

УДК 537.533.9+537.9+544.463+546.83+661.666+546.261

DOI: 10.15372/KhUR20180514

Получение плавленного карбида гафния из механохимически синтезированного композита Hf/C

А. И. АНЧАРОВ^{1,2}, Г. Н. ГРАЧЕВ³, С. В. ВОСМЕРИКОВ¹, Т. Ф. ГРИГОРЬЕВА¹¹Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, Новосибирск (Россия)

E-mail: ancharov@mail.ru

²Институт ядерной физики им. Г. И. Будкера Сибирского отделения РАН, Новосибирск (Россия)³Институт лазерной физики Сибирского отделения РАН, Новосибирск (Россия)

Аннотация

Изучен процесс механохимического получения наноразмерного карбида гафния. Показано, что на первом этапе формируется механокомпозит Hf/C с широким разбросом частиц по размерам. Из наноразмерного карбида гафния и механокомпозита гафний/углерод при обработке высокоинтенсивным потоком фотонов получен плавленный HfC. Установлено, что механокомпозит предпочтителен и может использоваться в качестве прекурсора для получения изделий из плавленного карбида гафния методом аддитивных технологий.

Ключевые слова: механохимический синтез, гафний, углерод, механокомпозит Hf/C, наноразмерный и плавленный карбид гафния, облучение потоком фотонов

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря высокой термической устойчивости (температура плавления $(3965 \pm 50)^\circ\text{C}$ [1]), высокой твердости, химической стабильности, низкому давлению пара и хорошему сопротивлению тепловому удару карбид гафния крайне востребован в современной аэрокосмической технике.

Известны следующие промышленные методы получения HfC [2]:

- восстановление оксида гафния углеродом при 1200°C в вакууме и при 2000°C в атмосфере водорода;
- осаждение хлорида гафния из газовой фазы с последующим восстановлением углеродом;
- самораспространяющийся высокотемпературный синтез.

Основные недостатки промышленных методов синтеза карбида гафния: невозможность получить высокодисперсный материал стехио-

метричного состава, высокие температуры, многостадийность и длительность процессов синтеза, загрязнение окружающей среды.

В 1990-е годы многие исследователи стали применять для синтеза карбидов титана и гафния метод механической активации (МА) [3–11]. Размер частиц полученных порошков составлял 5–100 нм, однако синтез длился не менее 30 мин, а в некоторых случаях и десятки часов. Карбид гафния обладает высокой твердостью, поэтому при длительной активации продукт механохимической реакции загрязняется материалом барабанов и мелющих тел.

Изделия из HfC традиционно получают методом порошковой металлургии. Из-за высокой твердости карбиды плохо прессуются, поэтому спекаемые изделия отличаются высокой пористостью. Для ее уменьшения используют горячее прессование [12, 13] и искровую плазму [14, 15]. Большинство современных работ посвящено проблеме получения

центра синхротронного и терагерцового излучения [18]. Порошковые образцы помещали тонким слоем в кольцевой держатель, съемку проводили методом “на просвет”, размер первичного пучка 0.4×0.4 мм. Дифрагированное излучение регистрировали двухкоординатным детектором mar345. Время экспозиции составляло 10 мин. Данные, полученные с двухкоординатного детектора, интегрировали по всем направлениям. На основании полученных дифрактограмм проводили фазовый анализ образцов.

Аттестованная точность прибора при определении межплоскостных расстояний на стандартных образцах не ниже $4 \cdot 10^{-4}$ Å.

Микроскопические исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводили с использованием микроскопа JEM-2010 с разрешением 0.14 нм и ускоряющим напряжением 200 кВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В системе Hf–C зарегистрировано единственное соединение – HfC – с широкой областью гомогенности (~15 ат. %) [19] (рис. 1). Карбид гафния обладает ГЦК-структурой типа NaCl. Исходный порошок гафния, согласно данным электронной микроскопии, состоит из не

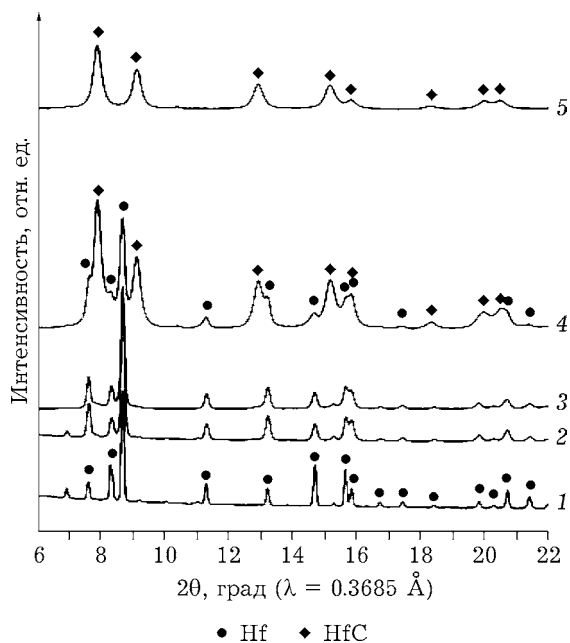


Рис. 2. Дифрактограммы исходного Hf (1) и смеси гафний + углерод после МА в течение 10 с (2), 2 мин (3), 4 (4) и 8 мин (5).

однородных по форме частиц микронных размеров, с относительно гладкой поверхностью.

Температура плавления Hf (~2230 °С [19]) ниже адиабатической температуры взаимодействия Hf с углеродом (~3630 °С), а энтальпия образования карбида гафния высокая

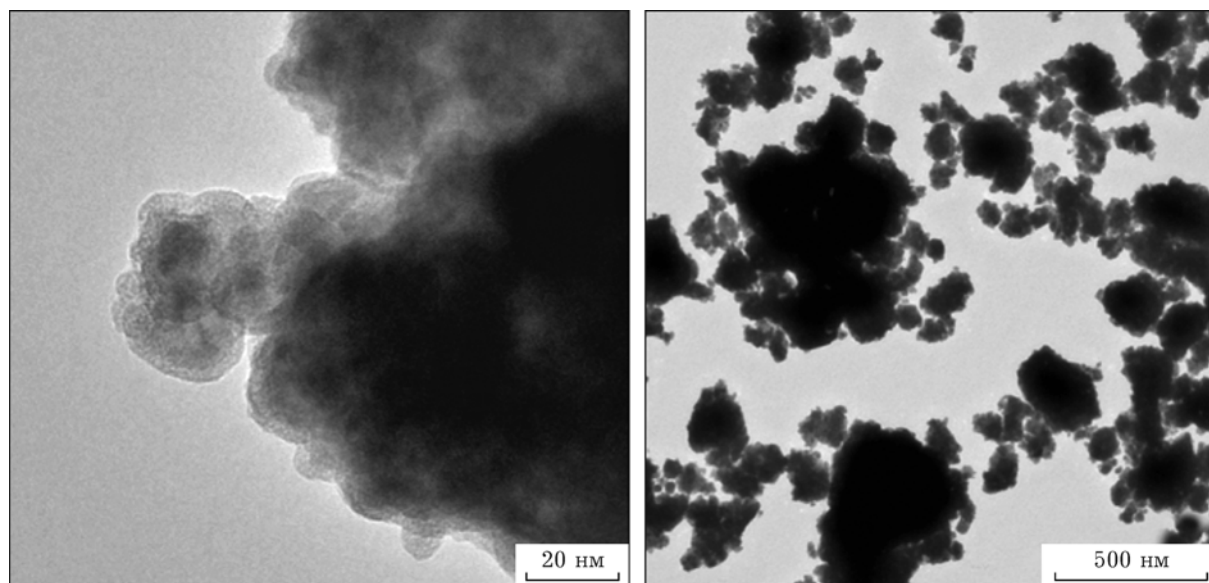


Рис. 3. ПЭМ-изображения карбида гафния, полученного при МА в течение 8 мин.

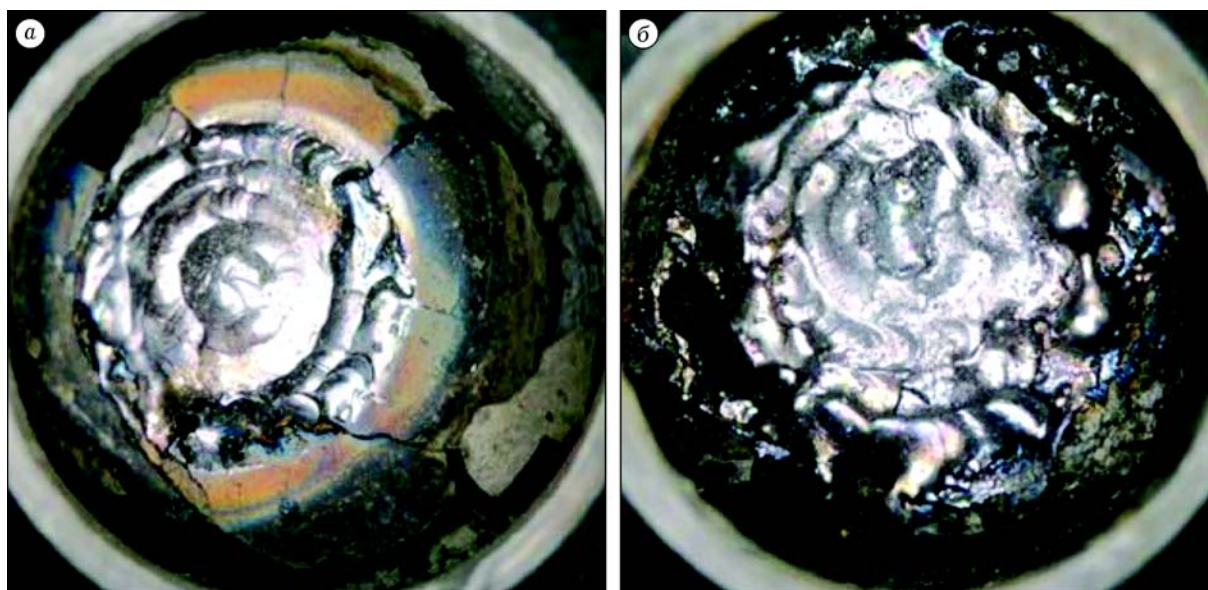


Рис. 4. Образцы плавленного карбида гафния, полученные из порошка HfC (а) и из механокомпозита Hf/C (б) в одинаковых условиях.

($\Delta_f H_{298}^0 = -227.09$ [20], -218.3 кДж [21]), можно предположить, что механохимическое взаимодействие в системе Hf–C происходит с участием жидкого гафния. По данным РФА (рис. 2), при МА смеси Hf + C в течение 10 с и 2 мин формируется только механокомпозит Hf/C. На дифрактограммах (см. рис. 2, кривые 2 и 3) наблюдается снижение интенсивности и уширение рефлексов гафния, при этом их положение не изменяется.

Увеличение времени МА до 4 мин приводит к формированию смеси карбида гафния и механокомпозита Hf/C (см. рис. 2, кривая 4). При МА ≥ 8 мин получен монофазный ультрадисперсный HfC (см. рис. 2, кривая 5) с размерами сферических частиц ~ 10 нм (см. рис. 3, а). Согласно ПЭМ, частицы образуют агрегаты более крупных размеров, от ~ 100 до ~ 500 нм (см. рис. 3, б).

Для решения поставленной задачи механокомпозит гафний/углерод обрабатывали высокоинтенсивными потоками фотонов, благодаря чему ограниченный объем образца быстро разогревался до температур выше 6000°C . Столь высокие температуры позволяют не только инициировать образование карбида гафния, но и расплавить HfC. Для лазерной обработки достаточно среды защитного газа, обдувающего образец. Это значитель-

но упрощает процесс изготовления изделий, позволяет обрабатывать большие поверхности и в больших количествах.

Проведены два эксперимента по получению плавленного карбида гафния: из порошка HfC и из механокомпозита Hf/C при воздействии на образцы высокоинтенсивного лазерного излучения. Видно (рис. 4), что из механокомпозита расплав HfC образуется быстрее, чем из порошка карбида гафния. Дифрактограммы обоих образцов идентичны и совпадают с эталонными для HfC.

Толщина слоя плавленного карбида гафния, находящегося на слое спеченного, составляет примерно 0.3 мм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенная серия экспериментов по лазерной обработке прессованных таблеток из механокомпозита гафний/углерод порошка HfC показала следующее. Изделия из плавленного карбида гафния более эффективно получать, используя порошок механокомпозита гафний/углерод, нежели порошок HfC. Это связано с выделением тепла при реакции углерода с гафнием. При лазерном облучении после плавления HfC из-за появления свободных электронов увеличивается отражатель-

ная способность и соответственно уменьшается риск перегрева образца и его кипения.

Работа выполнена в рамках Комплексной программы Сибирского отделения РАН “Интеграция и развитие” (проект 73).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Cedillos-Barraza O., Manara D., Boboridis K., Watkins T., Grasso S. // *Sci. Rep.* 2016. Vol. 6, No. 37962.
- 2 Кипарисов С. С., Левинский Ю. В., Петров А. П. Карбид титана: получение, свойства, применение. Москва: Металлургия, 1987. 216 с.
- 3 Teresiak A., Kubsch H. // *NanoStruct. Mater.* 1995. Vol. 6. P. 671–674.
- 4 Matteazzi P., Le Caër G. // *J. Am. Ceram. Soc.* 1991. Vol. 6. P. 1382–1390.
- 5 Rahaei M. B., Yazdanirad R., Kazemzadeh A., Ebadzadeh T. // *Powder Technol.* 2012. Vol. 217. P. 369–376.
- 6 Liu Z. G., Guo J. T., Ye L. L., Li G. S., Hu Z. Q. // *Appl. Phys. Lett.* 1994. Vol. 65. P. 2666–2668.
- 7 Xiong H., Li Zh., Gan X., Chai L., Zhou K. // *Mater. Sci&Eng.* 2017. Vol. A 694. P. 33–40.
- 8 Jia H., Zhanga Zh., Qia Zh., Liub G., Biana X. // *J. Alloys Compd.* 2009. Vol. 472. P. 97–103.
- 9 Jam A., Nikzad L., Razavi M. // *Ceramics Int.* 2017. Vol. 43. P. 2448–2455.
- 10 Sherif El-Eskandarany M. // *Metallurgical and Materials Transactions.* 1996. Vol. A 8. P. 2374–2382.
- 11 Ghosha B., Pradhanb S. K. // *Mater. Chem. Phys.* 2010. Vol. 120. P. 537–545.
- 12 Ramqvist L. // *Powder Metallurgy.* 1966. Vol. 9. P. 26–46.
- 13 Zhang X., Hilmas G. E., Fahrenholtz W. G., Deason D. M. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2007. Vol. 90. P. 393–401.
- 14 Sciti D., Guicciardi S., Nygren M. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2008. Vol. 91. P. 1433–1440.
- 15 Ghaffari S. A., Faghihi-Sani M. A., Golestani-Fard F., Mandal H. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2013. Vol. 33. P. 1479–1484.
- 16 Аввакумов Е. Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986. 302 с.
- 17 Грачев Г. Н., Мякушина А. А., Смирнов А. Л., Стаценко П. А. // Сб. докл. V Всерос. конф. “Взаимодействие высококонцентрированных потоков энергии с материалами в перспективных технологиях и медицине”. Новосибирск, 26–29 марта 2013 г. Т. 1. С. 72–76.
- 18 Ancharov A. I., Manakov A. Yu., Mezentshev N. A., Sheromov M. A., Tolochko B. P., Tsukanov V. M. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research.* 2001. Vol. A 470. P. 80–83.
- 19 Диаграммы состояния двойных металлических систем: спр. В 3 т. / Под общ. ред. Н. П. Лякишева М.: Машиностроение, 1997. Т. 1. 1024 с.
- 20 Химическая энциклопедия. В 5 т. / Гл. ред. И. Л. Кнунянц. М.: Сов. энциклопедия, 1988. Т. 1. 623 с.
- 21 Гасик М. И., Лякишев Н. П. Теория и технология электрометаллургии ферросплавов: учебник для вузов. М.: Интернет Инжиниринг, 1999. 764 с.

