *Евстигнеев В.В., Вольпе Б.М., Милукова И.В., Сайгутин Г.В.* Интегральные технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: Высш. шк., 1996.
21. *Ляхов Н., Талако Т.Л., Григорьева Т.Ф., Ломовский О.И.* Влияние механоактивации на процессы фазо- и структурообразования при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе. Новосибирск: Параллель, 2008.
22. *Мержанов А.Г.* Концепция развития самораспространяющегося высокотемпературного синтеза как области научно-технического процесса. Черноголовка: Территория, 2003.
23. *Ермилов А.Г., Богатырева Е.В.* Предварительная механоактивация. М.: МИСиС, 2012.
24. *Riley D.P., Kisi E.H., Phelan D. Riley D.P., Kisi E.H., Phelan D.* SHS of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>: ignition temperature depression

- by mechanical activation // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2006. Vol. 26. No. 6. P. 1051—1058.
25. Tsuchida T., Yamamoto S. Mechanical activation assisted self-propagating high-temperature synthesis of ZrC and ZrB<sub>2</sub> in air from Zr/B/C powder mixtures // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2004. Vol. 24. No. 1. P. 45—51.
  26. Самсонов Г.В. Высокотемпературные карбиды. Киев: Наук. думка, 1975.
  27. Chen Y-L., Chen S-M. Oxidation study of Ta—Zr coatings// *Thin Solid Films.* 2013. Vol. 529. P. 287—291.
  28. Justin J.F., Jankowiak A. Ultra-high temperature ceramics: densification, properties and thermal stability// *Aerospace Lab.* 2011. No. 3. P. 1—11.
  29. Rogachev A.S., Mukasyan A.S. Combustion for Material Synthesis. Boca Raton: CRC Press, 2014.
  30. Щербаков В.А., Питюлин А.Н. Особенности горения системы Ti—C—B // *Физика горения и взрыва.* 1983. Vol. 19. No. 5. P. 108—111.
  31. Emeleus H.J., Sharpe A.G. *Advances In Inorganic Chemistry And Radiochemistry.* New York: Academic Press, 1966.
  32. Ежов Ю.С., Игнатов Н.А., Кузнецов Н.Т., Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П., Симоненко Н.П. Низкотемпературный синтез нанодисперсных карбидов тантала, циркония и гафния // *Журн. неорган. химии.* 2011. Vol. 56. No. 5. P. 1—4.
  6. Landwehr S.E., Hilmas G.E., Fahrenholtz W.G., Talmy I.G. Processing of ZrC—Mo cermets for high temperature applications. Part II: pressureless sintering and mechanical properties. *J. Am. Ceram. Soc.* 2008. Vol. 91. No. 3. P. 873—878.
  7. Wang X-G., Liu J-X., Kan Y-M., Zhanga G-J. Effect of solid solution formation on densification of hot-pressed ZrC ceramics with MC (M = V, Nb, and Ta) additions. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2012. Vol. 32. No. 8. P. 1795—1802.
  8. Vallance S.R. Microwave synthesis and mechanistic examination of the transition metal carbides: thesis for PhD degree. University of Nottingham, 2008.
  9. He H., Zhou K., Xiong X., Huang B. Investigation on decomposition mechanism of tantalum ethylate precursor during formation of TaC on C/C composite material. *Mater. Lett.* 2006. Vol. 60. No. 28. P. 3409—3412.
  10. Sun W., Xiong X., Huang B., Li G., Zhang H., Chen Z., Zheng X-L. ZrC ablation protective coating for carbon / carbon composites. *Carbon N. Y.* 2009. Vol. 47. No. 14. P. 3368—3371.
  11. Shen X-T., Li K-Z., Li H-J., Fu Q-G., Li S-P., Deng F. The effect of zirconium carbide on ablation of carbon/ carbon composites under an oxyacetylene flame. *Corros. Sci.* 2011. Vol. 53. No. 1. P. 105—112.
  12. Garg S. P., Krishnamurthy N. The O—Ta (Oxygen-Tantalum) system. *Phase Equilibria.* 1996. Vol. 17. No. 1. P. 63—77.
  13. Wang S-L., Li K., Li H-J., Zhang Y-L. Microstructure and ablation resistance of ZrC nanostructured coating for carbon/carbon composites. *Mater. Lett.* 2013. Vol. 107. P. 99—102.
  14. Zhao L., Jia D., Duan X., Yang Z., Zhou Y. Oxidation of ZrC—30vol.%SiC composite in air from low to ultrahigh temperature. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2012. Vol. 32. No. 4. P. 947—954.
  15. Lipke D.W., Ushakov S.V., Navrotsky A., Hoffman W.P. Ultra-high temperature oxidation of a hafnium carbide-based solid solution ceramic composite. *Corros. Sci.* 2014. Vol. 80. P. 402—407.
  16. Bargeron C.B., Benson R.C., Newman R.W., Jette A.N., Phillips T.E. Oxidation mechanisms of hafnium carbide and hafnium diboride in the temperature range 1400 to 2100 °C. *Johns Hopkins APL Technical Digest.* 1993. Vol. 14. No. 1. P. 29—36.
  17. Chen Y.I., Chen S.M. Oxidation study of Ta—Zr coatings. *Thin Solid Films.* 2013. Vol. 529. P. 287—291.
  18. Patsera E.I., Levashov E.A., Kurbatkina V.V., Kovalev D.Yu. Production of ultra-high temperature carbide (Ta,Zr)C by self-propagating high-temperature synthesis of mechanically activated mixtures. *Ceram. Int.* 2015. Vol. 41. No. 7. P. 8885—8893.

## References

1. Simonenko E.P., Ignatov N.A., Simonenko N.P., Ezhov Yu.S., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. Synthesis of highly dispersed super-refractory tantalum-zirconium carbide Ta<sub>4</sub>ZrC<sub>5</sub> and tantalum-hafnium carbide Ta<sub>4</sub>HfC<sub>5</sub> via sol-gel technology. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2011. Vol. 56. No. 11. P. 1681—1687.
2. Ghaffari S.A., Faghihi-Sani M.A., Golestani-Fard F., Nojabbay M. Diffusion and solid solution formation between the binary carbides of TaC, HfC and ZrC. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2013. Vol. 41. P. 180—184.
3. Pierson H.O. *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Applications.* Westwood: Noyes Publications, 1996. P. 8—16.
4. Sciti D., Silvestroni L., Guicciardi S., Fabbriche D.D., Bellosi A. Processing, mechanical properties and oxidation behavior of TaC and HfC composites containing 15 vol% TaSi<sub>2</sub> or MoSi<sub>2</sub>. *J. Mater. Res.* 2009. Vol. 24. No. 6. P. 2056—2065.
5. Silvestroni L., Sciti D., Kling J., Lauterbach S., Kleebe H-J. Sintering mechanisms of zirconium and hafnium carbides doped with MoSi<sub>2</sub>. *J. Am. Ceram. Soc.* 2009. Vol. 92. No. 7. P. 1574—1579.

19. Aruna S.T., Mukasyan A.S. Combustion synthesis and nanomaterials. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2008. Vol. 12. No. 3-4. P. 44–50.
20. Evstigneev V.V., Vol'pe B.M., Milyukova I.V., Sajgutin G.V. Integral'nye tekhnologii samorasprostranyayushchegosya vysokotemperaturnogo sinteza [Integral technologies of SHS]. Moscow: Vysshaya shkola, 1996.
21. Lyahov N.Z., Talako T.L., Grigor'eva T.F., Lomovskij O.I. Vliyanie mekhanoaktivacii na processy fazo- i strukturoobrazovaniya pri samorasprostranyayushchemsya vysokotemperaturnom sinteze [Influence of mechanical activation on the processes of phase and structure formation during SHS]. Novosibirsk: Parallel', 2008.
22. Merzhanov A.G. Kontsepsiya razvitiya samorasprostranyayushchegosya vysokotemperaturnogo sinteza kak oblasti nauchno-tehnicheskogo protsessa [Concept of SHS as a field of scientific and technical progress]. Chernogolovka: Territoriya, 2003.
23. Ermilov A.G., Bogatyreva E.V. Predvaritel'naya mekhanoaktivatsiya [Preliminary mechanical activation]. Moscow: MISIS, 2012.
24. Riley D.P., Kisi E.H., Phelan D. SHS of  $Ti_3SiC_2$ : Ignition Temperature Depression By Mechanical Activation. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2006. Vol. 26. No. 6. P. 1051–1058.
25. Tsuchida T., Yamamoto S. Mechanical activation assisted self-propagating high-temperature synthesis of ZrC and  $ZrB_2$  in air from Zr/B/C powder mixtures. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2004. Vol. 24. No. 1. P. 45–51.
26. Samsonov G.V. Vysokotemperaturnye karbidy [Refractory carbides]. Kiev: Naukova dumka, 1975.
27. Chen Y-I., Chen S-M. Oxidation study of Ta–Zr coatings. *Thin Solid Films.* 2013. Vol. 529. P. 287–291.
28. Jastin J.F., Jankowiak A. Ultra-high temperature ceramics: densification, properties and thermal stability. *Aerospace Lab.* 2011. No. 3. P. 1–11.
29. Rogachev A.S., Mukasyan A.S. Combustion for Material Synthesis. Boca Raton: CRC Press, 2014.
30. Shcherbakov V.A., Pityulin A.N. Osobennosti goreniya sistemy Ti–C–B [Combustion features in Ti–C–B system]. *Fizika goreniya i vzryva.* 1983. Vol. 19. No. 5. P. 108–111.
31. Emeleus H.J., Sharpe A.G. Advances In Inorganic Chemistry And Radiochemistry. New York: Academic Press, 1966.
32. Ezhov Yu.S., Ignatov N.A., Kuznetsov N.T., Sevast'yanov V.G., Simonenko E.P., Simonenko N.P. Nizkotemperaturnyi sintez nanodispersnykh karbidov tantala, tsirkoniya i gafniya [Low-temperature synthesis of nano-dispersed carbides of tantalum, zirconium and hafnium]. *Zhurnal neorganicheskoi khimii.* 2011. Vol. 56. No. 5. P. 1–4.