

УДК 621.762:621.777

## ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И КОНСОЛИДАЦИЯ ОДНОФАЗНОГО УЛЬТРАТУГОПЛАВКОГО КОМПОЗИТА $Ta_4ZrC_5$

В. А. Щербаков\*, А. Н. Грядунов, С. Г. Вадченко, член-корреспондент РАН М. И. Алымов

Поступило 08.05.2019 г.

В работе представлены результаты экспериментальных исследований возможности получения ультратугоплавких композитов  $Ta_4ZrC_5$  с помощью одностадийного метода. Метод основан на использовании экзотермического синтеза тугоплавких соединений методом электротермического взрыва (ЭТВ) и их консолидации в условиях квазиизостатического сжатия. Изучено влияние механической активации реакционной смеси порошков тантала, циркония и углерода на формирование фазового состава керамического композита  $Ta_4ZrC_5$ . Определены условия получения однофазных ультратугоплавких композитов. Получены композиты со средним размером частиц 1–2 мкм и остаточной пористостью 8–10%.

*Ключевые слова:* экзотермический синтез, электротепловой взрыв (ЭТВ), консолидация, ультратугоплавкий композит,  $Ta_4ZrC_5$ .

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524882153-156>

Современное развитие авиационно-космической техники, атомной энергетики, металлургии, металлообработки требует создания материалов, обладающих рекордно высокими температурами плавления, высокими прочностными характеристиками, обладающих большим ресурсом работы при высокой температуре в агрессивной среде в условиях эрозионного износа. Известно, что карбиды металлов IV–VI групп Периодической системы являются очень тугоплавкими и способны образовывать бесконечный ряд твёрдых растворов. Эти соединения по своим свойствам превосходят исходные карбиды. В 1930 г. Agte и Alterthum [1], исследуя свойства сложного карбида  $Ta_4ZrC_5$ , обнаружили, что его температура плавления составляет 3930 °С. Работы Андриевского и Гусева [2, 3] подтвердили это.

Композиты на основе твёрдых растворов карбидов тантала и циркония получают в основном методами печного синтеза, горячего прессования, электроискрового спекания порошков исходных карбидов, полученных различными методами. Все эти методы являются энергозатратными, требующими значительного времени и средств на их осуществление. Поэтому разработка новых методов синтеза является актуальной задачей.

Е. Симоненко с соавторами [4] разработала зольгель-метод получения нанокристаллических тугоплавких карбидов и синтезировала порошки  $Ta_4ZrC_5$  и  $Ta_4HfC_5$ , которые затем спекали электроискровым методом. Использование нанокристаллических по-

рошков позволило снизить температуру спекания до 1700 °С и обеспечить высокую прочность ультратугоплавких композитов. Необходимость глубокого вакуума ( $10^{-6}$  МПа), дорогих металлоорганических компонентов, большая длительность всего процесса пока делают этот метод только лабораторным.

Е. Левашов с соавторами [5–7] получил однофазный композит  $Ta_4ZrC_5$  с применением метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), где использовалась механически активированная в течение 5 мин смесь порошков Ta–Zr–C. После измельчения полученного продукта СВС ультратугоплавкие композиты получали методами горячего прессования и электроискрового спекания. Недостатками этого метода является многостадийность процесса, низкая производительность, высокие затраты электроэнергии и неизбежное вследствие применения нескольких стадий размол полученного продукта СВС загрязнение получаемого композита.

В ИСМАН разработан эффективный метод получения ультратугоплавких композитов, сочетающий экзотермический синтез в режиме электротеплового взрыва (ЭТВ) и консолидацию горячего продукта в условиях квазиизостатического сжатия. Впервые в одну стадию получен ультратугоплавкий композит  $Ta_4ZrC_5$ . Применение этого метода позволило исключить длительные (многочасовые) промежуточные стадии синтеза и измельчения тугоплавких соединений, при которых полученный продукт загрязняется материалом мельницы и мелющих тел.

Целью работы является исследование возможности получения однофазного ультратугоплавкого композита  $Ta_4ZrC_5$  одностадийным методом, соче-

*Институт структурной макрокINETИКИ и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской Академии наук, Черноголовка Московской обл.*

\* E-mail: [vladimir@ism.ac.ru](mailto:vladimir@ism.ac.ru)

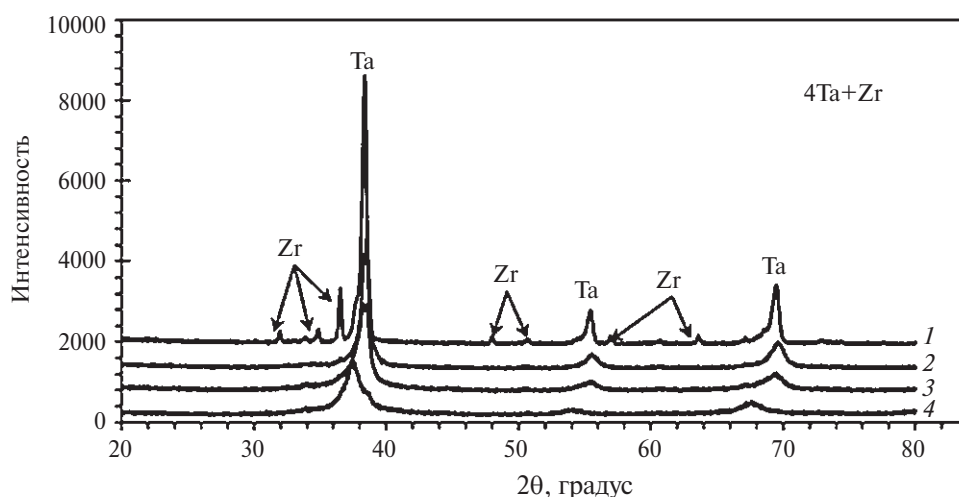
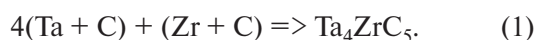


Рис. 1. Дифрактограммы смеси порошков Ta и Zr, полученные при механической активации в течение 0 (1), 10 (2), 20 (3), 30 (4) мин.

тающим ЭТВ гетерогенной смеси порошков тантала, циркония и сажи, а также консолидацию синтезированного продукта в условиях квазиизостатического сжатия.

Экзотермическую реакцию синтеза ультратугоплавкого композита проводили по схеме



Реакционные смеси готовили из порошков тантала (марки ТаПМ), циркония (марки ПЦрК-1) и углерода (марки П804-Т) двумя способами. В первом порошки смешивали в шаровой мельнице типа «пьяная бочка» объёмом 2 л, а во втором – в планетарном активаторе АГО-2С при ускорении 90g.

Механическую активацию порошков проводили в две стадии. На первой производили активированное смешение порошков тантала и циркония в течение 30 мин. На второй к полученной смеси активированных металлических порошков добавляли сажу и смешивали в течение 4 мин. Из приготовленной смеси прессовали цилиндрические образцы высотой  $h = 12$  мм и диаметром  $d = 15$  мм до относительной плотности 0,6. Исследуемый образец помещали в реакционную пресс-форму. Лабораторная установка для синтеза композитов методом ЭТВ под давлением подробно описана в [8]. В экспериментах исследуемый образец сжимали давлением 100 МПа в пресс-форме и нагревали джоулевым теплом до осуществления экзотермического взаимодействия реагентов в режиме теплового взрыва.

Микроструктуру композитов изучали на шлифах синтезированных образцов с помощью автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra plus. Фазовый состав СВС-композитов изучен с помощью дифрак-

тометра ДРОН-3 ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение) с использованием компьютерной программы Crystallographica Search Match и базы дифракционных данных Power Diffraction File (PDF-2, ICDD, USA, Release 2011).

На рис. 1 представлены дифрактограммы смеси порошков тантала и циркония, полученные при механической активации.

Видно, что на дифрактограмме исходной (необработанной) смеси присутствуют пики, принадлежащие танталу и цирконию (кривая 1). В ходе механической активации интенсивность пиков циркония уменьшается, и после 30 минут они полностью исчезают. При этом интенсивность пиков тантала значительно уменьшается, а их ширина увеличивается. Это указывает на измельчение частиц и разрушение кристаллических решёток циркония и тантала в результате образования дефектов. Для синтеза композита в экспериментах использовали как активированные, так и неактивированные порошковые смеси.

Результаты рентгенофазового анализа полученных композитов представлены на рис. 2. Видно, что при использовании неактивированной смеси конечный продукт содержит TaC и твёрдый раствор на основе  $(\text{Zr}, \text{Ta})\text{C}$  (рис. 2, кривая 1).

При использовании активированной смеси сформировался однофазный твёрдый раствор  $\text{Ta}_4\text{ZrC}_5$ . Дифракционные пики немного сдвинуты в сторону малых углов  $2\theta$  (рис. 1, кривая 2), что указывает на увеличение параметра решетки  $\text{Ta}_4\text{ZrC}_5$ .

Результаты рентгенофазового анализа согласуются с данными микроструктурного анализа синтезированных композитов, представленными на рис. 3.

На изображении микроструктуры композита, полученного при ЭТВ неактивированной порошковой

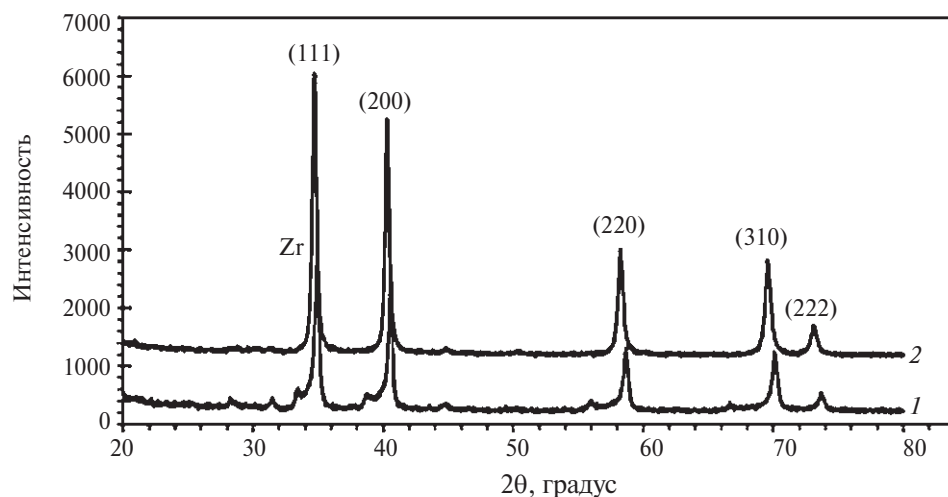


Рис. 2. Дифрактограммы композитов, полученных при ЭТВ неактивированной (1) и активированной (2) смеси в течение 30 мин.

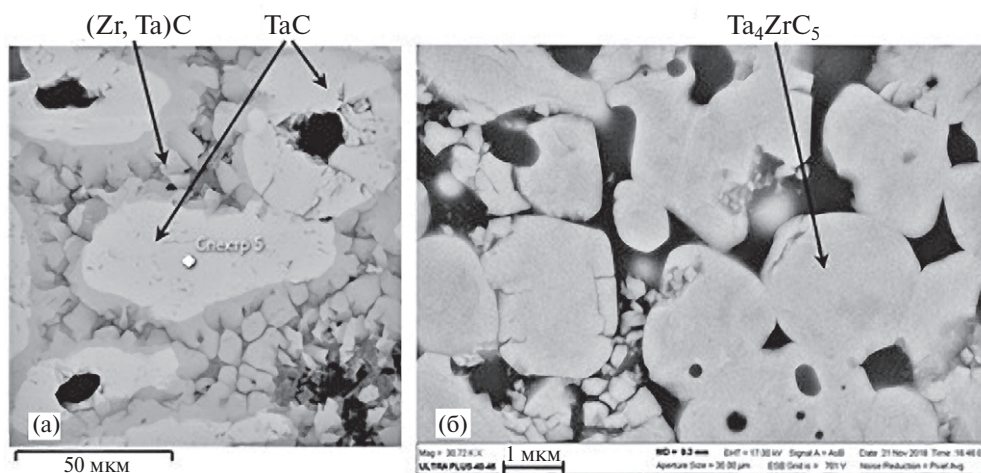


Рис. 3. Микроструктура композита, полученного при ЭТВ неактивированной (а) и активированной (б) смеси порошков.

смеси (рис. 3а), видно, что он состоит из карбида тантала (светлая фаза) и твёрдого раствора на основе карбида циркония (серая фаза). Размер частиц TaC (20–100 мкм) значительно превышает размер частиц твёрдого раствора (Zr, Ta)C (10–15 мкм). Это обусловлено растворением карбида циркония в карбиде тантала [9], в ходе которого происходит диспергирование крупных частиц однофазного карбида тантала.

Важно отметить, что внутри частиц карбида тантала образовались макропоры размером около 10 мкм. На поверхности макропор обнаружено присутствие оксида тантала. Образование макропор связано с механизмом высокотемпературного взаимодействия и формирования карбида тантала в ходе ЭТВ.

Образование двухфазного продукта экзотермического синтеза обусловлено использованием крупнодисперсного порошка тантала. Большой масштаб гетерогенности затрудняет полное превращение исходных реагентов в равновесный конечный продукт.

Чтобы уменьшить влияние масштаба гетерогенности, смесь порошков тантала и циркония подвергали механической активации в планетарной шаровой мельнице АГО-2.

На рис. 3б представлена микроструктура композита, полученного при ЭТВ механически активированной смеси. Смешение порошков тантала, циркония без сажи осуществляли в течение 30 мин и 4 мин после добавления сажи. Видно, что в ходе ЭТВ сформировался однофазный композит Ta<sub>4</sub>ZrC<sub>5</sub> с размером частиц 2–3 мкм. Однофазный состав композита Ta<sub>4</sub>ZrC<sub>5</sub> подтверждается результатами рентгенофазового анализа (рис. 1, кривая 2).

Таким образом, разработан эффективный одностадийный метод получения композита Ta<sub>4</sub>ZrC<sub>5</sub> с использованием доступных коммерческих порошков. Метод сочетает экзотермический синтез в режиме ЭТВ и консолидацию горячего продукта в условиях квазиизостатического сжатия. Условием

синтеза однофазного композита является использование смеси порошков тантала, циркония и углерода, механически активированной в две стадии: на первой стадии производится активированное смешение порошков тантала и циркония в течение 30 мин, на второй – добавление сажи и смешение в течение 4 мин. В ходе ЭТВ под давлением 100 МПа сформировался однофазный композит  $Ta_4ZrC_5$  с размером частиц 2–3 мкм. Остаточная пористость композита составляет менее 10%.

**Источник финансирования.** Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19–08–01085 А) с использованием оборудования центра коллективного пользования ИСМАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Agte C., Alterthum H. // *Z. Techn. Phys.* 1930. 11(6). P. 182–191.
2. Andrievskii R.A., Strel'nikova N.S., Poltoratskii N.I., et al. // *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.* 1967. V. 6. Iss. 1. P. 65–67.
3. Gusev A.I. // *Russ. J. Physical Chemistry.* 1985. V. 59. № 3. P. 336–340.
4. Симоненко Е.П., Игнатов Н.А., Симоненко Н.П. и др. // *Журнал неорганической химии.* 2011. Т. 56. № 11. С. 1763–1769.
5. Patsera E.I., Levashov E.A., Kurbatkina V.V., et al. // *Ceram. Int.* 2015. V. 41. № 7. P. 8885–8893.
6. Kurbatkina V.V., Patsera E.I., Levashov E.A., et al. // *Adv. Eng. Mater.* 2018. V. 20. № 8. P. 1701075.
7. Vorotilo S., Sidnov K., Mosyagin I.Y., Khvan A.V., Levashov E.A., et al. // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 778. P. 480–486.
8. Щербаков В.А., Щербаков А.В., Бостанджиян С.А. // *Физика горения и взрыва.* 2019. № 1. С. 83–91.
9. Ghaffari S.A., Faghihi-Sani M.A., Golestani-Fard F., Nojabayy M. // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2013. V. 41. P. 180–184.

## EXOTHERMIC SYNTHESIS AND CONSOLIDATION OF SINGLE-PHASE ULTRA-HIGH TEMPERATURE COMPOSITE $Ta_4ZrC_5$

V. A. Shcherbakov, A. N. Gryadunov, S. G. Vadcheko,

Corresponding Member of the RAS M. I. Alymov

*Merzhanov Institute of Structural Macrokineitics and Materials Science  
of Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow region*

Received May 8, 2019

The paper presents the experimental results of possibility obtaining ultra-high temperature composite  $Ta_4ZrC_5$  using a single-stage method. The method is based on the use of exothermic synthesis of refractory compounds by electro-thermal explosion (ETE) and their consolidation under conditions of quasi-isostatic compression. The effect of mechanical activation of the reaction mixture of tantalum, zirconium and carbon powders on the formation of the phase composition of the ceramic composite  $Ta_4ZrC_5$  was studied. The conditions for obtaining a single-phase ultra-high temperature composites had were determined. The composites were prepared with the average particle size of 1–2  $\mu\text{m}$  and a residual porosity of 8–10%.

**Keywords:** exothermic synthesis, electrothermal explosion (ETE), consolidation, ultra high temperature composite,  $Ta_4ZrC_5$ .