

Журнал прикладной химии. 2024. Т. 97. Вып. 5

УДК 544.463+546.72+546.832+661.666

КОНСОЛИДАЦИЯ МЕХАНОХИМИЧЕСКИ ПОЛУЧЕННОГО КОМПОЗИТА HfC/Fe

© Т. Ф. Григорьева¹, С. А. Ковалёва², Е. Т. Девяткина¹,
С. В. Восмеригов¹, В. И. Жорник²

¹ Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
630090, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, д. 18

² Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси,
220072, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Академическая, д. 12
E-mail: grig@solid.nsc.ru

Поступила в Редакцию 16 февраля 2024 г.

После доработки 15 октября 2024 г.

Принята к публикации 5 ноября 2024 г.

Методами рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии изучены продукты механохимического синтеза в порошковой эквимольной смеси α -Hf с C (сажа) и спеченные материалы на их основе. Установлено, что в условиях высокоэнергетической механической обработки в стальных барабанах планетарной шаровой мельницы АГО-2 в течение 8 мин формируется композит HfC/Fe. В интервале 8–12 мин механической активации в результате процессов вторичного структурообразования формируется наноструктурированный нестехиометрический карбид HfC_{0.71}. Размер частиц механосинтезированного HfC менее 100 нм, размеры кристаллитов 16–18 нм. Количество определяемого намола Fe в смеси достигает 7.5 ± 0.5 мас%. Механосинтезированный композит HfC/Fe консолидирован методом быстрого спекания при температуре $1500 \pm 30^\circ\text{C}$ и давлении 2 ГПа за 60 с, плотность спеченного материала составляет 96%. Материал имеет структуру твердого сплава HfC_{0.71} и связи на основе Fe. Зерна HfC_{0.71} имеют округлую форму размером 3–19 мкм. В зернах HfC_{0.71} присутствуют сферические включения HfO₂ (~3%) размером 0.7–1.9 мкм. Микротвердость композита варьируется в интервале значений HV_{0.2} 1241–1465.

Ключевые слова: гафний; карбид гафния; механохимический синтез; механокомпозиты; Field Assisted Sintering Technology; FAST

DOI: 10.31857/S0044461824050050; EDN: ITWRXB

Благодаря сочетанию механических и антикоррозионных свойств, высокой тепло-, электропроводности, химической стабильности с повышенной радиационной стойкостью и жаростойкостью HfC используется в качестве основного компонента для получения сверхвысокотемпературных керамик, твердых сплавов с жаростойкими связками, жаропрочных материалов для изделий инструментального и конструкционного назначения в машиностроении, атомной энергетике, авиакосмической отрасли [1, 2].

Карбид гафния характеризуется широким диапазоном нестехиометрического состава,* который

изменяется с температурой от HfC_{0.97} до HfC_{0.52} [3]. Стехиометрия HfC определяет физико-механические свойства керамики. Так, значения модуля Юнга для HfC_{0.98} выше по сравнению с HfC_{0.67} [4, 5], а коэффициент теплового расширения карбида HfC_{0.88} ниже, чем для составов HfC_{0.95} и HfC_{0.96}. Теплопроводность HfC_{0.98} почти в 2 раза выше, чем у HfC_{0.67} [6]. Карбиды любого состава HfC_x обладают высокой стойкостью к окислению при температурах выше 1800°C, что связывают с образованием моноклинного HfO₂ и других стеклообразных оксидов, которые препятствуют высокотемпературному окислению. При температурах ниже 1600°C карбид HfC_{0.67} покрыт более тонкой и плотной оксидной окалиной с меньшей пористостью и растрескиванием, чем HfC_{0.98}. Это означает, что HfC_x с меньшим соотношением

* Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. В 3 т. / Под ред. Н. П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. Т. 1. С. 721–722.

C/Hf может иметь лучшую устойчивость к высокотемпературному окислению кислородом воздуха [1].

Для спекания порошковых материалов традиционно используют горячее прессование, реактивное горячее прессование и спекание без давления. Высокая температура плавления и твердость HfC, низкий коэффициент самодиффузии приводят к низкой уплотняемости и прессуемости порошков при консолидации, что требует повышения энергетических затрат при их консолидации. Для получения плотных материалов карбида путем горячего прессования требуется нагрев до температур 2300–3000°C и приложение давлений до 20–100 МПа [7, 8]. Однако с увеличением температуры происходит рост размера зерен карбида. Так, при 2500°C средний размер зерен спеченного карбида достигает 40–60 мкм и может увеличиваться до ~200 мкм при более высоких температурах [9].

По сравнению с традиционными методами технологии быстрого спекания в электрическом поле (Field Assisted Sintering Technology, FAST), в том числе искровое плазменное спекание [10, 11], позволяют консолидировать порошки при более низких температурах (1900–2200°C) и за меньшее время (менее 10 мин) [12]. Снижение температуры спекания тугоплавких керамик может быть достигнуто за счет увеличения дисперсности керамических порошков и введения небольших (5–7 мас%) количеств добавок Fe, Co и Ni [4]. Более высокое содержание добавок приводит к снижению термической устойчивости керамик. При использовании технологий быстрого спекания (FAST) удастся получить материалы на основе тугоплавких карбидов с высокой плотностью, с меньшим размером зерна при более низких температурах спекания.

Одним из относительно простых и быстрых способов получения карбидов является механически стимулируемый синтез в смеси порошков гафния и углерода стехиометрического состава [13, 14], проводимый в высокоэнергетических планетарных шаровых мельницах. Индукционный период таких реакций определяется энергонапряженностью мельницы [15]. В высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице АГО-2 индукционный период механически стимулируемой реакции образования HfC составляет 4 мин. Характерной особенностью синтеза в АГО-2 является появление Fe в продуктах, обусловленное использованием стальных барабанов [16] и высокой абразивной способностью синтезируемых карбидов. В этом случае появляется возможность механохимически сформировать композиционную структуру HfC/Fe.

Цель работы — изучение возможности консолидации методом быстрого спекания композита HfC/Fe, полученного в стальных барабанах в ходе механохимического синтеза HfC.

Экспериментальная часть

В качестве исходных материалов использовали порошки Hf марки ГФМ-1 с размером частиц $d = 60\text{--}80$ мкм (ООО «Группа компаний «СпецМеталлМастер») и С (ламповая сажа) марки ПМ-15 с размером частиц $d = 0.2$ мкм (Волгоградский филиал ООО «Омсктехуглерод»). Массовое соотношение порошковых компонентов Hf:C составляло 94.2:5.8.

Механохимический синтез проводили в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице АГО-2 (ООО «НПО НОВИЦ») по методике, описанной в [15].

Изучение фазового состава проводили на дифрактометре D8 Advance (AXS Bruker) в характеристическом излучении $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) с использованием базы данных рентгенографических стандартов ICDD PDF-2. Полуколичественный фазовый анализ состава полученного продукта выполнили с использованием корундового числа RIR (Reference Intensity Ratio).

Для исследования структуры полученных образцов использовали сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения Mira (Tescan) с приставкой INCA Energy 350 (Oxford Instruments Analytical) для микрорентгеноспектрального анализа. Диаметр электронного зонда составлял 5.2 нм, область возбуждения — 100 нм. Получены изображения в прямых и обратно рассеянных электронах, что позволило исследовать распределение химических элементов по поверхности частиц механокомпозитов и спеченных материалов на их основе.

Порошок механокомпозита консолидировали быстрым спеканием на гидравлическом прессе ДО 138В (ОАО «Тяжпрессмаш») в аппаратах высокого давления типа «лунка с наковальней» в графитовых нагревателях размером $\varnothing 5 \times 8$ мм. Давление 2 ГПа, мощность нагрева 1.1 кВт, скорость нагрева $12 \text{ град} \cdot \text{с}^{-1}$, температура спекания $T \sim 1500^\circ\text{C}$, время изотермической выдержки 60 с.

Измерение микротвердости по Виккерсу (HV) проводили по ГОСТ 9450–76 на микротвердомере PMT-3М (ОАО «ЛОМО») при нагрузке 1.96 Н.

Обсуждение результатов

Механохимическое взаимодействие С и Hf при длительности механической обработки 2 мин при-

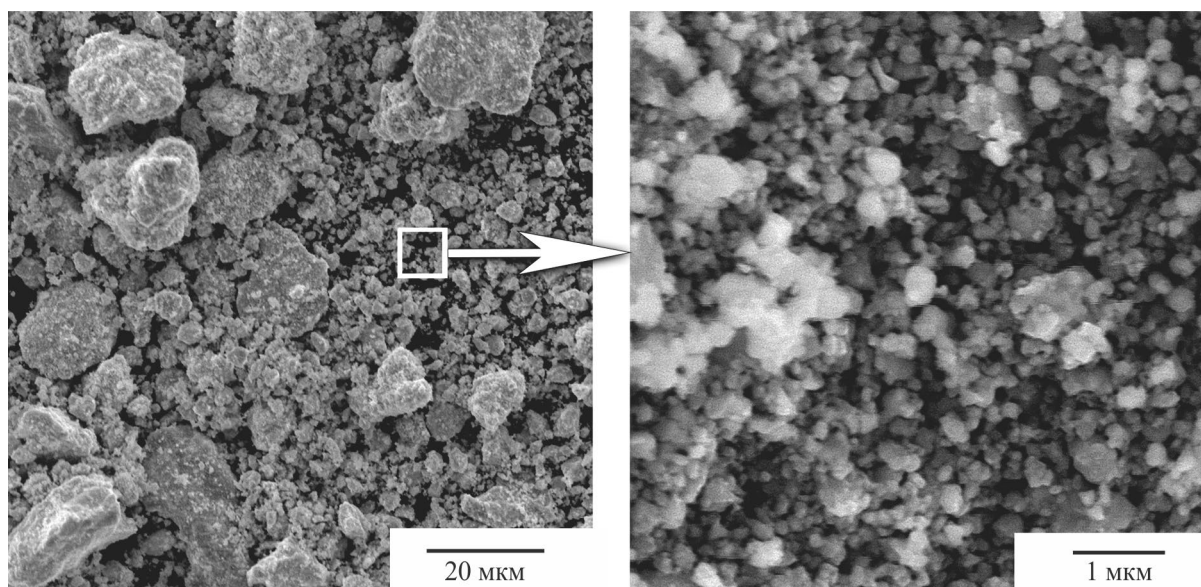


Рис. 1. Микроструктура агломератов порошка HfC, механохимически синтезированного в течение 12 мин.

водит к образованию композита Hf/C. Механохимическая реакция образования HfC завершается к 8 мин механической активации. В интервале 8–12 мин реализуются процессы вторичного структурообразования с измельчением образовавшегося карбида. Параметр решетки механосинтезированного HfC после 12 мин механической активации составляет $a = 4.6269 \text{ \AA}$, что соответствует нестехиометрическому составу $\text{HfC}_{0.71}$ [2]. Формируется наноструктурный карбид с размером частиц $80\text{--}150 \text{ нм}$ и размером кристаллитов $9 \pm 1 \text{ нм}$. Профиль рентгеновских дифракционных отражений HfC значительно уширен, что может быть связано не только с малым размером кристаллитов, но и с высокой дефектностью зернограницных областей. Высокодисперсные частицы карбида агломерируют до размеров $1\text{--}20 \text{ мкм}$ (рис. 1).

Механохимически синтезированный HfC спечен при относительно низкой температуре $\sim 1500^\circ\text{C}$. После спекания параметр решетки a карбида увеличивается до $4.6354 \text{ \AA}$, что свидетельствует о повышении содержания C до $x = 0.88$ [2]. Профиль рентгеновских дифракционных отражений HfC сужается (рис. 2). Значительно растет размер кристаллитов ($L > 300 \text{ нм}$), при этом уровень микронапряжений ϵ снижается с 1.71 до 0.22, что указывает на релаксацию напряженного состояния, обусловленного дефектностью структуры.

Индивидуальные рефлексы Fe на дифрактограммах механосинтезированного порошка и спеченного материала не регистрируются (рис. 2). Однако, по данным сканирующей электронной микроскопии,

при спекании формируется структура твердого сплава HfC со связкой на основе Fe из продуктов намола (см. таблицу, рис. 3).

По данным микрорентгеноспектрального анализа, общее количество Fe достигает $7.5 \pm 0.5 \text{ мас\%}$. С учетом того что Fe не регистрируется на дифрактограммах, можно сделать вывод о его зернограницном распределении. Учитывая тот факт, что карбиды Fe рентгенографически не обнаружены, можно предположить, что реакция синтеза HfC происходит раньше, и появление намола связано с абразивной способностью HfC. В этом случае логично предположить, что Fe распределено по поверхности частиц. Увеличение содержания C в решетке дает основание предполо-

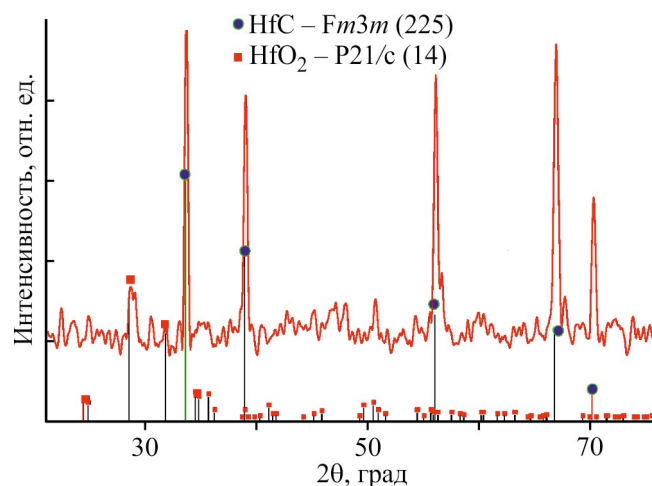


Рис. 2. Дифрактограмма материала, спеченного из механохимически синтезированного композита HfC/Fe.

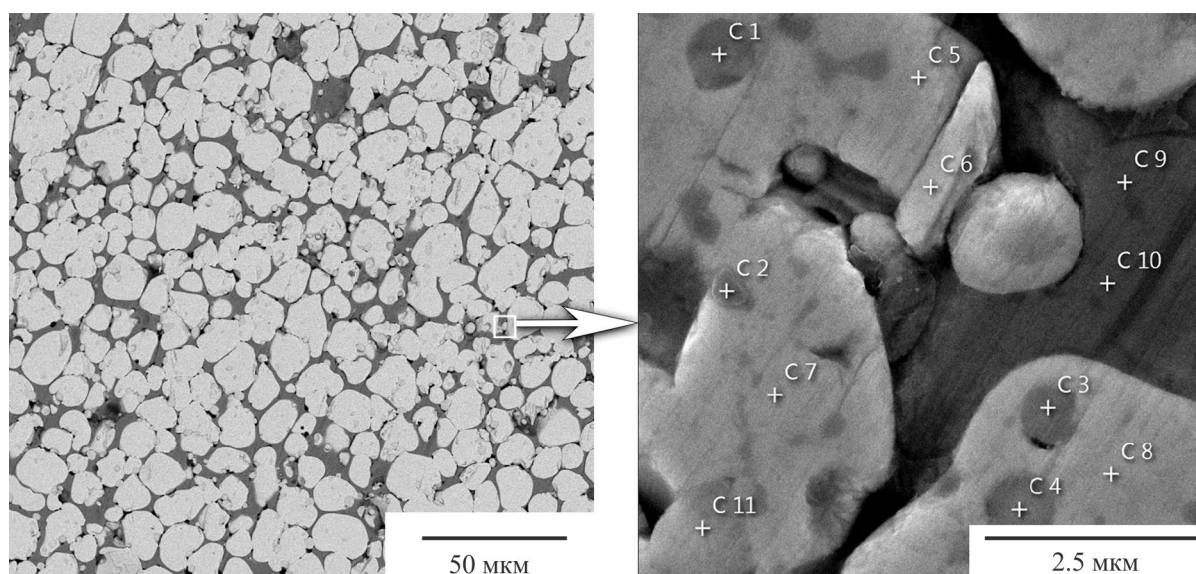


Рис. 3. Микрофотографии частиц материала, спеченного из механохимически синтезированного HfC.

Данные микрорентгеноспектрального анализа (мас%) спеченного механокомпозита HfC/Fe

Точка на поверхности *	C, %	O, %	Cr, %	Fe, %	Hf, %
C 1	6.61	11.41	0.03	0.47	81.47
C 2	28.85	3.29	0.06	0.39	67.42
C 3	3.92	11.95	0.02	1.23	82.87
C 4	3.40	11.71	0.01	0.63	84.25
C 5	8.00	1.34	0.03	1.08	89.56
C 6	10.33	2.58	0.08	1.42	85.59
C 7	7.70	1.22	0.00	0.72	90.36
C 8	7.82	1.13	0.03	0.70	90.32
C 9	9.89	0.56	3.88	84.27	1.39
C 10	11.88	0.47	4.31	81.77	1.58
C 11	3.49	13.07	0.01	0.50	82.93

* Местоположение точек отмечено на рис. 3, б.

жить, что при спекании Hf переходит из карбида в твердый раствор на основе Fe. Это подтверждается данными микрорентгеноспектрального анализа (см. таблицу).

Формируемые зерна карбида имеют округлую форму размером 3–19 мкм, в них присутствуют сферические включения HfO₂ (~3%) размером 0.7–1.9 мкм. Пористость достигает 6% и образована по типу несплошностей, обусловленных недостаточной смачиваемостью HfC расплавом Fe при спекании. Плотность композита может быть повышена спеканием при более высокой температуре. Микротвердость композитов варьируется в диапазоне значений HV_{0.2} 1241–1465.

Выводы

Консолидация порошков наноструктурированного механокомпозита Fe/HfC_{0.71}, полученного в результате механостимулированной реакции синтеза карбида в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице АГО-2 в стальных барабанах, методом быстрого спекания в электрическом поле (FAST) позволяет получить материал со структурой твердого сплава с относительно мелким размером зерна и высокой относительной плотностью при низких температурах спекания.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН (№ государственной регистрации 121032500062-4), а также при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № T23КИТГ-001).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

Т. Ф. Григорьева — основной вклад в концепцию статьи, анализ литературных данных; С. А. Ковалёва — получение и анализ данных сканирующей электронной микроскопии; Е. Т. Девяткина — получение и анализ данных рентгеновской дифракции; С. В. Восмерилов — синтез образцов, спекание материалов и анализ их свойств (пористость, микротвердость); В. И. Жорник — существенный вклад в концепцию статьи.

Информация об авторах

Григорьева Татьяна Федоровна, д.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7264-0862>
Ковалева Светлана Анатольевна, к.т.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7526-5044>
Девяткина Евгения Тимофеевна
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9900-5455>
Восмерилов Сергей Владимирович
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3598-4292>
Жорник Виктор Иванович, д.т.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5915-0105>

Список литературы

- [1] Wuchina E., Opila E., Opeka M., Fahrenholtz W., Talmy I. UHTCs: Ultra-high temperature ceramic materials for extreme environment applications // *Electrochem. Soc. Interface*. 2007. V. 16. N 4. P. 30–36. <https://doi.org/10.1149/2.F04074IF>
- [2] Житнюк С. В. Бескислородные керамические материалы для аэрокосмической техники (обзор) // *Тр. ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2018. № 8 (68). С. 81–88. [dx.doi.org/10.18577/2307-6046-2018-0-8-81-88](https://doi.org/10.18577/2307-6046-2018-0-8-81-88)
- [3] Okamoto H. The C-Hf (carbon-hafnium) system // *Bull. Alloy Phase Diagr.* 1990. V. 11. N 4. P. 396–403. <https://doi.org/10.1007/BF02843319>
- [4] Silvestroni L., Bellosi A., Melandri C., Sciti D., Liu J. X., Zhang G. J. Microstructure and properties of HfC and TaC-based ceramics obtained by ultrafine powder // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2011. V. 31. N 4. P. 619–627. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.10.036>
- [5] Ren Zh. Review of HfC_x and HfC_x based composites since 1960s: Non-stoichiometric characteristic, powder synthetic methods, and mechanical, physical, anti-oxidation properties improvements with evolved sintering methods. Department of Materials Science and Engineering, Case Western Reserve University, Cleveland, OH, 44106, USA. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.24027.11045>
- [6] Wuchina E., Opeka M., Causey S., Buesking K., Spain J., Cull A., Routbort J., Guitierrez-Mora F. Designing for ultrahigh-temperature applications: The mechanical and thermal properties of HfB₂, HfC_x, HfN_x, and alpha Hf(N) // *J. Mater. Sci.* 2004. V. 39. N 19. P. 5939–5949. <https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000041690.06117.34>
- [7] Blum Y. D., Marschall J., Hui D., Adair B., Vestel M. Hafnium reactivity with boron and carbon sources under non-self-propagating high-temperature synthesis conditions // *J. Am. Ceram. Soc.* 2008. V. 91. N 5. P. 1481–1488. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02329.x>
- [8] Sciti D., Silvestroni L., Bellosi A. High-density pressureless-sintered HfC-based composites // *J. Am. Ceram. Soc.* 2006. V. 89. N 8. P. 2668–2670. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01109.x>
- [9] Opeka M. M., Talmy I. G., Wuchina E. J., Zaykoski J. A., Causey S. J. Mechanical, thermal, and oxidation properties of refractory hafnium and zirconium compounds // *J. Eur. Ceram. Soc.* 1999. V. 19. N 13–14. P. 2405–2414. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00129-6](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00129-6)
- [10] Hulbert D. M., Anders A., Dudina D. V., Andersson J., Jiang D., Unuvar C., Anselmi-Tamburini U., Lavernia E. J., Mukherjee A. K. The absence of plasma in «spark plasma sintering» // *J. Appl. Phys.* 2008. V. 104. N 3. ID 033305. <https://doi.org/10.1063/1.2963701>
- [11] Munir Z. A., Anselmi-Tamburini U., Ohyanagi M. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method // *J. Mater. Sci.* 2006. V. 41. N 3. P. 763–777. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-6555-2>
- [12] Sun S. K., Zhang G. J., Wu W. W., Liu J. X., Suzuki T., Sakka Y. Reactive spark plasma sintering of ZrC and HfC ceramics with fine microstructures // *Scripta Mater.* 2013. V. 69. N 2. P. 139–142. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2013.02.017>

- [13] *Deidda C., Doppiu S., Monagheddu M., Cocco G.* A direct view of self combustion behaviour of the TiC system under milling // *J. Metast. Nanocryst. Mater.* 2003. V. 15–16. P. 215–220. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JMNM.15-16.215>
- [14] *Deidda C., Delogu F., Cocco G.* In situ characterisation of mechanically-induced self-propagating reactions // *J. Mater. Sci.* 2004. V. 39. N 16–17. P. 5315–5318. <https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000039236.48464.8f>
- [15] *Lyakhov N., Grigoreva T., Šepelák V., Tolochko B., Ancharov A., Vosmerikov S., Devyatkina E., Udalova T., Petrova S.* Rapid mechanochemical synthesis of titanium and hafnium carbides // *J. Mater. Sci.* 2018. V. 53. Iss. 19. P. 13584–13591. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2450-x>
- [16] *Григорьева Т. Ф., Баринова А. П., Ляхов Н. З.* Механохимический синтез в металлических системах. Новосибирск: Параллель, 2008. С. 43–47.
-