

УДК 621.763:669.295

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-2-55-63

Исследование возможности получения однофазного тантал-гафниевого карбида (Ta,Hf)C методом СВС

© 2017 г. **Е.И. Пацера, В.В. Курбаткина, Е.А. Левашов, А.Н. Тимофеев**

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

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

Статья поступила в редакцию 30.01.17 г., подписана в печать 03.02.17 г.

Изучено влияние условий механического активирования (МА) на микроструктуру и фазовый состав реакционных смесей Ta–Hf–C и полученных из них методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) продуктов. Механическое активирование реакционных смесей Ta–Hf–C проводилось в центробежных планетарных мельницах с различной скоростью вращения барабанов. Выявлено, что повышение скорости вращения барабанов с 250 до 900 об/мин снижает масштаб гетерогенности реакционной шихты, уменьшает размер областей когерентного рассеяния тантала и гафния на порядок и приводит к росту степени микродеформации их кристаллических решеток в 1,5–2,0 раза. Экспериментально установлено, что при начальной температуре $T_0 < 550$ К инициировать СВС-реакцию в активированной смеси Ta–Hf–C не представляется возможным. Только при $T_0 = 800$ К, когда адиабатическая температура горения достигла значения 3274 К, в смесях, обработанных при скорости вращения более 678 об/мин, удалось реализовать процесс горения. Из реакционных смесей, активированных по оптимальным режимам, был получен однофазный карбид (Ta,Hf)C с параметром решетки $a = 0,4487$ нм, что соответствует 18,0 ат.% растворенного HfC в TaC. Содержание оксида гафния в продуктах не превышает 1 %. Структура образцов характеризуется высокой пористостью (более 30 %) и малым размером карбидного зерна (менее 10 мкм), что позволило получить порошок (Ta,Hf)C путем измельчения СВС-продукта в шаровой вращающейся мельнице.

Ключевые слова: сверхтугоплавкие карбиды, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), механическое активирование (МА), порошок.

Пацера Е.И. – канд. техн. наук, науч. сотрудник НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4).

E-mail: patsera_yevgeniy@mail.ru.

Курбаткина В.В. – канд. техн. наук, вед. науч. сотрудник НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. E-mail: vvkurb@mail.ru.

Левашов Е.А. – докт. техн. наук, проф., акад. РАЕН, директор НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН, зав. кафедрой порошковой металлургии и функциональных покрытий НИТУ «МИСиС». E-mail levashov@shs.misis.ru.

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

Для цитирования: Пацера Е.И., Курбаткина В.В., Левашов Е.А., Тимофеев А.Н. Исследование возможности получения однофазного тантал-гафниевого карбида (Ta,Hf)C методом СВС // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2017. No. 2. С. 55–63. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-2-55-63.

Patsera E.I., Kurbatkina V.V., Levashov E.A., Timofeev A.N.

Research on the possibility of producing (Ta,Hf)C single-phase tantalum-hafnium carbide by SHS

The paper studies the effect of mechanical activation conditions (MA) on the microstructure and phase composition of Ta–Hf–C reaction mixtures and products derived from them by self-propagating high-temperature synthesis (SHS). The mechanical activation of Ta–Hf–C reaction mixtures was carried out in centrifugal planetary mills with different drum rotation speeds. It was found that an increase in the drum rotation speed from 250 to 900 rpm reduced the heterogeneity scale of the reaction charge, reduced the size of coherent scattering regions of tantalum and hafnium by an order of magnitude, and led to an increase in the strain degree of their crystal lattices by 1,5–2,0 times. It was experimentally established that initiation of the SHS reaction in the activated Ta–Hf–C mixture at an initial temperature $T_0 < 550$ K was not possible. The combustion process was realized in mixtures treated at the rotation speed of more than 678 rpm at $T_0 = 800$ K only, when the adiabatic combustion temperature reached 3274 K. The single-phase carbide (Ta,Hf)C with a lattice parameter $a = 0,44787$ nm corresponding to 18,0 at.% of HfC dissolved in TaC, was obtained from reaction mixtures activated under optimal regimes. The content of hafnium oxide in products does not exceed 1 %. The structure of samples is characterized by high porosity (more than 30 %) and a small carbide grain size (less than 10 μ m), which made it possible to obtain the (Ta,Hf)C powder by milling the SHS product in a ball mill.

Keywords: ultra-refractory carbides, self-propagating high-temperature synthesis (SHS), mechanical activation (MA), powder.

Patsera E.I. – Cand. Sci. (Tech.), Researcher, SEC SHS MISIS–ISMAN (119049, Russia, Moscow, Leninsky pr., 4).

E-mail: patsera_yevgeniy@mail.ru.

Kurbatkina V.V. – Cand. Sci. (Tech.), Leading researcher, SEC SHS MISIS–ISMAN. E-mail: vvkurb@mail.ru.

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

Timofeev A.N. – Dr. Sci. (Tech.), 1-st Deputy director general of the Open Joint Stock Company «Composit» (141070, Russia, Moskovskii region, Korolev, Pionerskaya str., 4). E-mail: info@composit-mv.ru.

Citation: Patsera E.I., Kurbatkina V.V., Levashov E.A., Timofeev A.N. Issledovanie vozmozhnosti polucheniya odnofaznogo tantal-gafnievogo karbida (Ta,Hf)C metodom SVS. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2017. No. 2. С. 55–63. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-2-55-63.

Введение

Перед современной аэрокосмической промышленностью стоит проблема разработки сверхтугоплавких материалов для применения в ракетных соплах и гиперзвуковых прямоточных воздушно-реактивных двигателях с рабочими температурами более 3000 °С. В таких условиях традиционно используемые композиционные материалы на основе карбида кремния, армированного углеродными волокнами, быстро разрушаются вследствие окислительной эрозии. Для их замены перспективными являются сверхтугоплавкие материалы, которые помимо высокой температуры плавления обладают высокой фазовой стабильностью в широком интервале температур, химической стойкостью и удовлетворительными механическими свойствами.

Известно, что у карбидов тантала и гафния одни из самых высоких температур плавления (3880 и 3890 °С соответственно [1–3]), и вместе с тем они устойчивы к коррозионным средам, термическим ударам и окислению [4–7]. Эти соединения имеют неограниченную взаимную растворимость. Как правило, твердые растворы обладают более высокими твердостью и термической стабильностью по сравнению с элементами, их образующими. В частности, температура плавления карбида (Ta,Hf)C с содержанием 20 % HfC, по данным [1–3], составляет 4215 °С.

Такие материалы очень перспективны для применения в аэрокосмической промышленности. Однако задача производства однофазного двойного карбида (Ta,Hf)C представляется затруднительной из-за необходимости длительного высокотемпературного спекания для завершения диффузионных процессов. Например, в работе [8] так и не было достигнуто однофазное состояние спеченных таблеток TaC–ZrC, TaC–HfC.

В большинстве случаев используются традиционные методы получения тугоплавких карбидов, такие как карботермическое восстановление оксидов или реакция металлов с углеродом (температуры синтеза обычно составляют 1800–2500 °С) [9].

Существуют и более современные технологии получения однофазных двойных карбидов заданного состава. Один из них — гибридный метод синтеза нанокристаллических тугоплавких карбидов, включающий несколько стадий: контролируемый гидролиз прекурсоров в присутствии полимерного источника углерода с образованием геля; его сушка; предварительная термическая обработка с формированием высокодисперсной, химически активной исходной смеси «оксид металла — углерод»; карботермический синтез при пониженном давлении и умеренных температурах [9]. Имеются сообщения об электролитическом получении порошка карбида гафния в ванне расплава хлоридов [10].

Применительно к получению карбидов тугоплавких металлов большой интерес представляет метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в силу простоты, экологической безопасности и экономической эффективности [11–18]. СВС-технологии относятся к числу энергоэффективных, так как позволяют за один технологический цикл синтезировать новые вещества и материалы, в том числе порошковые и объемные. Первые работы, посвященные получению карбидов циркония, тантала и гафния методом СВС и изучению его свойств, были выполнены А.Г. Мержановым и И.П. Боровинской еще в 1972 г. [19].

В системе тантал—углерод СВС характеризуется тем, что ведущей стадией процесса является твердофазная диффузия углерода в тантал, причем перенос углерода к поверхности тантала осуществляется через газовую фазу посредством рециркуляции СО и СО₂ по циклу Будуара—Белла. В работе [20] из механически активированных смесей (МА СВС) был синтезирован подобный двойной карбид в системе (Ta,Zr)C с содержанием ZrO₂ до 2 %. В работе [21] изучено влияние условий МА на состав и структуру реакционной смеси и конечного продукта, где найдены технические решения, позволившие получить однофазный твердый раствор (Ta,Zr)C без примесей оксида циркония.

Таблица 1. Характеристики исходных порошков

Исходный материал	Марка порошка	Удельная пов-ть, м ² /г	Дисперсность, мкм
Тантал	ТаПМ (ТУ 95-251-83)	0,02	<150
Гафний	ГФМ-2 (ТУ 1870-258-00196109-01)	0,02	<200
Углерод технический	П804Т (ТУ 38-1154-88)	15	0,2

В данной работе исследована возможность получения методом МА СВС однофазного тантал-гафниевого карбида (Ta,Hf)C.

Методика экспериментов

В качестве исходных материалов использовались порошки тантала, гафния и сажи, выпускаемые в России, характеристики которых представлены в табл. 1. Состав экспериментальной смеси следующий, мас. %: 75,21Ta—18,55Hf—6,24C.

Механическое активирование реакционных смесей Ta—Hf—C проводили в центробежных планетарных мельницах АИР-0.015 и Активатор 2S. Соотношение масс шаров и шихты составляло 20 : 1. Продолжительность МА варьировали от 1 до 15 мин, а сам процесс проводили в атмосфере воздуха по двум схемам:

1 — одновременная загрузка в барабаны мельницы всех компонентов;

2 — загрузка в барабаны первоначально гафния и сажи, их механическое активирование, затем добавление тантала и сажи и дальнейшее МА, после чего брикетирование МА-смеси до относительной плотности 55—60 %, загрузка в песчаную пресс-форму и СВС-компактирование при минимальном давлении. Таким образом были получены пористые заготовки, которые легко подвергались измельчению в шаровой мельнице в течение 3 ч до зернистости менее 3 мкм.

Исследования влияния начальной температуры (T_0) на температуру (T_r) и скорость (U_r) горения проводили с использованием лабораторного исследовательского СВС-реактора по методике [22] на цилиндрических брикетах диаметром 10 мм, высотой 15 мм и относительной плотностью 60 %. Величину T_r измеряли с помощью W—Re-термопары BP5/BP20, для установки которой в образце просверлили отверстие глубиной ~4 мм и диаметром 2 мм. Скорость горения определяли методом скоростной видеосъемки с помощью камеры Panasonic WV-BL600 при 15-кратном увеличении изображения.

Синтез образцов из МА-смесей осуществляли по технологии силового СВС-компактирования в песчаной пресс-форме [20]. При этом использовалась «химическая печь» из реакционной смеси состава Ti—B—C с температурой горения 3200 К [22]. Из опыта работы [28] выбрано соотношение масс шихты и «химической печи», равное 1 : 1,5.

Порошки двойного карбида (Ta,Hf)C получали измельчением пористых заготовок в щековой дробилке до получения гранул фракции менее 0,5 мм, которые подвергали размолу в герметичном барабане шаровой вращающейся мельницы объемом 3 л с твердосплавной футеровкой. Данная методика описана в работе [21]. Зернистость полученных порошков определяли методом лазерной дифракции на приборе Fritsch Analysette 22 microtec plus.

Металлографические шлифы готовили на установке Rotopol-21 фирмы «Struers». Для анализа микроструктуры исходной шихты и синтезированных образцов использовали сканирующий электронный микроскоп S-3400N («Hitachi»), оснащенный рентгеновским энергодисперсионным спектрометром NORAN.

Фазовый состав продуктов горения изучали методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием монохроматического CuK_α -излучения. Съемка велась в режиме пошагового сканирования в интервале углов $2\theta = 10\div110^\circ$ с шагом $0,1^\circ$ при экспозиции на каждую точку по 4 с. Полученные спектры обрабатывались по картотеке JCPDS.

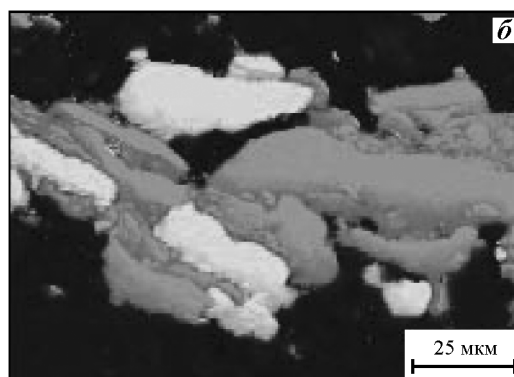
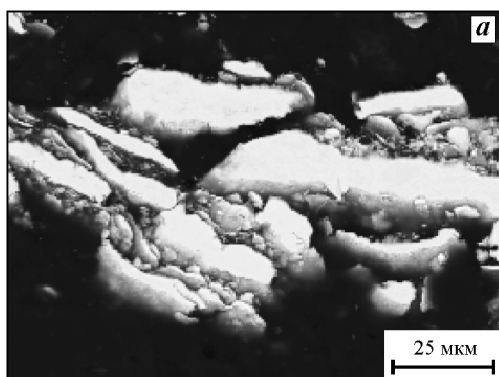
Результаты и их обсуждение

Исследования влияния продолжительности МА (τ) в мельнице АИР ($\omega = 250$ об/мин) на морфологию частиц Ta, Hf и сажи (рис. 1, а—г) показали, что частицы металлов измельчаются и расплющиваются, образуя через 10 мин композитные гранулы, состоящие из слоев тантала и гафния, разделенных тонкими прослойками сажи длиной несколько десятков микрометров и толщиной 1—3 мкм. Активирование более 10 мин приводит к

АИР

$\tau = 10$ мин

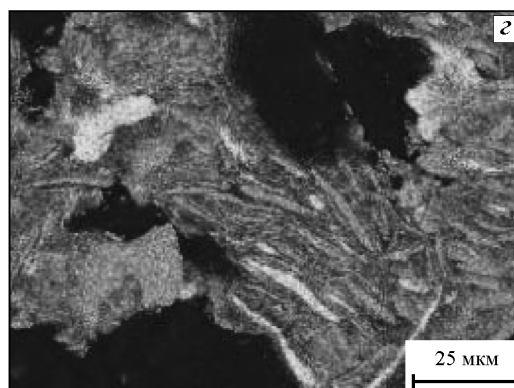
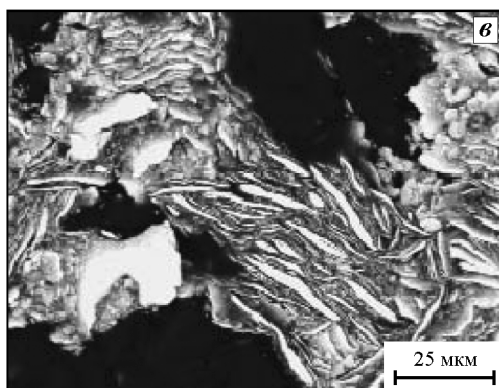
$\omega = 250$ об/мин



АИР

$\tau = 15$ мин

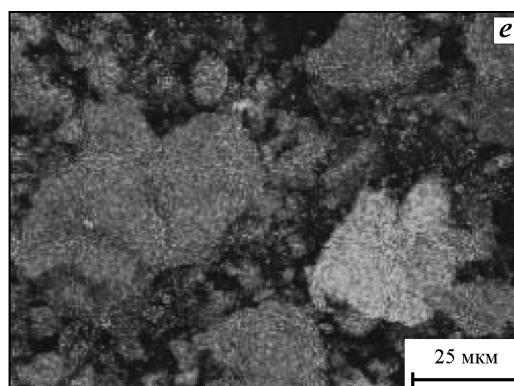
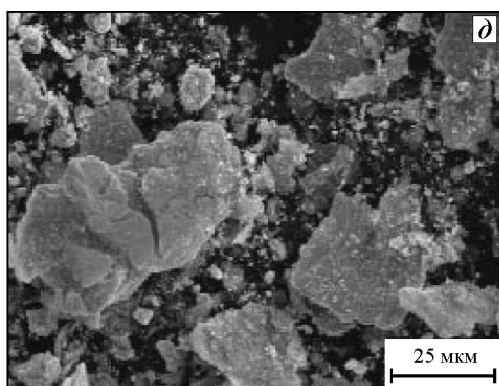
$\omega = 250$ об/мин



Активатор 2S

$\tau = 10$ мин

$\omega = 678$ об/мин



Активатор 2S

$\tau = 10$ мин

$\omega = 900$ об/мин

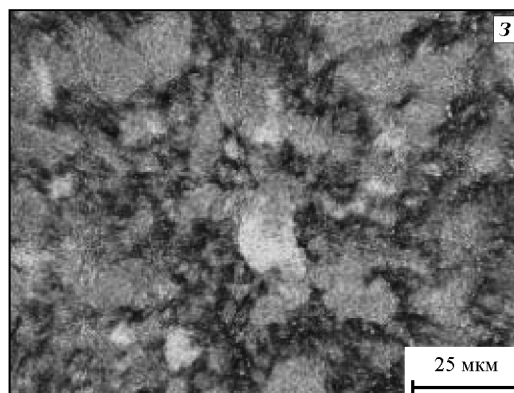
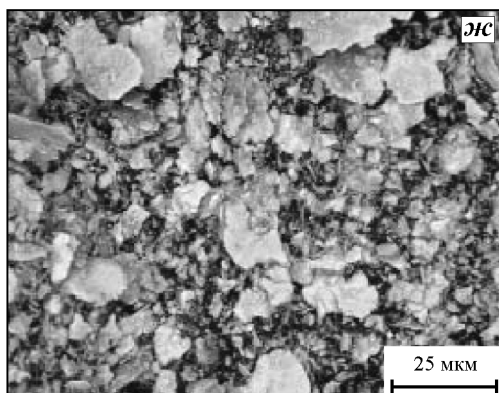


Рис. 1. Микроструктура шихты Ta–Hf–C и ЭДС карты (б–е) распределения элементов после МА в планетарных мельницах АИР (а–г) и Активатор 2S (д–з)

Ta – ●, Hf – ○

существенному уменьшению масштаба гетерогенности, однако из-за высокого сродства гафния к кислороду реакционные смеси становятся высокопирофорными, и работа с ними не представлялась возможной.

Оптимальному состоянию реагентов для осуществления СВС соответствуют определенная дислокационная структура металла и необходимая для стационарного горения реакционная поверхность смеси. Поэтому для оценки влияния МА на структуру компонентов исследовали уширение рентгеновских линий порошков гафния и тантала. Физическое уширение линий определяли методом гармонического анализа профиля рентгеновской линии [23].

Было изучено влияние продолжительности активирования на изменение степени микродеформации кристаллической решетки (ϵ) и размера областей когерентного рассеяния (ОКР) компонентов смесей в мельнице АИР при $\omega = 250$ об/мин. Как показало сравнение полученных данных, в интервале $\tau = 5\div 15$ минут изменение размера ОКР и ϵ незначительно и сопоставимо с ошибкой измерений. Так, ОКР для гафния после 5 мин обработки составила 37 нм, а после 15 мин — 34 нм, для тантала — соответственно 47 и 50 нм. Изменение степени микродеформации решетки гафния при 5 и 15 мин МА составило 0,38 и 0,33 %, а для тантала — 0,28 и 0,32 % соответственно.

В табл. 2 приведены значения ОКР и ϵ для смеси после 10 мин МА. Полученные результаты указывают на то, что обработка в данной мельнице не приводит к заметному росту внутренней энергии системы, что подтверждено дальнейшими экспериментами.

Для увеличения эффективности МА исследовали процесс в планетарной мельнице Активатор 2S с водяным охлаждением и возможностью изменения скорости вращения барабанов до 900 об/мин. В этом аппарате активирование проводилось при $\omega = 678$ и 900 об/мин. В обоих случаях смесь состояла из равноосных частиц раз-

мером до 30 мкм с равномерным распределением элементов. При скорости вращения 900 об/мин распределение элементов более однородное, а по размерам более узкое. На рис. 1, д—з представлены микроструктуры и карты распределения элементов в реакционной шихты после МА при $\omega = 678$ и 900 об/мин.

Анализ тонкой структуры МА-смесей (табл. 2) показал, что на нее влияет скорость вращения мельницы. Обработка в Активаторе 2S по сравнению с мельницей АИР ($\omega = 250$ об/мин, см. табл. 2) привела к уменьшению размера ОКР на порядок, а степени микродеформации тантала и гафния решетки увеличились в 1,5—2,0 раза. Также в Активаторе 2S была опробована схема 2 — последовательная загрузка компонентов смеси в барабаны для более полного измельчения частиц гафния. В результате самые крупные из них уменьшились с 40—60 до 20—30 мкм, но на размер ОКР и степень микродеформации это не оказало существенного влияния.

Далее было проведено исследование процесса горения в МА-смесях Ta—Hf—C. С точки зрения механизма и кинетики горения система Ta—Hf—C схожа с ранее изученной Ta—Zr—C [20]. В обоих случаях имеются две основные химические реакции, одна из которых протекает по механизму реакционной диффузии через расплав, а другая — при существенной роли газофазного переноса одного реагента к другому. Экспериментально установлено, что при $T_0 < 550$ К смеси состава Ta—Hf—C не горят. По-видимому, это связано с недостаточной экзотермичностью и высокими температурами плавления исходных реагентов, в частности гафния ($T_{пл} = 2506$ К), по сравнению с цирконием (2128 К). Кроме того, частицы гафния являются более инертными из-за образования на их поверхности пассивирующей пленки оксида гафния, химическая стойкость которого выше, чем оксида циркония. В результате только при $T_0 = 800$ К, когда адиабатическая температура горения достигла 3274 К, в смесях после МА в Активаторе 2S удалось реализовать процесс горения.

Отметим, что измеренная температура горения составляла 2400 К — это значительно ниже расчетного адиабатического значения и связано с интенсивным газовыделением и теплообменом с окружающей средой, что привело к потере теплового контакта спая термпары с образцом в процессе горения.

Таблица 2. Значения размера ОКР и микродеформации после МА шихты в течение 10 мин

ω , об/мин	Hf		Ta	
	ОКР, нм	ϵ , %	ОКР, нм	ϵ , %
250	42	0,37	47	0,29
678	7	0,45	10	0,6
900	5	0,6	7	0,76

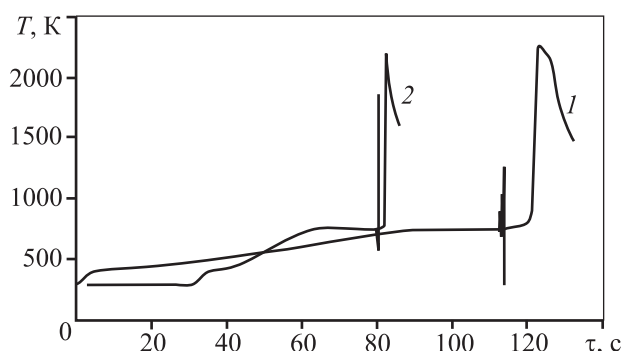


Рис. 2. Профиль волны горения смесей Ta—Hf—C (1) и (Hf + C)—(Ta + C) (2), механически активированных в планетарной мельнице Активатор 2S в течение 10 мин по схемам 1 и 2

Исследуя профили волны горения, была установлена аналогия с системой Ta—Zr—C [18], которая состояла в том, что при одновременном МА всех реагентов после начала нагрева отмечается саморазогрев смеси. Как видно из рис. 2 (кр. 1), при нагреве смеси, приготовленной по схеме 1, температура от момента включения печи достигала 432 K за 16 с, после чего темп нагрева образца замедлился. На 90-й секунде образец нагрелся до 750 K, и печь была отключена. На 113-й секунде был включен поджиг, и на 120-й секунде началось горение. Максимальная температура составила 2273 K. На профиле волны горения (рис. 2, кр. 2) представлено изменение температуры образца, активированного по схеме 2. Через 30 с от момента начала эксперимента был включен нагрев и за 7 с образец быстро нагрелся от комнатной температуры до 420 K, после чего внешний нагрев отключили. Когда образец нагрелся до температуры 764 K, темп саморазогрева замедлился и был произведен поджиг смеси с последующей СВС-реакцией. Температура горения составила 2200 K.

Вероятной причиной саморазогрева образца после МА по схеме 2 является реакция окисления гафния кислородом, накопившимся в шихте в процессе МА. По данным химического анализа с ростом времени МА концентрация общего кислорода увеличилась с 0,7 % в шихте, приготовленной в конусном смесителе, до 2,5 % после 10 мин МА в Активаторе 2S. В смеси, приготовленной по схеме 1, такой эффект не наблюдался. Вероятно, концентрация кислорода в смеси по схеме 2 выше из-за того, что он добавлялся в момент дозагрузки Ta + C. В дальнейших экспериментах использовали только смеси, приготовленные по схеме 1.

Из всех МА-смесей были изготовлены образ-

цы диаметром 48 мм и высотой 10 мм и проведены процессы синтеза по технологии СВС-компактирования при одинаковых технологических параметрах. Увеличение масштабного фактора и оптимизация условий проведения СВС-компактирования позволили инициировать СВС-реакцию во всех смесях. На рис. 3, а, б представлены микроструктуры продукта синтеза из смеси Ta—Hf—C после МА в планетарной мельнице АИР в течение 10 мин. Продукт представлял собой пористый брикет ($\Pi = 40\%$) с размером карбидных зерен 1—5 мкм. Повышенная пористость обусловлена тем, что температура горения оказалась ниже температуры плавления карбида, а твердофазное спекание за несколько секунд выдержки под давлением не могло привести к заметной усадке.

Исследования фазового состава продуктов синтеза показали наличие твердого раствора на основе карбида тантала TaC (84 %) с периодом решетки $a = 0,4452$ нм, а также карбида гафния (6 %) и диоксида гафния (10 %). Дальнейшее увеличение продолжительности МА в планетарной мельнице АИР не изменило концентрацию гафния в карбиде тантала, но привело к загрязнению смеси и продукта железом вследствие натирания мелющих тел и стенок барабанов.

Микроструктура продуктов синтеза из МА-смесей Ta—Hf—C, приготовленных по схеме 1 в планетарной мельнице Активатор 2S при $\tau = 10$ мин и $\omega = 678$ и 900 об/мин, приведена на рис. 3, в, г. Видно, что скорость вращения слабо влияет на морфологию продуктов. В образцах из смесей, полученных при $\omega = 900$ об/мин, средний размер зерна немного больше за счет уменьшения доли мелких зерен. В продуктах из смесей, приготовленных при 678 об/мин, объемная доля зерен размером менее 1 мкм составляет 30 %, а при 900 об/мин — не более 15 %.

Из данных РФА (табл. 3) следует, что при одинаковом времени МА, но более интенсивном режиме доля двойного карбида (Ta,Hf)C увеличивается и достигает максимума при скорости вращения $\omega = 900$ об/мин.

В результате оптимизации условий МА и последующего СВС-компактирования [21] был получен однофазный карбид (Ta,Hf)C с параметром решетки 0,4487 нм и минимальным содержанием оксида гафния ($\leq 1,0\%$).

Порошок (Ta,Hf)C заданного состава с 18,0 ат.% растворенного HfC был приготовлен путем размола высокопористых продуктов синтеза с каркас-

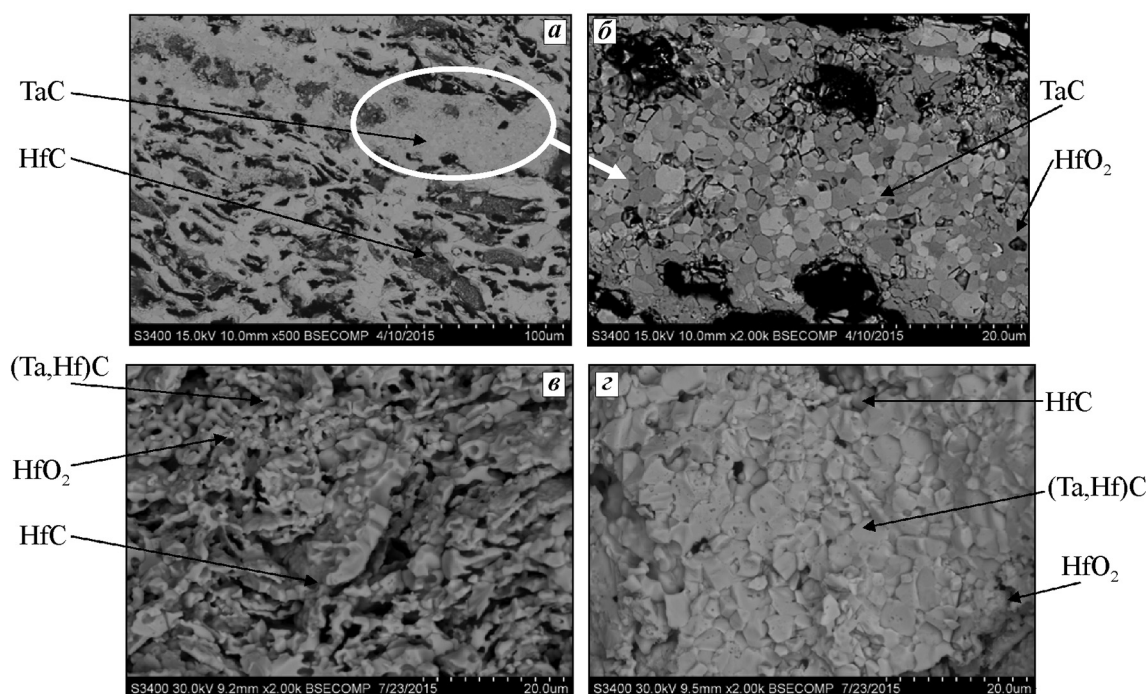


Рис. 3. Микроструктура продуктов синтеза из шихты Ta–Hf–C после 10 мин МА в планетарной мельнице АИР при $\omega = 250$ об/мин (а, б) и Активаторе 2S при $\omega = 678$ (в) и 900 (г) об/мин
а – увеличение 500 $\times$; б–г – 2000 $\times$

Таблица 3. Фазовый состав продуктов синтеза из шихты Ta–Hf–C после 10 мин МА

ω , об/мин	Фазовый состав, %	Период решетки, а, нм
250	84TaC	0,4452
	6HfC,	0,4618
	10HfO ₂	—
678	81(Ta,Hf)C	0,44658
	5HfC,	0,4616
	14HfO ₂	—
900	2HfC	0,4614
	88(Ta,Hf)C	0,44868
	10HfO ₂	—

ной структурой. На рис. 4 показаны морфология и гранулометрический состав порошков. При разрушении каркаса частицы приобретают осколочную форму. Поскольку карбид (Ta,Hf)C является хрупким материалом, то через 60 мин измельчения в шаровой мельнице порошок имеет средний диаметр частиц 8–10 мкм (рис. 4, б). Доля частиц размером менее 1 мкм составляет 25–30 %. При увеличении времени обработки до 3 ч основная фракция порошка становится менее 3 мкм.

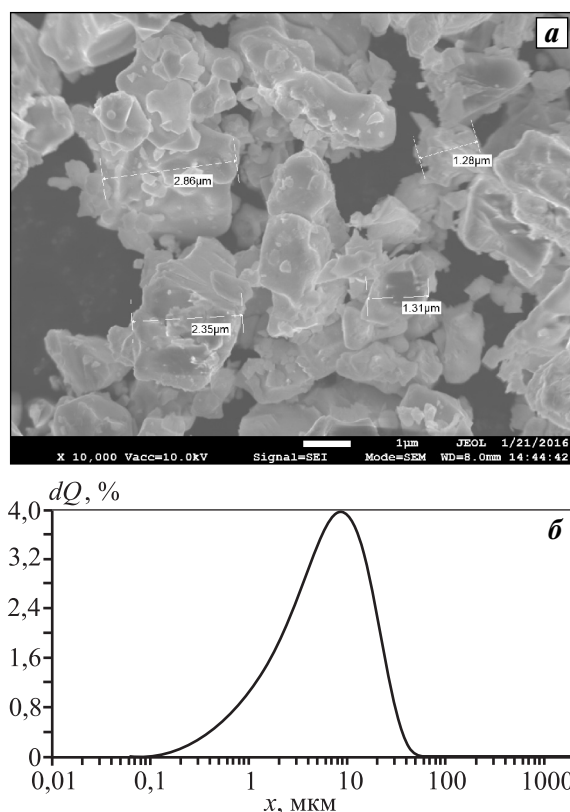


Рис. 4. Морфология (а) и дифференциальная кривая распределения частиц порошка (Ta,Hf)C по размерам (б) после обработки в шаровой мельнице в течение 60 мин

Заключение

Изучено влияние условий механического активирования на микроструктуру и фазовый состав реакционных смесей Ta—Hf—C и полученных из них продуктов. Найденны условия, при которых продукты синтеза представляют собой практически однофазный двойной карбид (Ta,Hf)C с параметром решетки $a = 0,4487$ нм, что соответствует 18,0 ат.% растворенного HfC, содержащего менее 1 % HfO₂. Получен субмикронный порошок (Ta,Hf)C с размером частиц менее 3 мкм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках Программы повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» среди ведущих мировых научно-образовательных центров (грант К2-2016-002).

Литература

1. Gaballa O., Cook B., Russell A.M. Reduced-temperature processing and consolidation of ultra-refractory Ta₄HfC₅ // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2013. Vol. 41. P. 293—299.
2. 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 Ta₄ZrC₅ and tantalum-hafnium carbide Ta₄HfC₅ via sol-gel technology // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. Vol. 56. No. 11. P. 1681—1687.
3. Ghaffari S.A., Faghihi-Sani M.A., Golestani-Fard F., Mandal H. Spark plasma sintering of TaC—HfC UHTC via disilicides sintering aids // J. Eur. Ceram. Soc. 2013. Vol. 33. No. 8. P. 1479—1484.
4. Pierson H.O. Handbook of refractory carbides and nitrides properties, characteristics. Processing and applications. Handbook, Noyes publ. Westwood, New Jersey, USA, 1996.
5. Sciti D., Silvestroni L., Guicciardi S., Fabbri D.D., Bellosi A. Processing, mechanical properties and oxidation behavior of TaC and HfC composites containing 15 vol% TaSi₂ or MoSi₂ // J. Mater. Res. 2009. Vol. 24. No. 6. P. 2056—2065.
6. Silvestroni L., Sciti D., Kling J., Lauterbach S., Kleebe H.-J. Sintering mechanisms of zirconium and hafnium carbides doped with MoSi₂ // J. Amer. Ceram. Soc. 2009. Vol. 92. No. 7. P. 1574—1579.
7. Osama Gaballa. Processing development of 4TaC—HfC and related carbides and borides for extreme environments: Graduate Theses and Diss. 12635. 2012.
8. Ghaffari S.A., Faghihisani M.A., Golestanifard 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.
9. Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Ежов Ю.С., Игнатов Н.А., Кузнецов Н.Т. Низкотемпературный синтез карбида тантала через транспарентный тантал-углеродсодержащий гель // Неорг. матер. 2010. Vol. 46. No. 5. P. 563—569.
10. Abdelkader A.M., Fray D.J. Electrochemical synthesis of hafnium carbide powder in molten chloride bath and its densification // J. Eur. Ceram. Soc. 2012. Vol. 32. No. 16. P. 4481—4487.
11. Мержанов А.Г. Концепция развития самораспространяющегося высокотемпературного синтеза как области научно-технического процесса. Черноголовка: Территория, 2003.
12. Varma A., Lebrat J.-P. Combustion synthesis of advanced materials // Chem. Eng. Sci. 1992. Vol. 47. P. 2179—2194.
13. Lackner M. Combustion synthesis — novel routes to novel materials. Nanchang, 2010.
14. 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.
15. Liu G., Li J., Chen K. Combustion synthesis of refractory and hard materials: A review // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2013. Vol. 39. P. 90—102.
16. Rogachev A.S., Mukasyan A.S. Combustion for material synthesis. CRC Press, 2014.
17. Merzhanov A.G. Solid flames: Discoveries, concepts, and horizons of cognition // Combust. Sci. Technol. 1994. Vol. 98. No. 4—6. P. 307—336.
18. Munir Z., Anselmi-Tamburini U. Self-propagating exothermic reactions: The synthesis of high-temperature materials by combustion // Mater. Sci. Rep. 1989. Vol. 3. No. 6. P. 279—365.
19. Мержанов А.Г., Боровинская И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений // Докл. АН СССР. 1972. Т. 204. No. 2. С. 336—339.
20. 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.
21. Kurbatkina V.V., Patsera E.I., Vorotilo S.A., Levashov E.A., Timofeev A.N. Conditions for fabricating single-phase (Ta,Zr)C carbide by SHS from mechanically activated reaction mixtures // Ceram. Int. 2016. Vol. 42. No. 15. P. 16491—16498.
22. Щербаков В.А., Питюлин А.Н. Особенности горения системы Ti—C—B // Физика горения и взрыва. 1983. Vol. 19. No. 5. С. 108—111.

23. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ: Учеб. пос. для вузов. М.: МИСиС, 1994.

References

- Gaballa O., Cook B., Russell A.M. Reduced-temperature processing and consolidation of ultra-refractory Ta₄HfC₅. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2013. Vol. 41. P. 293–299.
- Simonenko E.P., Ignatov N.A., Simonenko N.P., Ezhov Yu.S., Sevast'yanov V.G., Kuznetsov N.T. Synthesis of highly dispersed super-refractory tantalum-zirconium carbide Ta₄ZrC₅ and tantalum-hafnium carbide Ta₄HfC₅ via sol-gel technology. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2011. Vol. 56. No. 11. P. 1681–1687.
- Ghaffari S.A., Faghihi-Sani M.A., Golestani-Fard F., Mandal H. Spark plasma sintering of TaC–HfC UHTC via disilicides sintering aids. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2013. Vol. 33. No. 8. P. 1479–1484.
- Pierson H.O. Handbook of refractory carbides and nitrides properties, characteristics. Processing and applications. Handbook, Noyes publ. Westwood, New Jersey, USA, 1996.
- 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% TaSi₂ or MoSi₂. *J. Mater. Res.* 2009. Vol. 24. No. 6. P. 2056–2065.
- Silvestroni L., Sciti D., Kling J., Lauterbach S., Kleebe H.-J. Sintering mechanisms of zirconium and hafnium carbides doped with MoSi₂. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2009. Vol. 92. No. 7. P. 1574–1579.
- Osama Gaballa. Processing development of 4TaC–HfC and related carbides and borides for extreme environments: Graduate Theses and Diss. 12635. 2012.
- Ghaffari S.A., Faghihisani M.A., Golestanifard F., Nojabay 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.
- Sevast'yanov V.G., Simonenko E.P., Simonenko N.P., Ezhov Yu.S., Ignatov N.A., Kuznetsov N.T. Nizkotemperaturnyi sintez karbida tantala cherez transparentnyi tantaluglerodsoderzhashchii gel' [Low-temperature synthesis of tantalum carbide through a transparent tantalum-carbon-containing gel]. *Neorganicheskie materialy.* 2010. Vol. 46. No. 5. P. 563–569.
- Abdelkader A.M., Fray D.J. Electrochemical synthesis of hafnium carbide powder in molten chloride bath and its densification. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2012. Vol. 32. No. 16. P. 4481–4487.
- Merzhanov A.G. Kontseptsiya razvitiya samorasprostranyayushchegosya vysokotemperaturnogo sinteza kak oblasti nauchno-tekhnicheskogo protsessa [The concept of SHS as a field of scientific and technical process]. Chernogolovka: Territoriya, 2003.
- Varma A., Lebrat J.-P. Combustion synthesis of advanced materials. *Chem. Eng. Sci.* 1992. Vol. 47. P. 2179–2194.
- Lackner M. Combustion synthesis — novel routes to novel materials. Nanchang, 2010.
- 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.
- Liu G., Li J., Chen K. Combustion synthesis of refractory and hard materials: A review. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2013. Vol. 39. P. 90–102.
- Rogachev A.S., Mukasyan A.S. Combustion for material synthesis. CRC Press, 2014.
- Merzhanov A.G. Solid flames: Discoveries, concepts, and horizons of cognition. *Combust. Sci. Technol.* 1994. Vol. 98. No. 4–6. P. 307–336.
- Munir Z., Anselmi-Tamburini U. Self-propagating exothermic reactions: The synthesis of high-temperature materials by combustion. *Mater. Sci. Rep.* 1989. Vol. 3. No. 6. P. 279–365.
- Merzhanov A.G., Borovinskaya I.P. Samorasprostranyayushchiysya vysokotemperaturnyi sintez tugoplavkikh neorganicheskikh soedinenii [SHS refractory inorganic compounds]. *Doklady Akademii nauk SSSR.* 1972. Vol. 204. No. 2. P. 336–339.
- 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.
- Kurbatkina V.V., Patsera E.I., Vorotilo S.A., Levashov E.A., Timofeev A.N. Conditions for fabricating single-phase (Ta,Zr)C carbide by SHS from mechanically activated reaction mixtures. *Ceram. Int.* 2016. Vol. 42. No. 15. P. 16491–16498.
- Shcherbakov V.A., Pityulin A.N. Osobennosti goreniya sistemy Ti–S–V [Features of the system combustion Ti–C–B]. *Fizika goreniya i vzryva.* 1983. Vol. 19. No. 5. P. 108–111.
- Gorelik C.C., Skakov Yu.A., Rastorguev L.N. Rentgeno-graficheskii i elektronno-opticheskii analiz [X-ray and electron-optical analysis]. Moscow: MISIS, 1994.