

УДК 621-033.6:669.018.9; 621-033.6:666.1/.7; 621-033.6:666.1

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-3-45-54

Получение нестехиометрического тантал-гафниевого карбонитрида и исследование его окислительной стойкости

© 2022 г. **В.С. Суворова, А.А. Непанушев, Д.О. Московских, К.В. Кусков**

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Россия

Статья поступила в редакцию 14.04.2022 г., доработана 21.04.2022 г., подписана в печать 29.04.2022 г.

Аннотация: В данной работе комбинацией методов механического активирования (МА) и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) получен порошок нестехиометрического тантал-гафниевого карбонитрида структурного типа $Fm3m$ (225). Механическое активирование в течение 60 мин в низкоэнергетическом режиме (347 об/мин) приводит к формированию композиционных частиц Ta/Hf/C слоистой структуры, размер которых варьируется от 1 до 20 мкм, и способствует равномерному распределению элементов. Продуктом СВС механоактивированной смеси Ta + Hf + C в среде азота (0,8 МПа) является однофазный порошок тантал-гафниевого карбонитрида состава $Ta_{0,25}Hf_{0,75}C_{0,5}N_{0,3}$, частицы которого характеризуются губчатой морфологией с порами и кавернами и состоят из субмикронных зерен. Посредством искрового плазменного спекания (ИПС) получен объемный образец тантал-гафниевого карбонитрида, размер зерен которого варьируется от 3 до 5 мкм, с относительной плотностью $98,2 \pm 0,3 \%$, твердостью $19,8 \pm 0,2$ ГПа и трещиностойкостью $5,4 \pm 0,4$ МПа·м^{1/2}. Кинетика окисления (Ta,Hf)CN при температуре 1200 °С на воздухе описывается параболическим законом, что свидетельствует о формировании оксидного слоя $Hf_6Ta_2O_{17} + mHfO_2$ с низкой скоростью диффузии кислорода, скорость окисления при этом составляет 0,006 мг/(см²·с). Предложен механизм окисления (Ta,Hf)CN, заключающийся в том, что на первой стадии на поверхности зерен формируются Ta_2O_5 и HfO_2 , которые на второй стадии вступают в реакцию друг с другом с образованием гомологичной сверхструктуры $Hf_6Ta_2O_{17}$ и моноклинного HfO_2 . Высвобождение газообразных продуктов окисления CO, CO₂, NO и NO₂ сопровождается образованием пор и трещин.

Ключевые слова: карбонитрид, механическое активирование, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), керамика, искровое плазменное спекание (ИПС), окислительная стойкость.

Суворова В.С. – аспирант кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий, инженер научного проекта НИЦ «Конструкционные керамические наноматериалы», НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: buynevich.vs@misis.ru.

Непанушев А.А. – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник НИЦ «Конструкционные керамические наноматериалы», НИТУ «МИСиС». E-mail: anepapushev@gmail.com.

Московских Д.О. – канд. техн. наук, директор НИЦ «Конструкционные керамические наноматериалы», НИТУ «МИСиС». E-mail: mos@misis.ru.

Кусков К.В. – науч. сотрудник НИЦ «Конструкционные керамические наноматериалы», НИТУ «МИСиС». E-mail: kkuskov@misis.ru.

Для цитирования: Суворова В.С., Непанушев А.А., Московских Д.О., Кусков К.В. Получение нестехиометрического тантал-гафниевого карбонитрида и исследование его окислительной стойкости. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2022. Т. 16. No. 3. С. 45–54. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-3-45-54.

Fabrication and oxidation resistance of the non-stoichiometric tantalum-hafnium carbonitride

V.S. Suvorova, A.A. Nepapushev, D.O. Moskovskikh, K.V. Kuskov

National University of Science and Technology (NUST) «MISIS», Moscow, Russia

Received 14.04.2022, revised 21.04.2022, accepted for publication 29.04.2022

Abstract: This research was conducted to obtain non-stoichiometric tantalum-hafnium carbonitride powder of the $Fm3m$ (225) structural type using a combination of mechanical activation (MA) and self-propagating high-temperature synthesis (SHS) methods. Mechanical activation for 60 min in a low-energy mode (347 rpm) forms Ta/Hf/C composite particles 1 to 20 μm in size with a layered structure and contributes to a uniform distribution of elements. SHS of a mechanically activated Ta + Hf + C mixture in a nitrogen

atmosphere (0.8 MPa) leads to the formation of a single-phase tantalum-hafnium carbonitride powder with the $Ta_{0.25}Hf_{0.75}C_{0.5}N_{0.3}$ composition where particles feature by a «spongy» morphology with pores and caverns and consist of submicron grains. Spark plasma sintering (SPS) was used to obtain a bulk sample of tantalum-hafnium carbonitride with a grain size of 3 to 5 μm , relative density of $98.2 \pm 0.3 \%$, hardness of 19.8 ± 0.2 GPa, and crack resistance of 5.4 ± 0.4 MPa·m^{1/2}. The kinetics of (Ta,Hf)CN oxidation at 1200 °C in air is described by a parabolic law suggesting the formation of an $Hf_6Ta_2O_{17} + mHfO_2$ oxide layer with a low oxygen diffusion rate where the oxidation rate is 0.006 mg/(cm²·s). A (Ta,Hf)CN oxidation mechanism is proposed, which states that Ta_2O_5 and HfO_2 are formed on the surface of grains at the first stage that react with each other at the second stage to form a $Hf_6Ta_2O_{17}$ homologous superstructure and monoclinic HfO_2 . CO, CO₂, NO and NO₂ gaseous oxidation products are released with the formation of pores and cracks.

Keywords: carbonitride, mechanical activation, self-propagating high-temperature synthesis (SHS), ceramics, spark plasma sintering (SPS), oxidation resistance.

Suvorova V.S. – Postgraduate student, Department of powder metallurgy and functional coatings, Engineer of the scientific project of the Science and Research Center (SRC) «Functional nanoceramic», National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskiy pr., 4). E-mail: buynevich.vs@misys.ru.

Nepapushev A.A. – Cand. Sci. (Eng.), Senior researcher, SRC «Functional nanoceramic», NUST «MISIS». E-mail: anepapushev@gmail.com.

Moskovskikh D.O. – Cand. Sci. (Eng.), Director of SRC «Functional nanoceramic», NUST «MISIS». E-mail: mos@misys.ru.

Kuskov K.V. – Research scientis, SRC «Functional nanoceramic», NUST «MISIS». E-mail: kkuskov@misys.ru.

For citation: Suvorova V.S., Nepapushev A.A., Moskovskikh D.O., Kuskov K.V. Fabrication and oxidation resistance of the non-stoichiometric tantalum-hafnium carbonitride. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2022. Vol. 16. No. 3. P. 45–54 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-3-45-54.

Введение

Несмотря на появление новых перспективных для различных применений материалов, немногие из них могут выдерживать интенсивные механические и тепловые нагрузки при температурах выше 2000 °C. Практически единственным выбором остаются соединения переходных металлов IVB и VB групп: бориды, карбиды и нитриды. Данные материалы за счет наличия сильных ковалентных и ионных связей обладают высокими температурами плавления (>2500 °C) и механическими и теплофизическими свойствами, а также химической и фазовой стабильностью [1, 2]. Среди тугоплавких соединений можно выделить карбиды тантала и гафния, которые характеризуются самыми высокими температурами плавления (3880 и 3890 °C соответственно), повышенными твердостью (~25 ГПа), модулем упругости (~450 ГПа) и прочностью (~250 МПа), а также теплопроводностью от 20 до 30 Вт/(м·К) [3–5].

Однако существенным недостатком тугоплавких соединений является относительно низкая стойкость к окислению. Большинство из них хорошо работают в защитных атмосферах, а на воздухе активно окисляются в интервале $t = 400 \div 800$ °C с образованием пористых и растрескивающихся оксидных пленок, которые не способны защитить материал от дальнейшего окисления [6].

Существуют несколько подходов, направленных на повышение их жаростойкости. Так, добавление SiC к тугоплавким керамикам способствует формированию плотного оксидного слоя $MeSiO_4$, препятствующего диффузии кислорода к материалу [7, 8]. Другой подход подразумевает создание более сложных соединений на основе тугоплавких карбидов и нитридов переходных металлов. Такие твердые растворы, как правило, обладают повышенными физическими, механическими и теплофизическими свойствами, а также более высокой стойкостью к окислению за счет формирования тугоплавких оксидных пленок с низкой скоростью диффузии кислорода [9]. Авторами [10] было показано, что температура плавления $Ta_{0.80}Hf_{0.20}C$ составляет 4030 °C, что существенно превышает температуры плавления исходных «рекордсменов» — карбидов тантала и гафния. В работе [11] было продемонстрировано, что двойные карбиды (Ta,Hf)C и (Ta,Zr)C обладают более высокими твердостью и модулем Юнга в сравнении с бинарными соединениями.

Не менее интересными среди сложных соединений с точки зрения высокотемпературного применения являются карбонитриды переходных металлов. Согласно теоретическим расчетам авторов [12] внедрение атомов азота в решетку тугоплав-

кого (Ta,Hf)C будет способствовать увеличению не только температуры плавления, но и окислительной стойкости. По их расчетам в системе Ta—Hf—C—N наиболее высокими свойствами будет обладать тантал-гафниевый карбонитрид состава $\text{Hf}_{0,75}\text{Ta}_{0,25}\text{C}_{0,5}\text{N}_{0,25}$, что послужило толчком к синтезу данного соединения и исследованию его свойств.

Однако синтез нестехиометрических соединений является непростой задачей. Традиционные технологии позволяют получать лишь стехиометрические фазы состава $\text{MeC}_x\text{N}_{1-x}$ из-за отсутствия возможности регулировать количество азота в конечном продукте. Альтернативным методом, позволяющим получать многокомпонентные соединения в широком диапазоне составов, является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [13], разработанный Мержановым А.Г. и Боровинской И.П. еще в 1972 г. Уникальность СВС заключается в его простоте, одностадийности и высокой энергоэффективности.

В связи с этим целью настоящего исследования являлось получение плотной керамики (Ta,Hf)CN методом искрового плазменного спекания из порошка, синтезированного посредством СВС механоактивированной смеси Ta + Hf + C в среде азота, а также изучение ее окислительной стойкости.

Материалы и методы исследования

В качестве прекурсоров использовали порошки гафния ГФМ-1 (ТУ 48-4-176-85 (97), размер частиц $d \leq 50$ мкм, чистота 98,8 %), тантала ТаП-1 (ТУ 1870-258-00196109-01, $d = 40 \div 60$ мкм, 99,9 %) и сажи П804Т (ТУ 38-1154-88, $d \leq 0,2$ мкм, 99,5 %). Механическое активирование (МА) проводили в атмосфере аргона «Марка 4,8» (ГОСТ 10157-79, чистота 99,993 %). Процесс СВС осуществляли в режиме фильтрационного горения в среде азота 1-го сорта (ГОСТ 9293-74, чистота 99,999 %).

Порошковую смесь состава, мас. %: 24,3 Ta + 72,1 Hf + 3,6 C, перед синтезом предварительно механически активировали в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице «Активатор-2S» (ЗАО «Активатор», Россия). Порошковую смесь и стальные шары в массовом соотношении 1 : 20 загружали в стальные барабаны и закачивали аргон до 0,6 МПа. Механическое активирование осуществляли в течение 60 мин при скорости вращения барабанов и планетарного диска 347 об/мин.

Процесс СВС протекал в лабораторном реакторе постоянного давления. Механоактивированную порошковую смесь Ta + Hf + C размещали на съемной стойке реактора в свободной насыпке. Камеру реактора вакуумировали при помощи форвакуумного насоса, затем через специальные патрубки закачивали азот до 0,8 МПа. Иницирование самоподдерживающейся экзотермической реакции осуществляли посредством кратковременной подачи напряжения на вольфрамовую спираль, подключенную к источнику питания.

Консолидацию СВС-порошка проводили на установке искрового плазменного спекания Labox 650 («SinterLand», Япония) в атмосфере аргона при температуре 2000 °С, давлении прессования 50 МПа и времени выдержки 20 мин. Нагрев до заданной температуры осуществляли со скоростью 100 °С/мин.

Микроструктуру и элементный состав исследовали на растровом электронном микроскопе JSM-7600F (JEOL Ltd., Япония), оборудованном системой микрорентгеноструктурного анализа INCA SDD 61 X-MAX («Oxford Instruments», Великобритания), в режиме обратноотраженных электронов при разгоняющем напряжении 15 кВ и разрешении 3 нм.

Фазовый состав порошков после МА и СВС, а также спеченных образцов изучали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Дифрей-401 (АО «Научные приборы», Россия) с излучением CuK_α в режиме шагового сканирования (шаг съемки — 0,1°) в интервале углов от 20° до 100° с экспозицией 2 с. Для расшифровки полученных спектров использовали базы данных ICDD PDF.

Содержание азота и углерода в синтезированных порошках и спеченных образцах определяли методом горячей экстракции в несущем газе. Количество азота и кислорода в соединениях определяли на установке ТС-600 («Лесо», США) посредством инфракрасной адсорбции (для кислорода) и теплопроводности (для азота) в процессе восстановительного плавления образцов в печи сопротивления в потоке гелия. Анализ на углерод проводили на установке CS-600 («Лесо»), для этого образцы подвергали окислительному плавлению в индукционной печи и фиксировали количество выделяемого CO_2 методом инфракрасной адсорбции.

Плотность компактных керамических материалов определяли путем гидростатического взве-

шивания в соответствии с ГОСТ 20018-74 [14] с использованием не менее 10 измерений на воздухе и в дистиллированной воде ($\rho_v = 0,9978 \text{ г/см}^3$). В качестве слоя, закрывающего открытую пористость, выступал вазелин ($\rho_n = 0,870 \text{ г/см}^3$). Взвешивание осуществляли на аналитических весах ES 220A («Precisa», Швейцария) с погрешностью измерений $\pm 0,0001 \text{ г}$.

Модуль Юнга (E) оценивали на приборе Micro-Hardness Tester («CSM Instruments», Швейцария) при приложенной нагрузке 100 мН.

Твердость и трещиностойкость консолидированных материалов определяли с помощью цифрового твердомера Durascan-70 («Struers ApS», Дания) методом Виккерса по ГОСТ 2999—75 [15]. Испытания проводили при максимальной нагрузке 9,8 кг и времени воздействия 20 с. После снятия нагрузки измеряли диагонали отпечатка, оставшегося на поверхности образца, а также длину трещин. На каждом образце проводилось не менее 10 измерений. Значение твердости выдавалось программным обеспечением автоматически. Трещиностойкость рассчитывали по формуле Анстиса:

$$K_{1c} = 0,016 \left(\frac{E}{HV} \right)^{1/2} \frac{P}{c^{3/2}}, \quad (1)$$

где E — модуль Юнга, ГПа; HV — твердость, ГПа; P — приложенная нагрузка, Н; c — длина трещины от центра отпечатка до ее вершины, м.

Исследование кинетики и механизма окисления образца (Ta,Hf)CN в форме параллелепипеда, линейные размеры которого измеряли с помощью микрометра, осуществляли в электропечи СШОЛ 1.1,6/12-М3 («Тула-Терм», Россия) при температуре 1200 °С в течение 180 мин. Предварительно образцы полировали на шлифовально-полировальном станке Tegramin («Struers», Дания). Образец размещали на платформе в печи в алуновом тигле. Степень окисления оценивали после 5, 10, 15, 20, 30, 60, 120 и 180 мин гравиметрическим методом, измеряя привес на весах GR-202 (AND, Япония) с точностью 10^{-4} г . Перед взвешиванием образцы вместе с тиглями охлаждали до комнатной температуры.

Результаты и их обсуждение

Механическое активирование является важным этапом перед СВС, так как способствует повышению реакционной способности и позволяет

контролировать микроструктуру продуктов горения [16]. Как видно из рис. 1, МА порошков тантала, гафния и углерода (Ta + Hf + C) в течение 60 мин обеспечило формирование композиционных частиц Ta/Hf/C размером от 1 до 20 мкм. Детальное рассмотрение их поперечного сечения позволило обнаружить слои (рис. 1, б и в), соответствующие тяжелым (Ta и Hf — светлые области) и легким (C — темные) элементам.

На рис. 2 показана микроструктура (Ta,Hf)CN после СВС механоактивированной смеси Ta + Hf + C в среде азота. Морфология частиц СВС-порошка (рис. 2, а) повторяет морфологию композиционных частиц Ta/Hf/C после МА (см. рис. 1, а). Анализ поперечного сечения частиц (Ta,Hf)CN показывает наличие пор и каверн, а при более детальном рассмотрении обнаруживаются оплавленные зерна размером от 1 до 3 мкм (рис. 2, б), что можно объяснить плавлением гафния и тантала в процессе горения ($t_{ад} = 3073 \text{ °С}$) и формированием (Ta,Hf)CN через жидкую фазу. Как видно из рис. 2, в, элементы Ta, Hf, C и N после СВС распределены равномерно.

Для определения химического состава полученного соединения был проведен химический анализ, согласно которому СВС-порошок содержит, мас. %: 3,7 С и 2,2 % N, что соответствует $\text{Hf}_{0,75}\text{Ta}_{0,25}\text{C}_{0,5}\text{N}_{0,25}$. Следует отметить, что количество кислорода не превышает 0,8 мас. %.

На рис. 3 представлены дифрактограммы образцов после СВС и искрового плазменного спекания (ИПС). Кристаллическая структура спекленного (Ta,Hf)CN идентична таковой синтезированного порошка и соответствует структурному типу $Fm\bar{3}m$ (225). Однако после спекания пики основной фазы стали более симметричными, что свидетельствует о гомогенизации химического состава по всему объему образца в процессе ИПС. Параметр решетки (Ta,Hf)CN после СВС и ИПС составляет 0,455 нм и занимает промежуточное положение между параметрами HfC (0,464 нм) и HfN (0,453 нм), при этом полученное значение выше, чем для TaC (0,446 нм) и TaN (0,434 нм). В обоих случаях на дифрактограммах присутствуют пики HfO_2 структурного типа $P42/nmc$ (14).

Типичная микроструктура образца после спекания показана на рис. 4. Размер зерен основной фазы (Ta,Hf)CN (светлые участки) варьируется от 3 до 5 мкм, по их границам в незначительном количестве наблюдаются включения HfO_2 (темно-

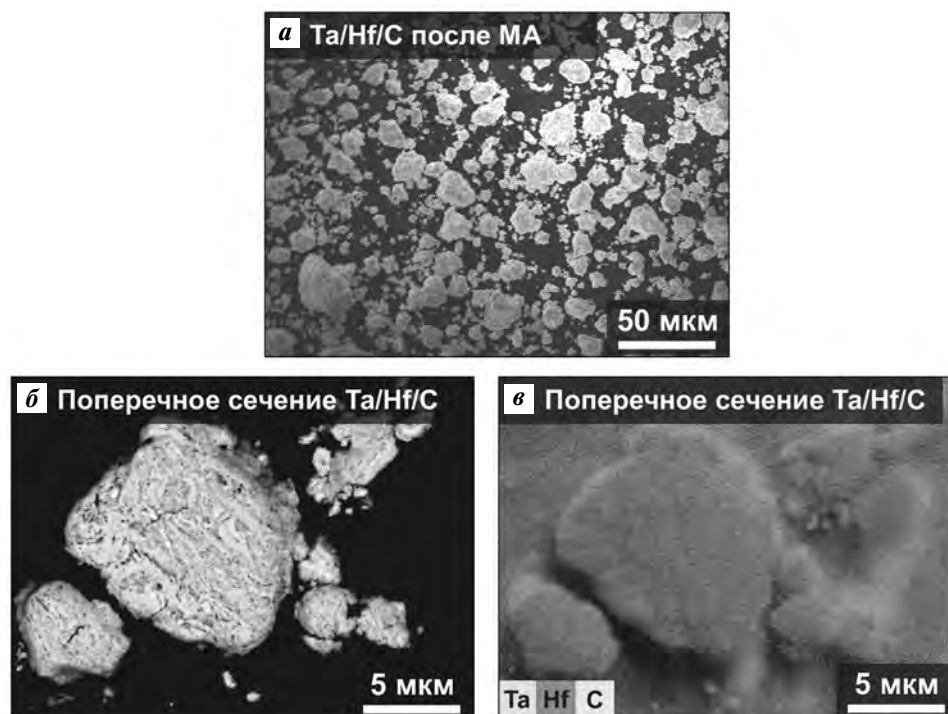


Рис. 1. Микрофотография (а), поперечное сечение (б) композиционных частиц Ta/Hf/C и карта распределения элементов после механического активирования (в)

Fig. 1. Micrograph (а), cross section (б) of Ta/Hf/C composite particles and map of element distribution after mechanical activation (в)

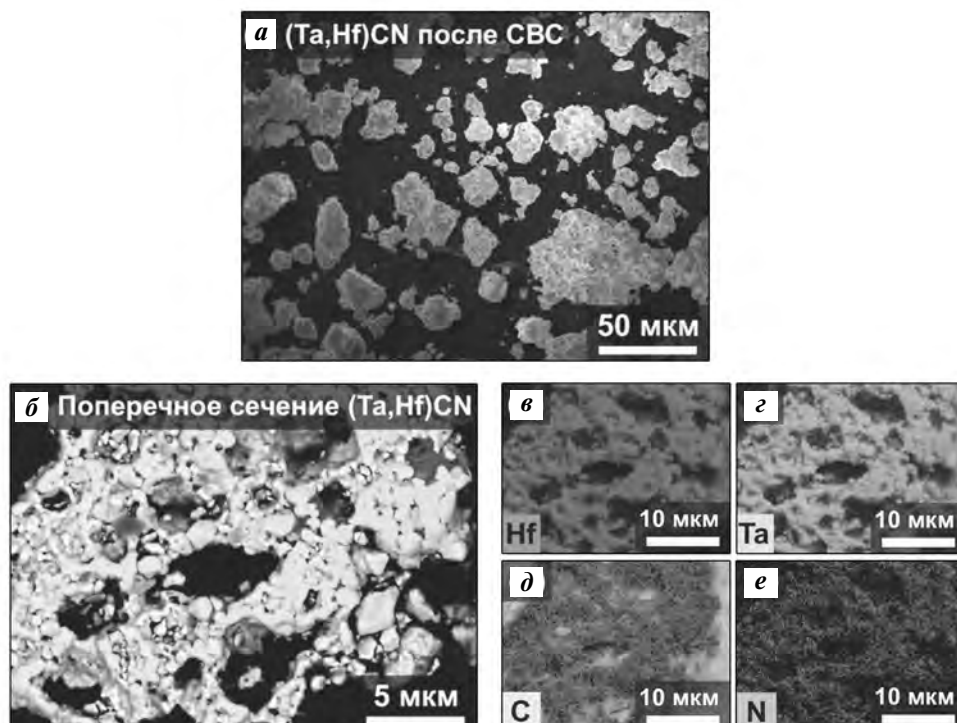


Рис. 2. Микрофотография (а), поперечное сечение (б) частиц (Ta,Hf)CN и распределение элементов после СВС (в–е)

Fig. 2. Micrograph (а), cross section (б) of (Ta,Hf)CN particles and distribution of elements after SHS (в–е)

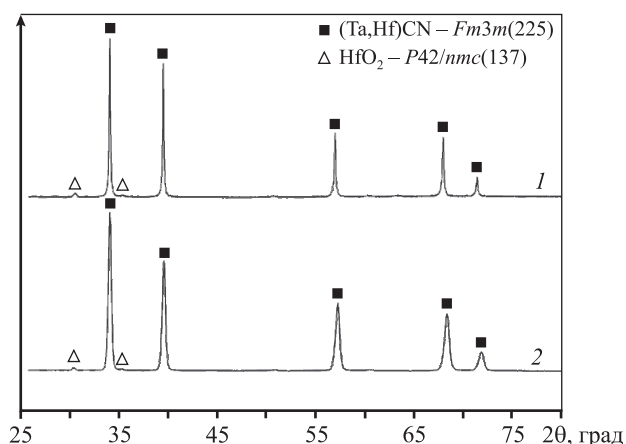


Рис. 3. Дифрактограммы образцов (Ta,Hf)CN после ИПС (1) и СВС (2)

Fig. 3. XRD patterns of (Ta,Hf)CN samples after SPS (1) and SHS (2)

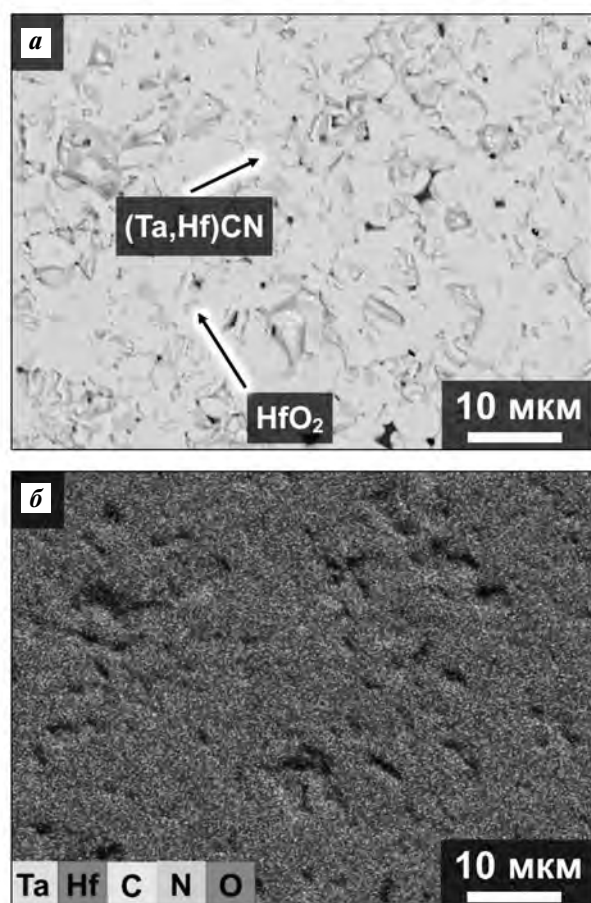


Рис. 4. Микроструктура образца (Ta,Hf)CN (а) и карта распределения элементов после ИПС (б)

Fig. 4. Microstructure of sample (Ta,Hf)CN (a) and map of element distribution after SPS (b)

серые области). Спеченный (Ta,Hf)CN характеризуется относительной плотностью $98,2 \pm 0,3 \%$ и высокими механическими характеристиками (твёрдость $H = 19,8 \pm 0,2$ ГПа, модуль Юнга $E = 570 \pm 20$ ГПа, трещиностойкость $K_{Ic} = 5,4 \pm 0,4$ МПа·м^{1/2}), сопоставимыми со свойствами аналогичных материалов [11, 17–19].

Исследование кинетики и механизма окисления $\text{Hf}_{0,75}\text{Ta}_{0,25}\text{C}_{0,5}\text{N}_{0,25}$ проводили в муфельной электропечи при температуре 1200 °С в течение 180 мин. На рис. 5 представлена кинетическая кривая изменения массы образца. Характер окисления тантал-гафниевого карбонитрида соответствует параболическому закону. В интервале от 0 до 30 мин окисление протекало с максимальной скоростью 0,012 мг/(см²·с), по мере роста оксидного слоя она снизилась до 0,004 мг/(см²·с). Средняя скорость окисления составила $\sim 0,006$ мг/(см²·с), привес массы — 62 мг/см².

Как видно из рис. 6, после окисления на поверхности образца $\text{Hf}_{0,75}\text{Ta}_{0,25}\text{C}_{0,5}\text{N}_{0,25}$ формируется плотный оксидный слой, который, согласно РФА (рис. 7), состоит из двух фаз: моноклинного HfO_2 (структурный тип $P21/c(14)$) и орторомбической сверхструктуры $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ ($Ima2(46)$). При этом интенсивность пиков сложного оксида во много раз больше, чем у оксида гафния, что свидетельствует о преобладании $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ в оксидном слое.

Исходя из результатов, полученных в настоящей работе и представленных в литературных

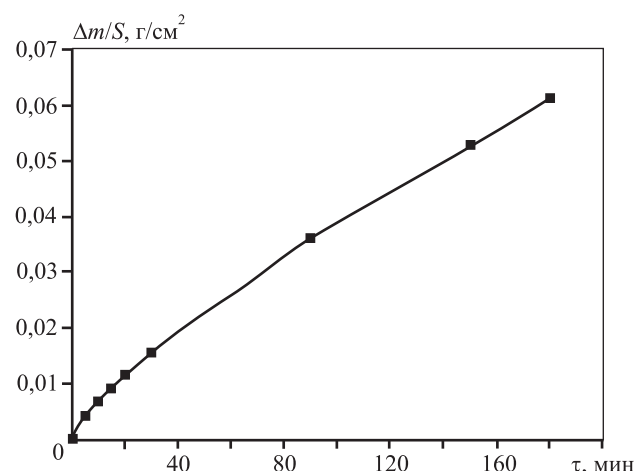


Рис. 5. Кинетическая кривая окисления спеченного образца (Ta,Hf)CN

Fig. 5. Kinetic curve of (Ta,Hf)CN sintered sample oxidation

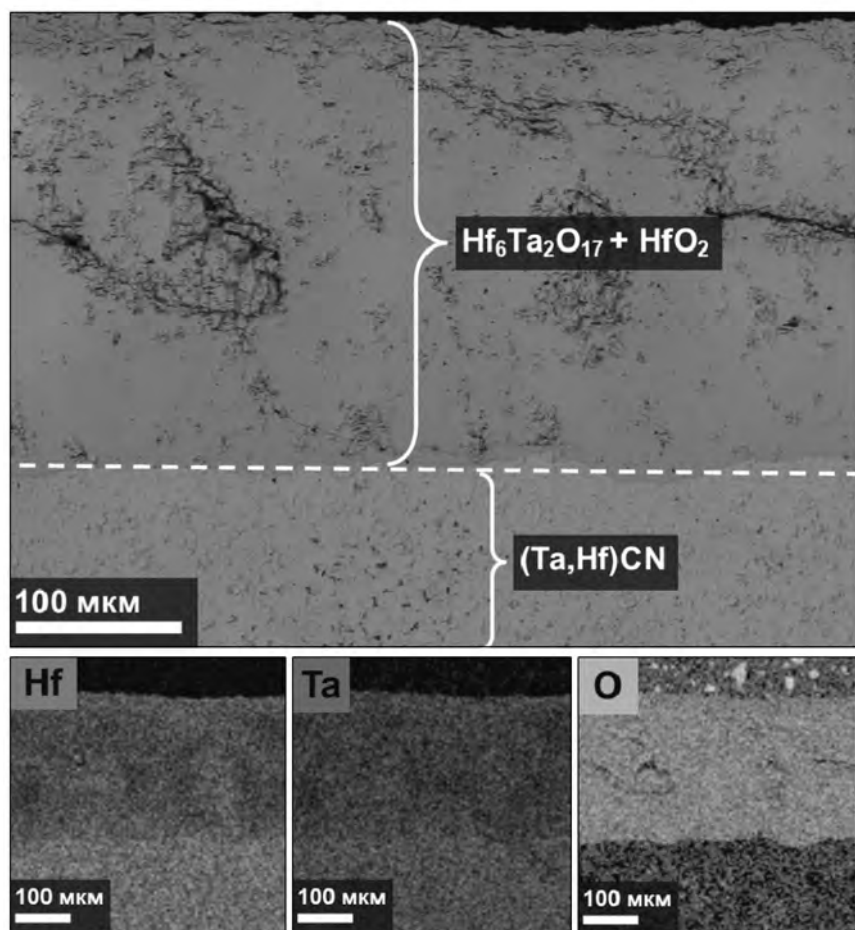


Рис. 6. Микрофотография поперечного сечения образца $(\text{Ta,Hf})\text{CN}$ после окисления при $t = 1200\text{ }^\circ\text{C}$ и распределение элементов в оксидном слое

Fig. 6. Micrograph of $(\text{Ta,Hf})\text{CN}$ cross section after oxidation at $t = 1200\text{ }^\circ\text{C}$ and distribution of elements in oxide layer

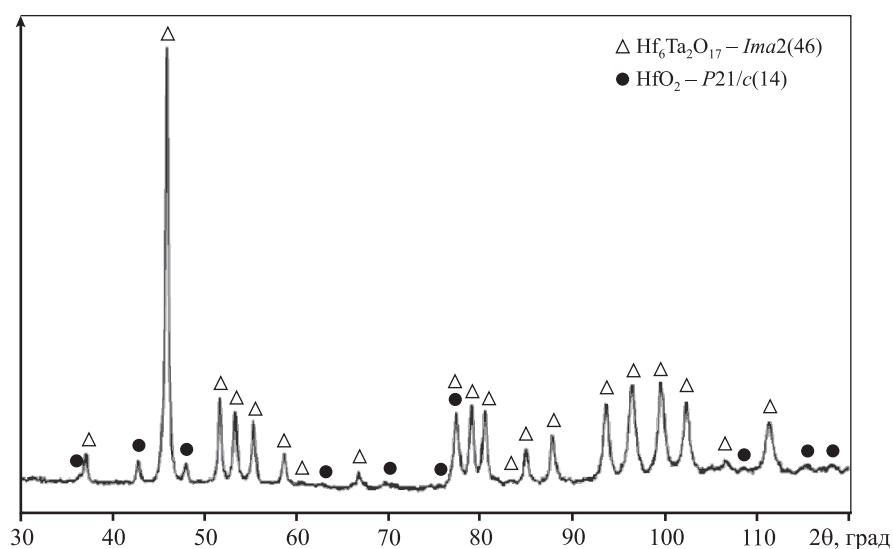


Рис. 7. Дифрактограмма оксидного слоя $(\text{Ta,Hf})\text{CN}$

Fig. 7. XRD pattern of $(\text{Ta,Hf})\text{CN}$ oxide layer

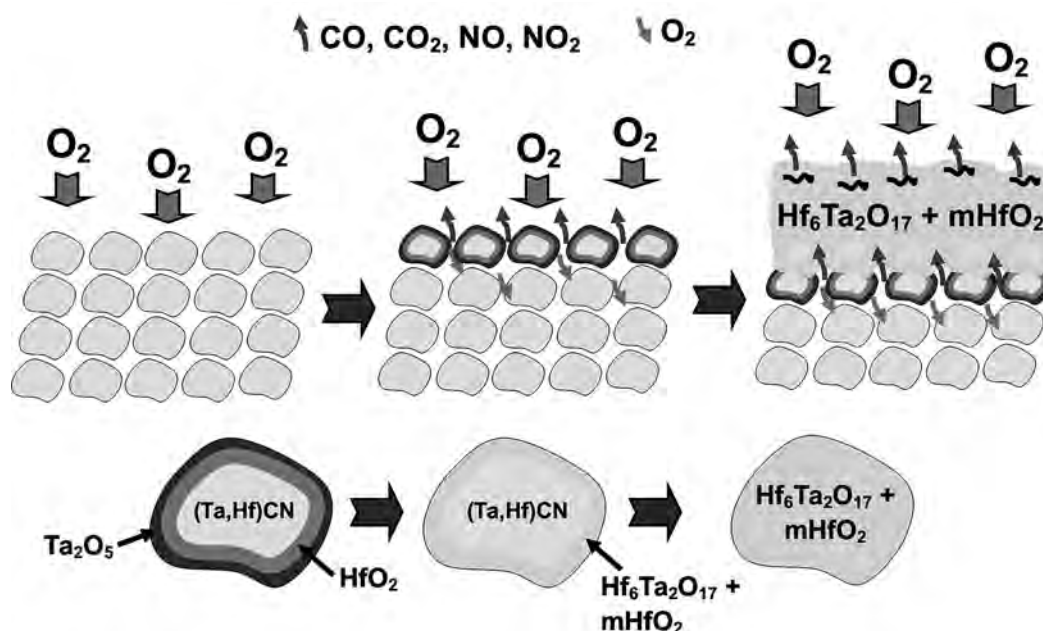
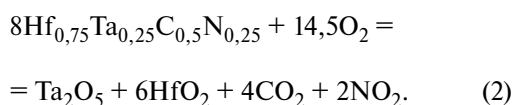


Рис. 8. Механизм окисления (Ta,Hf)CN

Fig. 8. (Ta,Hf)CN oxidation mechanism

источниках [24], можно предположить следующий механизм окисления (рис. 8). Первоначально на поверхности зерен (Ta,Hf)CN формируются Ta_2O_5 и HfO_2 согласно реакции



Соединение $Hf_{0,75}Ta_{0,25}C_{0,5}N_{0,25}$ характеризуется высоким содержанием Hf, поэтому на поверхности частиц формируется преимущественно HfO_2 . Поскольку энергия Гиббса образования Ta_2O_5 ($\Delta G = -1972$ кДж/моль [20]) более отрицательна в сравнении с HfO_2 ($\Delta G = -1088$ кДж/моль [21]), Ta_2O_5 , вероятнее всего, располагается на поверхности HfO_2 , как показано на рис. 8. Согласно фазовой диаграмме [22] оксиды HfO_2 и Ta_2O_5 при $t = 1200$ °C вступают в реакцию друг с другом, образуя $Hf_6Ta_2O_{17}$ и моноклинный HfO_2 :



В процессе окисления (Ta,Hf)CN образуются газообразные CO_2 и NO_2 по реакции (2), которые, проходя сквозь оксидный слой, формируют поры и трещины.

Основываясь на литературных источниках [23, 24], можно заключить, что $Hf_6Ta_2O_{17}$ в качестве оксидного слоя характеризуется более низкой скоростью диффузии кислорода в сравнении с HfO_2 , а

также обладает высокими плотностью и адгезией к подложке, что объясняет относительно низкую скорость окисления (Ta,Hf)CN.

Заключение

Посредством СВС механоактивированной смеси Ta + Hf + C получен порошок однофазного нестехиометрического тантал-гафниевого карбонитрида состава $Hf_{0,75}Ta_{0,25}C_{0,5}N_{0,25}$. Предварительное МА способствовало равномерному распределению элементов и формированию композиционных частиц Ta/Hf/C. В результате СВС образуются частицы губчатой морфологии, состоящие из субмикронных зерен.

Процесс ИПС при $t = 2000$ °C, давлении прессования 50 МПа и времени выдержки 20 мин позволил получить объемный тантал-гафниевый карбонитрид, характеризующийся относительной плотностью $98,2 \pm 0,3$ %, твердостью $19,8 \pm 0,2$ ГПа, модулем Юнга 570 ± 20 ГПа и трещиностойкостью $5,4 \pm 0,4$ МПа·м^{1/2}. Механические характеристики полученной керамики выше, чем у бинарных соединений, и сопоставимы со свойствами двойных карбидов.

Тантал-гафниевый карбонитрид продемонстрировал высокую стойкость к окислению ($0,006$ мг/(см²·с)) при $t = 1200$ °C на воздухе. Кинетика окисления описывается параболическим

законом, что объясняется формированием оксидной пленки с низкой скоростью диффузии кислорода, состоящей из гомологичной сверхструктуры $\text{Hf}_6\text{Ta}_2\text{O}_{17}$ и моноклинного HfO_2 .

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 19-79-10280.

Acknowledgments: The research was funded by Russian Science Foundation Grant № 19-79-10280.

Литература/References

1. *Fahrenholtz W.G., Wuchina E.J., Lee W.E., Zhou Y.* Ultra-high temperature ceramics: materials for extreme environment applications. N.Y.: John Wiley & Sons, 2014.
2. *Vorotilo S., Sidnov K., Kurbatkina V.V., Loginov P.A., Patsera E.I., Sviridova T.A., Lobova T.A., Levashov E.A., Klechkovskaya V.V.* Super-hardening and localized plastic deformation behaviors in ZrB_2 — TaB_2 ceramics. *J. Alloys Compd.* 2022. Vol. 901. P. 163368. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.163368.
3. *Ushakov S.V., Navrotsky A., Hong Q. J., van de Walle A.* Carbides and nitrides of zirconium and hafnium. *Materials*. 2019. Vol. 12. Iss. 17. P. 2728. DOI: 10.3390/ma12172728.
4. *Sheindlin M., Falyakhov T., Petukhov S., Valyano G., Vasin A.* Recent advances in the study of high-temperature behaviour of non-stoichiometric TaC_x , HfC_x and ZrC_x carbides in the domain of their congruent melting point. *Adv. Appl. Ceram.* 2018. Vol. 117. Iss. 1. P. s48—s55. DOI: 10.1080/17436753.2018.1510819.
5. *Aritonang S., Ezha Kurniasari W. S., Juhana R., Herawan T.* Analyzing tantalum carbide (TaC) and hafnium carbide (HfC) for spacecraft material. In: *Recent trends in manufacturing and materials towards industry 4.0*. Singapore, Springer, 2021. P. 925—933. DOI: 10.1007/978-981-15-9505-9_81.
6. *Shimada S.* Interfacial reaction on oxidation of carbides with formation of carbon. *Solid State Ionics*. 2001. Vol. 141. P. 99—104. DOI: 10.1016/S0167-2738(01)00727-5.
7. *Sevastianov V.G., Simonenko E.P., Gordeev A.N., Simonenko N.P., Kolesnikov A.F., Papynov E.K., Shichalin O.O., Avramenko V.A., Kuznetsov N.T.* Behavior of a sample of the ceramic material HfB_2 — SiC (45 vol.%) in the flow of dissociated air and the analysis of the emission spectrum of the boundary layer above its surface. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015. Vol. 60. Iss. 11. P. 1360—1373. DOI: 10.1134/S0036023615110133.
8. *Potantin A.Yu., Astapova A.N., Pogozhev Yu.S., Rupasov S.I., Shvyndina N.V., Klechkovskaya V.V., Levashov E.A., Timofeev I.A., Timofeev A.N.* Oxidation of HfB_2 — SiC ceramics under static and dynamic conditions. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2021. Vol. 41. Iss. 16. P. 34—47. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.09.018.
9. *Zhang C., Boesl B., Agarwal A.* Oxidation resistance of tantalum carbide-hafnium carbide solid solutions under the extreme conditions of a plasma jet. *Ceram. Int.* 2017. Vol. 43. Iss. 17. P. 14798—14806. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.07.227.
10. *Savvatimskiy A.I., Onufriev S.V., Muboyadzhyan S.A.* Thermophysical properties of the most refractory carbide $\text{Ta}_{0.8}\text{Hf}_{0.2}\text{C}$ under high temperatures (2000—5000 K). *J. Eur. Ceram. Soc.* 2019. Vol. 39. Iss. 4. P. 907—914. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.11.030.
11. *Kurbatkina V.V., Patsera E.I., Levashov E.A., Vorotilo S.* SHS processing and consolidation of Ta—Ti—C, Ta—Zr—C, and Ta—Hf—C carbides for ultra—high—temperatures application. *Adv. Eng. Mater.* 2018. Vol. 20. Iss. 8. P. 1701075. DOI: 10.1002/adem.201701075.
12. *Hong Q.J., Van De Walle A.* Prediction of the material with highest known melting point from ab initio molecular dynamics calculations. *Phys. Rev. B*. 2015. Vol. 92. Iss. 2. P. 020104. DOI: 10.1103/PhysRevB.92.020104.
13. *Сеплярский Б.С., Брауэр Г.Б., Тарасов А.Г.* Закономерности горения «безгазовой» системы Ti + 0,5C в спутном потоке азота. *Физика горения и взрыва*. 2011. No. 3. С. 52—59.
14. *Сеплярский Б.С., Брауэр Г.Б., Тарасов А.Г.* Combustion of the gasless system Ti + 0.5C in a nitrogen coflow. *Fizika goreniya i vzryva*. 2011. Vol. 3. P. 52—59 (In Russ.).
15. *ГОСТ 20018-74 (СТ СЭВ 1253-78, ИСО 3369-75) Сплавы твердые спеченные. Метод определения плотности (с изменениями № 1, 2, 3). М.: Изд-во стандартов, 1991.*
GOST 20018-74 (ST SEV 1253-78, ISO 3369-75) Sintered hard alloys. Density determination method. Moscow: Izdatel'stvo standartov, 1991 (In Russ.).
16. *ГОСТ 2999-75. Металлы и сплавы. Метод измерения твердости по Виккерсу (с изм. 1, 2). Управление стандартизации и сертификации сырья и материалов. Изд-во стандартов, 1986.*
GOST 2999-75. Metals and alloys. Vickers hardness measurement method. reissue. Management of standardization and certification of raw materials and materials. Moscow: Izdatel'stvo standartov, 1986 (In Russ.).
17. *Mukasyan A.S., Rogachev A.S.* Combustion synthesis: mechanically induced nanostructured materials. *J. Mater. Sci.* 2017. Vol. 52. P. 11826—11833. DOI: 10.1007/s10853-017-1075-9.
18. *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.

- Iss. 8. P. 1479—1484. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.01.017.
18. Cedillos-Barraza O., Grasso S., Al Nasiri N., Jayaseelan D.D., Reece M.J., Lee W.E. Sintering behaviour, solid solution formation and characterisation of TaC, HfC and TaC—HfC fabricated by spark plasma sintering. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2016. Vol. 36. Iss. 7. P. 1539—1548. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.02.009.
19. Zhang C., Gupta A., Seal S., Boesl B., Agarwal A. Solid solution synthesis of tantalum carbide—hafnium carbide by spark plasma sintering. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2017. Vol. 100. Iss. 5. P. 1853—1862. DOI: 10.1111/jace.14778.
20. Ivanov M.V., Perevalov T.V., Aliev V.S., Gritsenko V.A., Kaichev V.V. Electronic structure of δ -Ta₂O₅ with oxygen vacancy: ab initio calculations and comparison with experiment. *J. Appl. Phys.* 2011. Vol. 110. Iss. 2. P. 024115. DOI: 10.1063/1.3606416.
21. Fang Q., Zhang J.-Y., Wang Z., Modreanu M., O'Sullivan B.J., Hurley P.K., Leedham T.L., Hywel D., Audier M.A., Jimenez C., Senateur J.-P. Ian W. Boyda. Interface of ultrathin HfO₂ films deposited by UV-photo-CVD. *Thin Solid Films.* 2004. Vol. 453. P. 203—207. DOI: 10.1016/j.tsf.2003.11.186.
22. McCormack S.J., Tseng K.P., Weber R.J., Kapush D., Ushakov S.V., Navrotsky A., Kriven W.M. In-situ determination of the HfO₂—Ta₂O₅-temperature phase diagram up to 3000 °C. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2019. Vol. 102. Iss. 11. P. 7028—7030. DOI: 10.1111/jace.16271.
23. Yang Y., Perepezko J. H., Zhang C. Oxidation synthesis of Hf₆Ta₂O₁₇ superstructures. *Mater. Chem. Phys.* 2017. Vol. 197. P. 154—162. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2017.04.055.
24. Zhang C., Boesl B., Agarwal A. Oxidation resistance of tantalum carbide-hafnium carbide solid solutions under the extreme conditions of a plasma jet. *Ceram. Int.* 2017. Vol. 43. Iss. 17. P. 14798—14806. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.07.227.