

Семенчук Илья Евгеньевич

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ
СИНТЕЗ УЛЬТРАТУГОПЛАВКИХ КАРБИДНЫХ КЕРАМИК
НА ОСНОВЕ СИСТЕМ Ta–Hf–C И Ti–Zr–C

Специальность 1.3.17 – Химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова
Российской академии наук (ИСМАН)

Научный руководитель

Щербаков Владимир Андреевич
доктор физико-математических наук,
главный научный сотрудник ИСМАН

Официальные оппоненты

Амосов Александр Петрович
доктор физико-математических наук, профессор, заведующий
кафедрой «Металловедение, порошковая металлургия,
наноматериалы», Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования Самарский
государственный технический университет, г. Самара

Симоненко Елизавета Петровна

доктор химических наук, главный научный сотрудник
лаборатории физикохимии керамических материалов,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук, г. Москва

Ведущая организация

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна
Российской академии наук, г. Черноголовка

Защита диссертации состоится « 03 » декабря 2025 года в 12.30 на заседании диссертационного
совета 24.1.124.01 созданного на базе Федерального государственного бюджетного учреждения
науки Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова
Российской академии наук (ИСМАН), по адресу: 142432, Московская обл., г. Черноголовка,
ул. Академика Осипьяна, д.8.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИСМАН и на сайте:
https://www.ism.ac.ru/n_struct/dsc/annonces/semenchuk/semenchuk.pdf

Отзывы на автореферат диссертации (в двух экземплярах, заверенных печатью организации)
просьба направлять по адресу: 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна
д. 8, ИСМАН, Диссертационный совет 24.1.124.01. и по электронной почте petrov@ism.ac.ru.

Автореферат разослан «_____» _____ 2025 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
к.т.н.



Петров Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Исследование ультратугоплавких материалов на основе карбидов переходных металлов IV-V групп является актуальной задачей материаловедения, что обусловлено спросом на материалы, способные работать в агрессивных средах и выдерживать экстремальные термические и механические нагрузки. Эти материалы обладают уникальными свойствами, такими как высокая твердость, износостойкость и жаропрочность. Благодаря этим характеристикам они находят применение в металлургической, металлообрабатывающей, атомной, аэрокосмической и других отраслях промышленности. Наиболее значимыми свойствами этих материалов являются высокая температура плавления, достигающая 3000–4000 °С, а также высокая стойкость к окислению.

Карбиды переходных металлов (группы IV и V) представляют большой интерес благодаря уникальному сочетанию физических и химических свойств, таких как рекордно высокая температура плавления, твердость, химическая стойкость, электро- и теплопроводность. Например, карбид гафния (HfC) обладает температурой плавления ≈ 3800 °С, твердостью ≈ 20 ГПа и модулем упругости ≈ 460 ГПа. Сплавы на основе карбида гафния рассматриваются как перспективные материалы для использования в качестве теплонагруженных узлов (лопатки турбин, носовые обтекатели), а также в атомной промышленности.

Карбиды переходных металлов (Ta, Hf, Ti, Zr) образуют непрерывный ряд твердых растворов с гранецентрированной кубической структурой типа NaCl. Первопринципным методом теоретически обосновано повышение механических свойств карбидной керамики $Ti_{1-x}Zr_xC$ и $Ta_xHf_{1-x}C$ по сравнению с однофазной керамикой TiC, ZrC, TaC и HfC. Карбидная керамика на основе систем Ti-Zr-C и Ta-Hf-C характеризуются высокой термостойкостью и прочностью, что обусловлено их кристаллической структурой и химическим составом. Карбиды титана и циркония, а также тантала и гафния, обладают прочными ковалентно-ионными связями, что позволяет сохранять механические свойства в агрессивных средах при экстремальных температурах.

Традиционными способами синтеза ультратугоплавких карбидных керамик являются реакционное спекание порошковых смесей, карботермическое восстановление окислов металлов углеродом, искровое плазменное спекание и золь-гель метод.

Перспективным методом синтеза ультратугоплавких карбидных керамик является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), открытый академиком А.Г. Мержановым, профессором И.П. Боровинской и д.ф.-м.н. В.М. Шкиро. На основе СВС разработаны различные методы синтеза плотных ультратугоплавких карбидных керамик. К ним относятся СВС-компактирование и электротепловой взрыв под давлением. Большой вклад в развитие теории и практики СВС процессов внесли работы профессора А.П. Амосова, профессора А.М. Столина, член-корреспондента РАН Е.А. Левашова, д.ф.-м.н. В.А. Щербакова и др.

Несмотря на достигнутые успехи, дальнейшее совершенствование технологий получения ультратугоплавких карбидных керамик остается актуальной задачей. Это связано с необходимостью повышения физико-механических характеристик ультратугоплавких карбидных керамик. Предложенный в работе новый подход, сочетающий механическую активацию реакционной смеси, СВС-компактирование и последующее баротермическое уплотнение, открывает возможности для создания плотных ультратугоплавких карбидных керамик с субмикронной структурой. Перспективным направлением является развитие метода электротеплового взрыва под давлением, который позволяет синтезировать ультратугоплавкие карбидные керамики с субмикронной структурой.

Таким образом, исследование и внедрение новых методов синтеза ультратугоплавких карбидных керамик имеют важное научное и прикладное значение, способствуя развитию

современных материаловедческих технологий и обеспечивая решение ключевых задач в области создания перспективных ультратугоплавких материалов.

Актуальность работы подтверждается выполнением ее в соответствии с тематическими планами НИР: Госзадание ИСМАН, УМНИК-21 (в) Договор 17487ГУ/2022 от 26.04.2022.

Целью работы является синтез ультратугоплавкой карбидной керамики с субмикронной структурой на основе систем $Ti-Zr-C$ и $Ta-Hf-C$ с использованием процессов механической активации реакционной смеси, СВС-компактирования, электротеплового взрыва под давлением и баротермического уплотнения.

Для достижения поставленной цели решали следующие **задачи**:

1. Разработать способ получения карбидных керамик на основе систем $Ti-Zr-C$ и $Ta-Hf-C$ с субмикронной структурой и высокими физико-механическими свойствами.
2. Исследовать влияние длительности механической активации реакционных смесей $(4Ta+Hf+5C)$ и $(0,55Ti+0,45Zr+C)$ на параметры электротеплового взрыва под давлением, формирование фазового состава, микроструктуру и физико-механические свойства ультратугоплавких карбидных керамик Ta_4HfC_5 и $Ti_{1-x}Zr_xC$.
3. Исследовать влияние баротермического уплотнения в газостате ультратугоплавких карбидных керамик $Ti_{1-x}Zr_xC$ на фазовый состав, микроструктуру и физико-механические свойства.
4. Исследовать механизм спинодального фазоразделения ультратугоплавких карбидных керамик $Ti_{1-x}Zr_xC$.
5. Показать принципиальную возможность получения сферических частиц из порошка ультратугоплавкой карбидной керамики Ta_4HfC_5 .
6. Исследовать влияние высокотемпературной аргоновой плазмы на фазовый состав, морфологию и структурные характеристики порошка карбидной керамики Ta_4HfC_5 с целью установления закономерностей термического разложения и испарения при экстремальных температурах, а также определения устойчивости исходной фазы в зависимости от размера частиц.

Научная новизна работы

1. Впервые экспериментально исследовано влияние длительности механической активации на характеристики реакционных смесей $(0,55Ti+0,45Zr+C)$ и $(4Ta+Hf+5C)$, формировании фазового состава, микроструктуры и физико-механических свойств ультратугоплавких карбидных керамик $Ti_{1-x}Zr_xC$ и Ta_4HfC_5 .
2. Впервые исследовано влияние баротермического уплотнения в газостате на микроструктуру и физико-механические свойства ультратугоплавкой карбидной керамики $Ti_{1-x}Zr_xC$, синтезированной методом СВС-компактирования. Показано, что баротермическое уплотнение позволило повысить плотность карбидной керамики до 99.2%, твердость по Виккерсу до 20.9 ГПа и коэффициент трещиностойкости до $12.53 \text{ МПа} \times \text{м}^{1/2}$.
3. Исследован механизм спинодального фазоразделения ультратугоплавкой карбидной керамики $Ti_{1-x}Zr_xC$. Установлено, что при температуре 1600 °С в течение 150 минут происходит распад высокотемпературной фазы $Ti_{0.51}Zr_{0.49}C$ на вторичные фазы: $Ti_{0.92}Zr_{0.08}C$ и $Zr_{0.85}Ti_{0.15}C$ с образованием субмикронной структуры.
4. Впервые исследовано влияние высокотемпературной аргоновой плазмы на характеристики порошка карбидной керамики Ta_4HfC_5 . Установлено, что в результате плазменной обработки происходит изменение морфологии частиц и формирование новой фазы $Ta_{0.93}Hf_{0.07}C$. Показано, что для формирования частиц сферической формы оптимальным является использование порошка карбидной керамики Ta_4HfC_5 дисперсностью 20–50 мкм.

Практическая значимость работы

1. Разработан способ синтеза ультратугоплавких карбидных керамик $Ti_{1-x}Zr_xC$ с субмикронной структурой и остаточной пористостью менее 1%. Способ включает СВС-компактирование ультратугоплавких карбидных керамик $Ti_{1-x}Zr_xC$ и баротермическое уплотнение в газостате (патент РФ на изобретение № 2816713 от 13.06.2023 «Способ получения тугоплавкого материала»).

2. Впервые методом электротеплового взрыва под давлением синтезирована ультратугоплавкая карбидная керамика Ta_4HfC_5 с субмикронной структурой и микротвердостью 14.5 ГПа.

3. Изготовлена партия образцов ультратугоплавких карбидных керамик $Ti_{1-x}Zr_xC$ с субмикронной структурой, остаточной пористостью менее 1 %, микротвердостью 20.9 ГПа и трещиностойкостью $12.53 \text{ МПа} \times \text{м}^{1/2}$.

4. Показана принципиальная возможность получения частиц $Ta_{0.97}Hf_{0.03}C$ сферической формы в условиях плазменной сфероидизации при температуре 10000 °С.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Результаты экспериментального исследования длительности механической активации на характеристики реакционных смесей.

2. Результаты исследования формирования фазового состава и микроструктуры карбидных керамик Ta_4HfC_5 и $Ti_{1-x}Zr_xC$, синтезированных методом ЭТВ под давлением.

3. Результаты, полученные при СВС-компактировании ультратугоплавких карбидных керамик $Ti_{1-x}Zr_xC$ с субмикронной структурой и остаточной пористостью менее 1%.

4. Результаты исследования изменения морфологии и фазового состава порошка Ta_4HfC_5 в потоке высокотемпературной аргоновой плазмы.

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности, по которой она рекомендуется к защите

Диссертационная работа Семенчука И.Е. «Самораспространяющийся высокотемпературный синтез ультратугоплавких карбидных керамик на основе систем $Ta-Hf-C$ и $Ti-Zr-C$ » соответствует паспорту научной специальности: 1.3.17 – «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества» – формуле паспорта диссертационной работы, т.к. в ней рассматриваются вопросы механической активации реакционных смесей, влияния продолжительности механической активации на процессы фазо- и структурообразования карбидных керамик, рассматривается синтез карбидных керамик методами СВС-компактирования и электротеплового взрыва под давлением.

Диссертационная работа соответствует областям исследования паспорта специальности, в частности

пункт 1 «Поведение веществ и структурно-фазовые переходы в экстремальных условиях ... в условиях статического и динамического сжатия...»;

пункт 4 «Закономерности и механизмы распространения, структура, параметры и устойчивость волн горения...», «связь химической и физической природы веществ и систем с их термохимическими параметрами, характеристиками горения...», «...макрокинетика процессов горения...»;

пункт 5 «взаимодействие волн горения и взрывчатого превращения со средой, объектами и веществами», «...явления, порождаемые горением...», «процессы горения и взрывчатого превращения в устройствах и аппаратах для производства энергии, работы, получения веществ и продуктов», «управление процессами горения...»

Апробация работы

Основные результаты и положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: VII Международная конференция «Лазерные, плазменные исследования и технологии» ЛаПлаз-2021 (Москва, Россия, 2021); Международная научная конференция «Современная химическая физика на стыке физики, химии и биологии» (Черноголовка, Россия, 2021); XVIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, Россия, 2021); XIII Международная научно-инновационная молодежная конференция «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент: материалы» (Тамбов, Россия, 2021); Международная конференция «Физика и технологии перспективных материалов – 2021» (Уфа, Россия, 2021); VIII Международная конференция «Лазерные, плазменные исследования и технологии» ЛаПлаз-2022 (Москва, Россия, 2022); IV International Conference and School of Young Scientists "Advanced High Entropy Materials" (Черноголовка, Россия, 2022); XIX Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов (Москва, Россия, 2022); XIV Международная научно-инновационная молодежная конференция «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент: материалы» (Тамбов, Россия, 2022).

Публикации по теме диссертации

По теме диссертационной работы опубликовано 20 печатных работ, в том числе 7 статей в реферируемых научных журналах, входящих в Перечень ВАК и базы данных Web of Science и Scopus, 13 тезисов в сборниках трудов перечисленных выше конференций, получен 1 патент РФ.

Личный вклад автора

Автором проведен анализ литературных данных по теме исследования, совместно с научным руководителем сформулированы цели и задачи работы. При непосредственном участии автора было исследовано влияние параметров механической активации на фазовый состав, структуру и свойства карбидных керамик, разработан метод синтеза плотных карбидных керамик $Ti_{1-x}Zr_xC$ с повышенными физико-механическими характеристиками. Метод включает синтез карбидной керамики $Ti_{1-x}Zr_xC$ методом СВС-компактирования и баротермического уплотнения в газостате. Автор непосредственно участвовал в разработке и проведении экспериментальных исследований. Все эксперименты выполнены соискателем лично или при его непосредственном участии. Автор принимал непосредственное участие в формулировке основных положений диссертации, написании статей и результатов работы, представленных на научно-практических конференциях.

Достоверность полученных результатов

Достоверность результатов, представленных в диссертации, обеспечивается применением современных приборов и методов анализа состава и структуры материалов, воспроизводимостью результатов, применением статистической обработки данных, а также соответствием результатов, полученных с помощью различных методов. Также достоверность полученных результатов подтверждена публикациями их в высокорейтинговых отечественных и зарубежных научных журналах, докладами и обсуждениями результатов на конференциях и симпозиумах, патентом РФ на изобретение.

Структура и объем работы

Диссертационная работа содержит введение, 5 глав, выводы, список использованных источников и приложение. Общий объем работы составляет 130 страниц, включая 57 рисунков, 22 таблицы и библиографию из 184 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна, практическая значимость работы, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе проведен анализ литературы, соответствующей тематике диссертационной работы. Литературный обзор включает описание составов, структур, свойств ультратугоплавких карбидных керамик. Рассмотрены основные методы получения ультратугоплавких карбидных керамик на основе переходных металлов и области их применения.

Во второй главе описаны объекты и методы исследований, электротепловой взрыв (ЭТВ) и СВС-компактирование.

Для получения ультратугоплавких карбидных керамик использовали порошковые смеси из титана (ПТМ), циркония (ПЦрК-1), тантала (ТаПМ-5Б), гафния (ГФМ-1) и углерода (П804-Т).

Составы смесей и массовое содержание реагентов представлено в таблице 1.

Таблица 1 – Содержание исходных компонентов в смеси

Состав смеси	Содержание, масс. %				
	Ti	Zr	Ta	Hf	C
№1	47,9	35,6	0	0	16,5
№2	0	0	75,2	18,6	6,2

Описана методика механической активации (МА) реакционных смесей, которую проводили в планетарной шаровой мельнице АГО-2 (центростремительное ускорение шаров 100 g). С целью предотвращения налипания смеси к стенкам барабанов и мелющих тел МА проводили в среде жидкого углеводорода – гексана (C_6H_{14}). Смесей готовили следующим образом. На первом этапе проводили МА металлических порошков в течение 5 – 90 минут, затем добавляли углерод и бор и дополнительно активировали в течение 4 минут. Полученные смеси сушили при комнатной температуре на воздухе в течение 24 часов.

Для синтеза карбидных керамик методом ЭТВ под давлением из приготовленной реакционной смеси прессовали шихтовую заготовку диаметром 21 мм с относительной плотностью 0,6–0,7. Ее помещали в реакционную пресс-форму, прикладывали внешнюю нагрузку 100 МПа и инициировали реакцию высокотемпературного синтеза. Шихтовую заготовку нагревали прямым пропусканием электрического тока. ЭТВ включает две стадии: предвзрывной нагрев и тепловой взрыв под давлением. Стадия предвзрывного нагрева завершается при достижении температуры воспламенения. На стадии теплового взрыва происходит экзотермическое взаимодействие реагентов с резким ростом температуры. Длительность первой стадии составляет несколько секунд, а второй – несколько десятков миллисекунд. На рисунке 1а представлена схема лабораторной установки для синтеза методом ЭТВ под давлением. На рисунке 1б представлена фотография синтезированной карбидной керамики $Ti_{1-x}Zr_xC$.

Описана методика СВС-компактирования, включающая прессование шихтовой заготовки диаметром 58 мм, высотой 19 мм и относительной плотности 0,6–0,7. Ее помещали в реакционную пресс-форму, снабженную системой инициирования реакции СВС. Свободное пространство в пресс-форме заполняли оксидом кремния дисперсностью 200–300 мкм. Реакцию горения

инициировали раскаленной электрическим током вольфрамовой спиралью. Синтез осуществляли при давлении 10 МПа, а компактирование целевого продукта - при давлении 100 МПа.

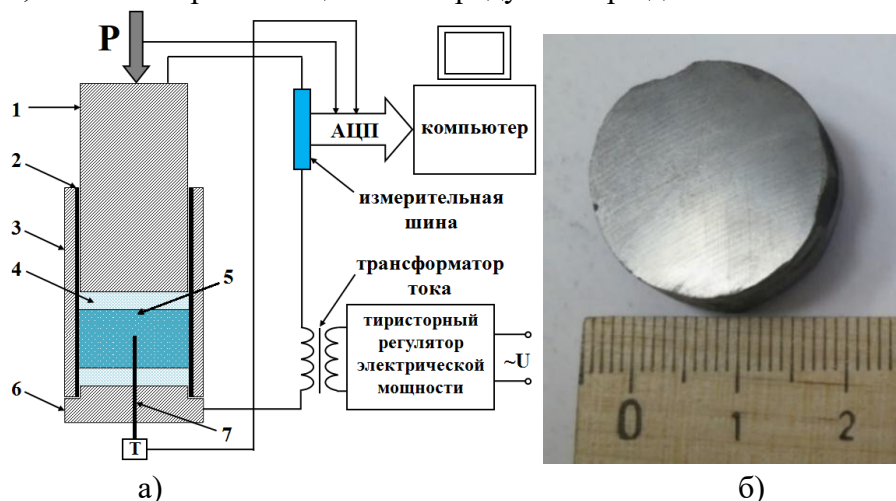


Рисунок 1 – Схема ЭТВ под давлением (а): 1 – электрод-пуансон, 2 – диэлектрическая футеровка, 3 – корпус пресс-формы, 4 – электропроводная порошковая среда, 5 – реакционный образец, 6 – основание пресс-формы, 7 – термопара ВР-5/20 и фотография синтезированной карбидной керамики $Ti_{1-x}Zr_xC$ (б)

На рисунке 2а представлена схема СВС-компактирования. На рисунке 2б представлена фотография синтезированного образца карбидной керамики $Ti_{1-x}Zr_xC$.

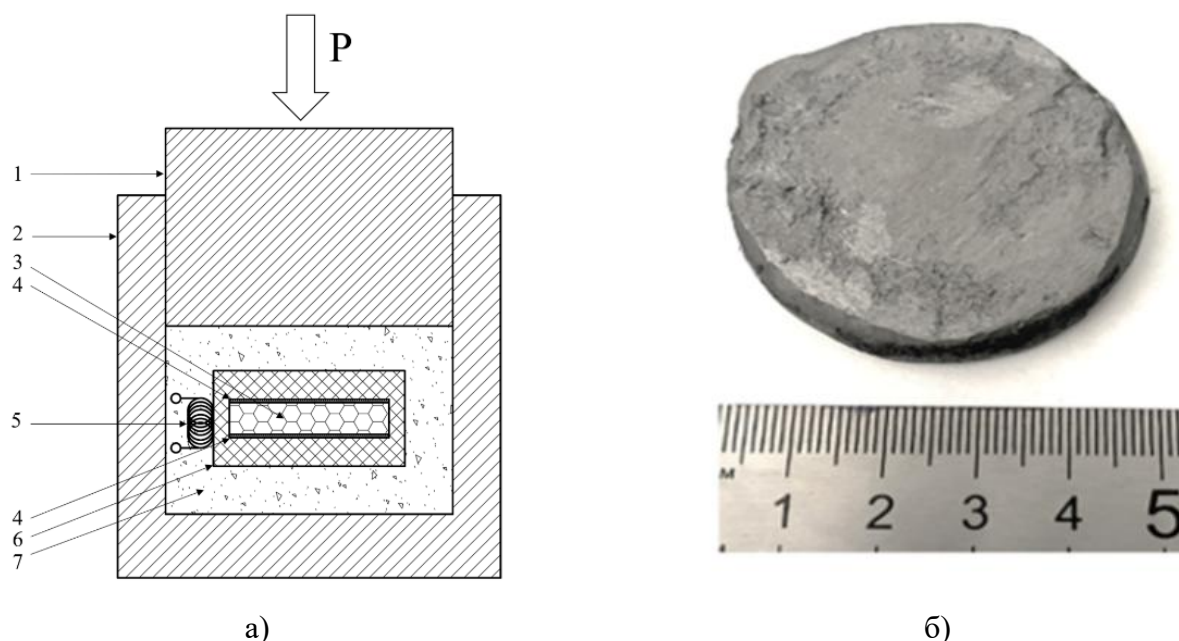


Рисунок 2 – Схема СВС-компактирования (а): 1 – пуансон, 2 – корпус пресс-формы, 3 – реакционный образец, 4 – графитовая прокладка, 5 – вольфрамовая спираль, 6 – химическая печь (Ti+C), 7 – дисперсный теплоизолятор (SiO_2), фотография образца карбидной керамики $Ti_{1-x}Zr_xC$ (б)

Для получения порошков Ta_4HfC_5 сферической формы использовали метод плазменной сфероидизации. Процесс сфероидизации включает нагрев и плавление частиц прекурсора в потоке аргоновой плазмы (мощность 26,4 кВт). Частицы распыляли транспортирующим газом (аргон 0,5 м³/ч), плавил в высокотемпературной плазме (энтальпия 4,7 (кВт·ч)/м³) и охлаждали в реакторе.

Баротермическое уплотнение карбидных керамик осуществляли в газостате (ABRA, Швейцария) в среде аргона при температуре 1600 °С и давлении 162 МПа в течение 2,5 часов.

Третья глава посвящена синтезу ультратугоплавкой карбидной керамики на основе системы Ta-Hf-C методом ЭТВ под давлением. Изучено влияние длительности МА на характеристики реакционных смесей. Для этого в барабан мельницы объемом 150 мл помещали 30 г исследуемой реакционной смеси (Ta+Hf), 35 мл гексана и 240 г стальных шаров диаметром 8 мм и активировали в течение 5–60 минут. Затем проводили рентгенофазовый анализ (РФА) полученных реакционных смесей. Показано, что при отсутствии МА наблюдаются дифракционные рефлексы Ta и Hf (Рисунок 3). На дифрактограммах смесей, МА в течение 5 и 20 минут, рефлексы Hf отсутствуют. Интенсивность рефлексов Ta существенно снижается, а их ширина увеличивается. При МА более 40 минут происходит аморфизация кристаллической структуры исходных металлов. Рефлексы Ta и Hf отсутствуют. На дифрактограмме реакционной смеси, активированной в течение 60 минут, $4\text{Ta}+\text{Hf}$ в области углов $2\theta \approx 34,5^\circ$, 40° и 58° наблюдаются размытые рефлексы. Угловое положение этих рефлексов соответствует положению рефлексов Ta_4HfC_5 , что указывает на формирование кристаллических зародышей карбидной фазы.

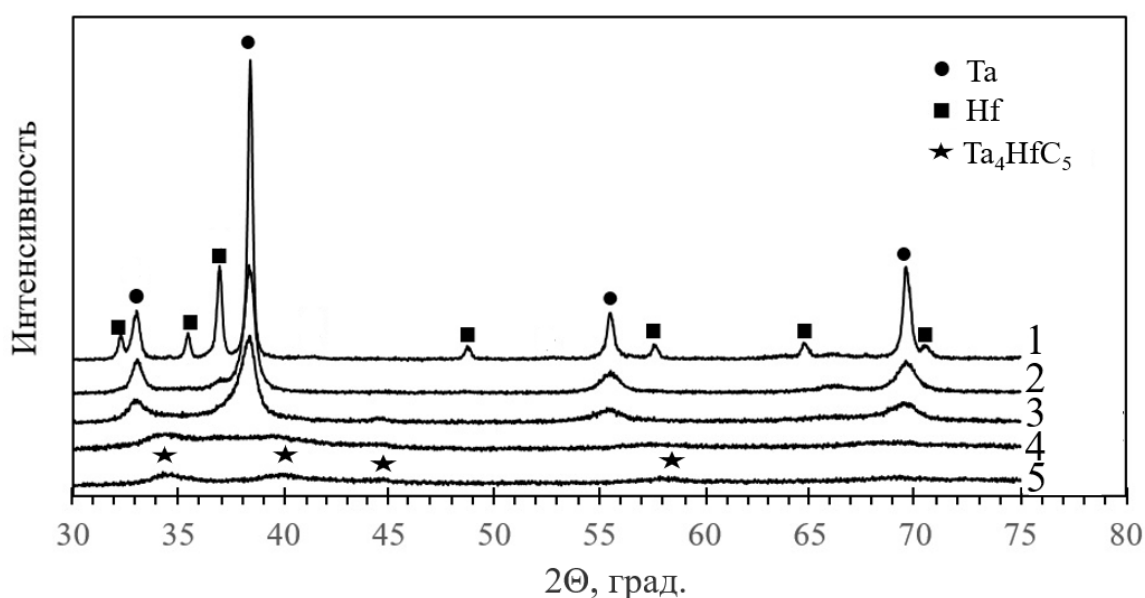


Рисунок 3 – Дифрактограммы смесей $4\text{Ta}+\text{Hf}$: 1- полученных без механической активации, 2- при механической активации в течение 5 минут, 3- 20 минут, 4 - 40 минут и 5 - 60 минут

Отметим, что на первом этапе МА смеси $4\text{Ta}+\text{Hf}$ проводили без добавления сажи. В процессе МА происходит разложение гексана на водород и углерод, что приводит к образованию карбидной фазы. Значительная погрешность определения углового положения рефлексов прекурсора не позволяет достоверно определить параметр элементарной ячейки карбида и оценить соотношение Ta/Hf по правилу Вегарда. Образование карбида при МА смеси в гексанае подтверждается данными химического анализа (Рисунок 4). Установлено, что в процессе МА в течение 5 минут содержание связанного углерода увеличивается до 0,3 % масс. При МА 60 минут содержание связанного углерода $C_{\text{св}}$ достигает 1,6 % масс., что соответствует 25 % превращению металлов в карбидную фазу.

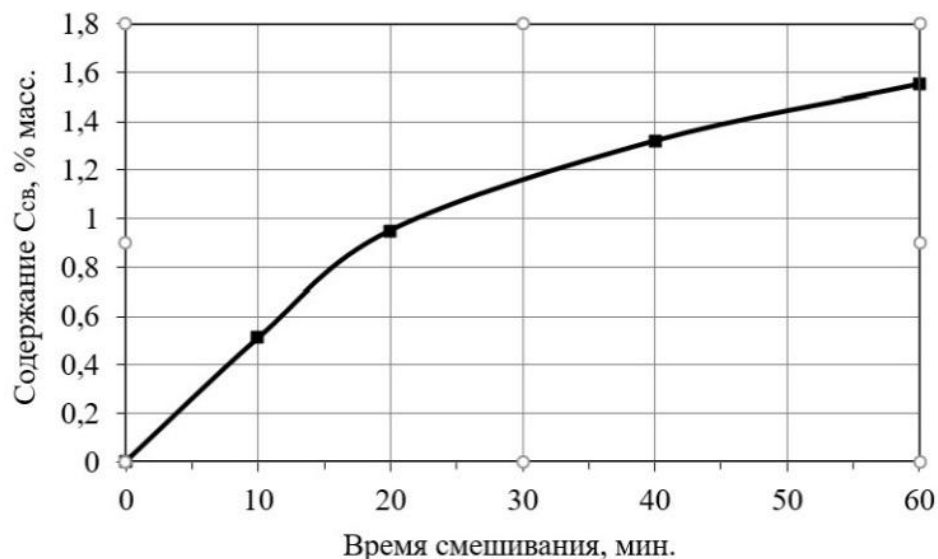


Рисунок 4 – Зависимость содержания связанного углерода в смеси Ta-Hf от времени МА

После МА осуществляли синтез карбидных керамик методом ЭТВ под давлением с регистрацией температуры синтеза. Типичный вид термограммы в процессе ЭТВ представлен на рисунке 5.



Рисунок 5 – Типичный вид термограммы ЭТВ

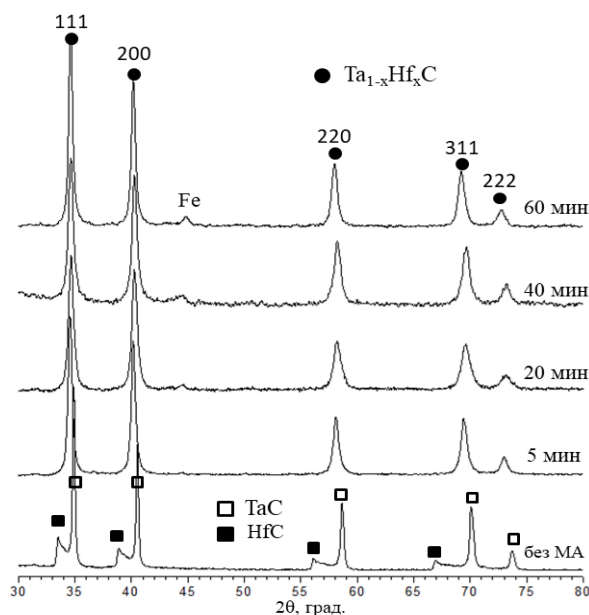
В таблице 2 представлены зависимости температуры ЭТВ, измеренные в центре образца. Видно, что при использовании не активированной реакционной смеси, приготовленной в фарфоровой ступке в течение 5 минут, максимальная температура ЭТВ достигает 3300 К. При использовании активированных реакционных смесей, приготовленных в шаровой мельнице в течение 60 минут, максимальная температура ЭТВ составляет 2000 К. Образование карбида на стадии МА приводит к уменьшению максимальной температуры ЭТВ. Эксперименты показали, что с увеличением времени активации, время нагрева образца до температуры воспламенения уменьшалось от 7,7 до 2,3 с. Это обусловлено влиянием диэлектрических оксидных слоев на поверхности исходных металлических порошков Ta и Hf. Они создают высокое электрическое сопротивление образца, спрессованного из не активированной реакционной смеси.

Таблица 2 – Параметры ЭТВ под давлением

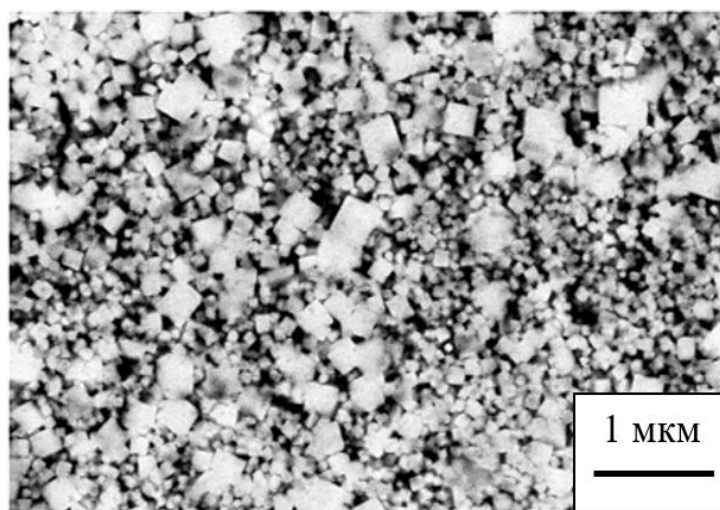
Время МА, минут	Время предвзрывного нагрева, с	Температура воспламенения, К	Максимальная температура синтеза, К
0	4,7	900	3300
40	2,5	900	2400
60	3,1	800	2000

Методом ЭТВ под давлением получены образцы ультратугоплавких карбидных керамик Ta_4HfC_5 . Относительная плотность конечного продукта составила 90%, микротвердость – 14,5 ГПа. Высокая пористость синтезированной карбидной керамики обусловлена недостаточным временем выдержки образца под давлением, которое в условиях эксперимента составляло около 3 с. Отметим, что небольшое время консолидации, составляющее при ЭТВ несколько секунд, по сравнению с методами горячего изостатического прессования и искрового плазменного спекания является существенным преимуществом.

РФА полученных образцов карбидных керамик после ЭТВ показал, что предварительная МА смеси металлов в гексане обеспечивает формирование карбидной керамики Ta_4HfC_5 . На всех дифрактограммах (Рисунок 6а) карбидных керамик, полученных из МА смесей, присутствуют рефлексы карбидной фазы, кристаллическая структура которой относится к кубической сингонии (пространственная группа $Fm\bar{3}m$). Дифрактограмма карбидной керамики, полученной из не активированной смеси, принципиально отличается от дифрактограммы карбидной керамики, полученной из предварительно МА смесей (Рисунок 6а). Видно, что синтезированная карбидная керамика содержит две фазы, параметры которых близки к параметрам элементарной ячейки монокарбидов TaC и HfC. Рефлексы в угловых интервалах между TaC и HfC, указывает на частичное формирование карбидной керамики $Ta_{1-x}Hf_xC$. На рисунке 6б представлена микроструктура карбидной керамики Ta_4HfC_5 , полученной при ЭТВ реакционной смеси, подвергнутой МА в течение 60 минут. Размер частиц карбидной керамики составляет менее 1 мкм.



а)



б)

Рисунок 6 – Дифрактограммы карбидных керамик, синтезированных из реакционной смеси ($4Ta+Hf+5C$), МА с различной длительностью (а), и микроструктура карбидной керамики Ta_4HfC_5 (б), МА в течение 60 минут

Исследовано влияние термической обработки порошка состава Ta_4HfC_5 в потоке высокотемпературной аргоновой плазмы на фазовый состав и морфологию полученных частиц. Порошок Ta_4HfC_5 дисперсностью 10-100 мкм пропускали через поток аргоновой плазмы и отбирали пробы со стенок реактора. Результаты РФА и микроструктурного анализа показали, что плазменная обработка приводит к значительному изменению морфологии частиц, а также изменению его фазового состава. На рисунке 7а представлена дифрактограмма порошка Ta_4HfC_5 после плазменной обработки. Видно, что образовалась новая фаза - $Ta_{0.93}Hf_{0.07}C$. Изменение состава связано с разложением и испарением частиц исходной фазы Ta_4HfC_5 . Интенсивность испарения этих частиц зависит от их размера. Чем меньше размер исходных частиц, тем они быстрее плавятся и испаряются. На рисунке 7б представлены фотографии частиц, сформировавшихся на стенках плазменного реактора. Видно, что в процессе высокотемпературной обработки в потоке аргоновой плазмой сформировались частицы сферической формы диаметром 15-25 мкм.

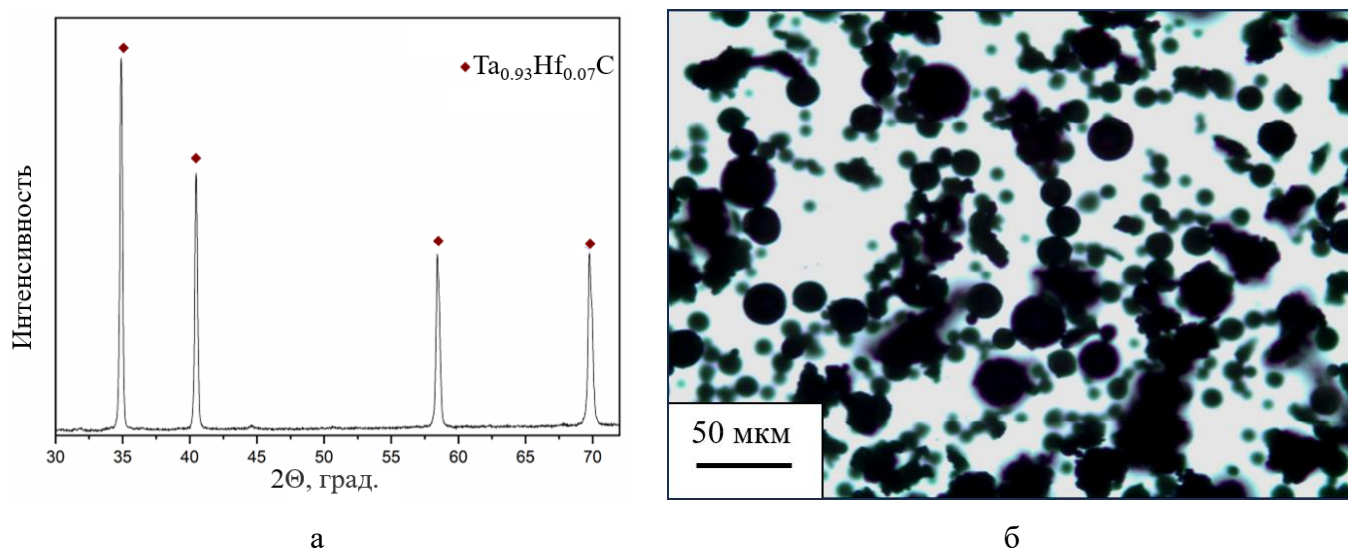


Рисунок 7 – Дифрактограмма порошка Ta_4HfC_5 , обработанного в потоке высокотемпературной аргоновой плазмы (а) и микрофотографии порошка, взятого со стенок плазменного реактора (б)

Четвертая глава посвящена синтезу карбидных керамик $Ti_{1-x}Zr_xC$, методом ЭТВ под давлением. Изучено влияние МА на фазовый состав реакционных смесей, параметры ЭТВ под давлением, фазо- и структурообразование карбидных керамик $Ti_{1-x}Zr_xC$. Смеси порошков ($Ti + Zr$) подвергали МА в гексане. Установлено, что в процессе МА изменяется распределение частиц по размерам. При МА в течение 20 минут средний размер частиц составил 30 мкм, при МА в течение 40 минут – 18 мкм, а при МА в течение 90 минут – 3,4 мкм.

Дифрактограммы смесей ($Ti+Zr$) представлены на рисунке 8. Видно, что МА в течение 5–20 минут приводит к уменьшению интенсивности рефлексов Ti и Zr . При увеличении длительности МА до 40 минут рефлексы Ti и Zr отсутствуют, что указывает на их аморфизацию. Уменьшение интенсивности дифракционных отражений связано с увеличением плотности дислокаций в кристаллической решетке, уменьшением размера частиц и увеличением области когерентного рассеяния рентгеновских лучей. При МА в течение 90 минут на дифрактограммах присутствуют рефлексы низкой интенсивности, соответствующие карбидной керамике $Ti_{1-x}Zr_xC$.

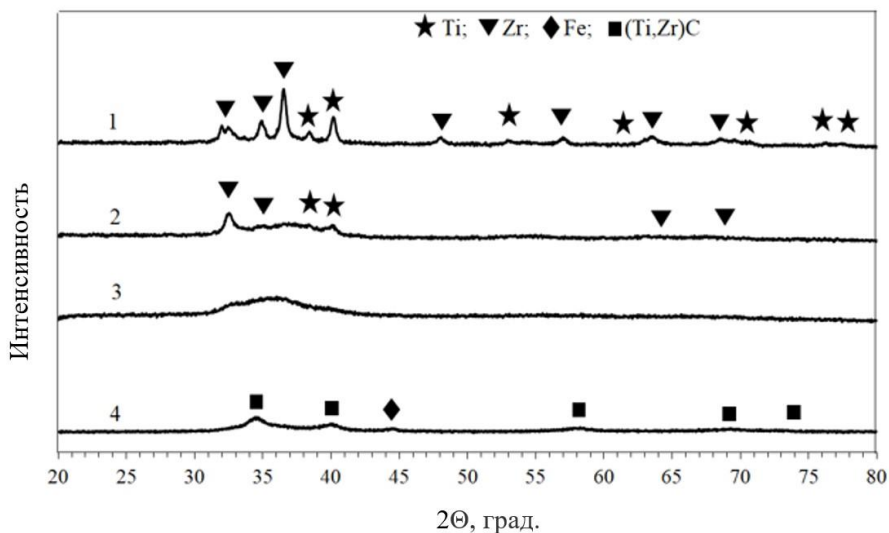


Рисунок 8 – Рентгенограммы смесей (Ti+Zr), МА в течение 5 (1), 20 (2), 40 (3) и 90 (4) мин

Образование карбида при МА смеси в течение 90 минут в гексане подтверждается данными химического анализа (Рисунок 9). Установлено, что в процессе МА в течение 5 минут содержание связанного углерода составляет до 0,7 % масс. При увеличении времени МА увеличивается содержание связанного углерода, так при МА 90 минут содержание связанного углерода $C_{св}$ достигает 4,25 % масс.

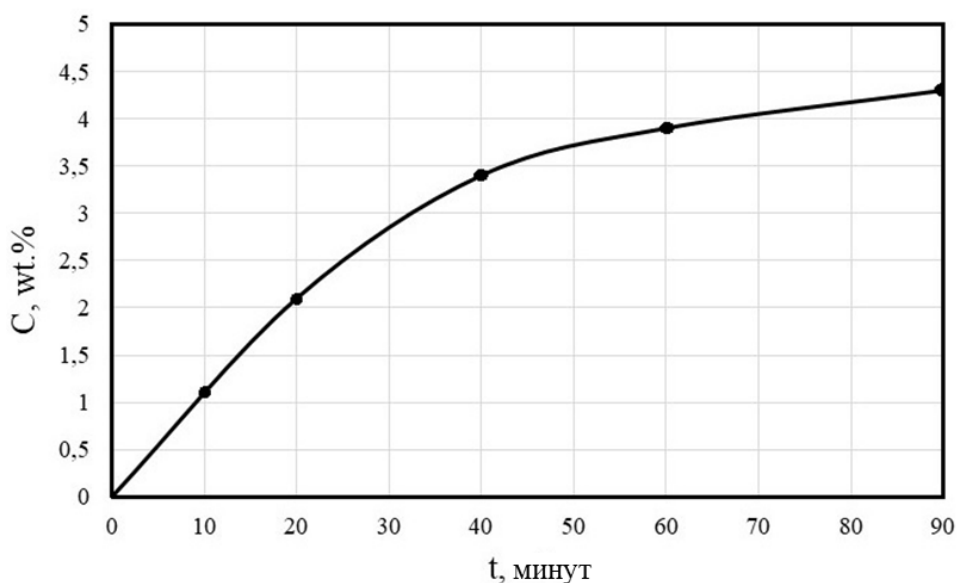


Рисунок 9 – Зависимость содержания связанного углерода в смеси Ti+Zr от времени МА

После МА реакционной смеси осуществляли синтез карбидных керамик $Ti_{1-x}Zr_xC$ методом ЭТВ под давлением с регистрацией температуры синтеза. Установлено, что МА смесей (Ti+Zr+C) оказывает значительное влияние на параметры ЭТВ. Из экспериментальных данных, представленных в таблице 3, видно, что увеличение продолжительности МА с 20 до 90 минут приводит к повышению температуры воспламенения с 550 до 1000 К и снижению максимальной температуры синтеза с 3000 до 1600 К. Это можно объяснить образованием карбидной фазы во время МА, которая является инертным продуктом. Образование карбида приводит к уменьшению максимальной температуры ЭТВ.

Таблица 3. Влияние времени МА на параметры ЭТВ.

Смесь	Время МА, мин	Время предвзрывного нагрева, с	Температура воспламенения, $T_{воспл}$, К	Максимальная температура ЭТВ, К
1	20	4,5	550	3000
2	40	3,0	620	2700
3	90	2,5	1000	1600

На рисунке 10 представлены экспериментальные, теоретические и разностные дифрактограммы синтезированных карбидных керамик $Ti_{1-x}Zr_xC$.

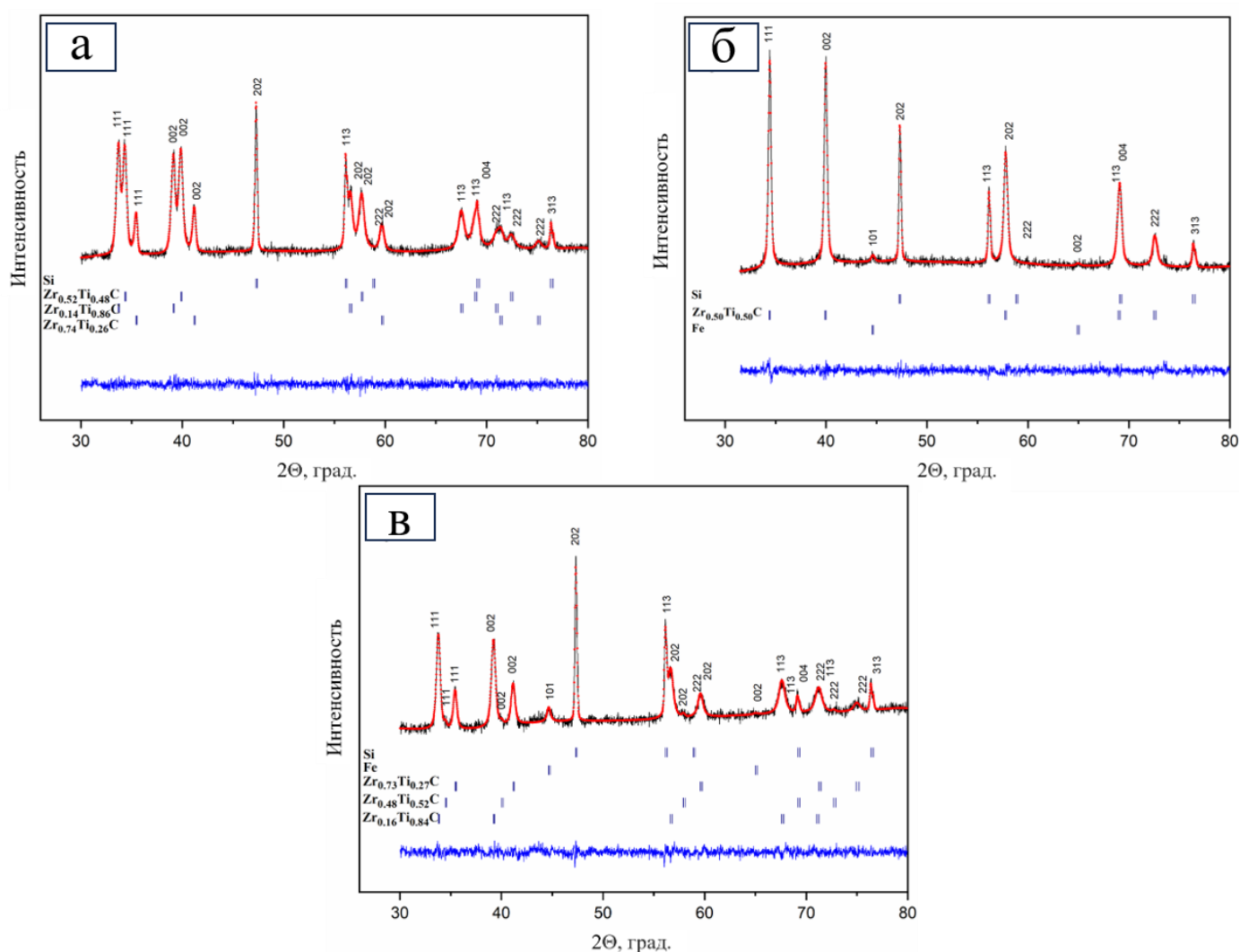


Рисунок 10 – Экспериментальная (черная кривая), теоретическая (красная кривая) и разностная (синяя кривая) рентгенограммы карбидных керамик $Ti_{1-x}Zr_xC$, синтезированных из смеси, МА в течение 20 мин (а), 40 мин (б) и 90 мин (в)

Продолжительность МА оказывает существенное влияние на фазовый состав карбидных керамик. При использовании реакционной смеси после МА в течение 20 минут, синтезированная карбидная керамика, содержит три набора рефлексов, соответствующих карбидной керамике $Ti_{1-x}Zr_xC$ с различным соотношением титана и циркония. Рентгенограммы карбидных керамик, синтезированных из смесей, МА в течение 40 и 90 минут, имеют существенные различия. В

первом случае на рентгенограмме представлен только один набор рефлексов, что указывает на образование карбидной керамики $Zr_{0.50}Ti_{0.50}C$. На второй - имеются три набора рефлексов, соответствующих карбидным керамикам с обогащенным содержанием карбида титана и карбида циркония, а также одна фаза $Zr_{0.48}Ti_{0.52}C$. Отметим здесь, что фаза $Zr_{0.48}Ti_{0.52}C$ является низкоинтенсивной. Угловые положения дифракционных линий фаз $Zr_{0.73}Ti_{0.27}C$ и $Zr_{0.16}Ti_{0.84}C$ находятся между соответствующими фазовыми линиями чистого карбида титана и карбида циркония. На разностных рентгенограммах отсутствуют рефлексы (Рисунок 10, синяя линия). Это указывает на хорошее количественное соответствие экспериментальных и теоретических рентгенограмм.

На рисунке 11 представлены микроструктуры синтезированных карбидных керамик $Ti_{1-x}Zr_xC$. Видно, что синтезированная из смеси «1» карбидная керамика содержит три фазы: $Ti_{0.87}Zr_{0.13}C$, $Zr_{0.51}Ti_{0.49}C$ и $Zr_{0.74}Ti_{0.26}C$. Карбидная керамика, синтезированная из смеси «2», содержит одну фазу $Zr_{0.50}Ti_{0.50}C$, а синтезированная из смеси «3» – три фазы: $Ti_{0.86}Zr_{0.14}C$, $Zr_{0.74}Ti_{0.26}C$ и $Zr_{0.48}Ti_{0.52}C$. Необходимо отметить, что фаза $Zr_{0.48}Ti_{0.52}C$ является низкоинтенсивной и ее можно обнаружить по результатам РФА. При этом синтезированная из смеси «1» карбидная керамика $Ti_{1-x}Zr_xC$ содержит крупные зерна 3-5 мкм (фаза $Zr_{0.51}Ti_{0.49}C$) и мелкие зерна с размером 0,1-0,2 мкм (фазы $Ti_{0.87}Zr_{0.13}C$ и $Zr_{0.74}Ti_{0.26}C$). Увеличение времени МА до 40 минут привело к формированию карбидной керамики $Zr_{0.50}Ti_{0.50}C$ с размером зерна 3-5 мкм. Карбидная керамика, синтезированная из смеси «3» характеризуется субмикронным размером зерен.

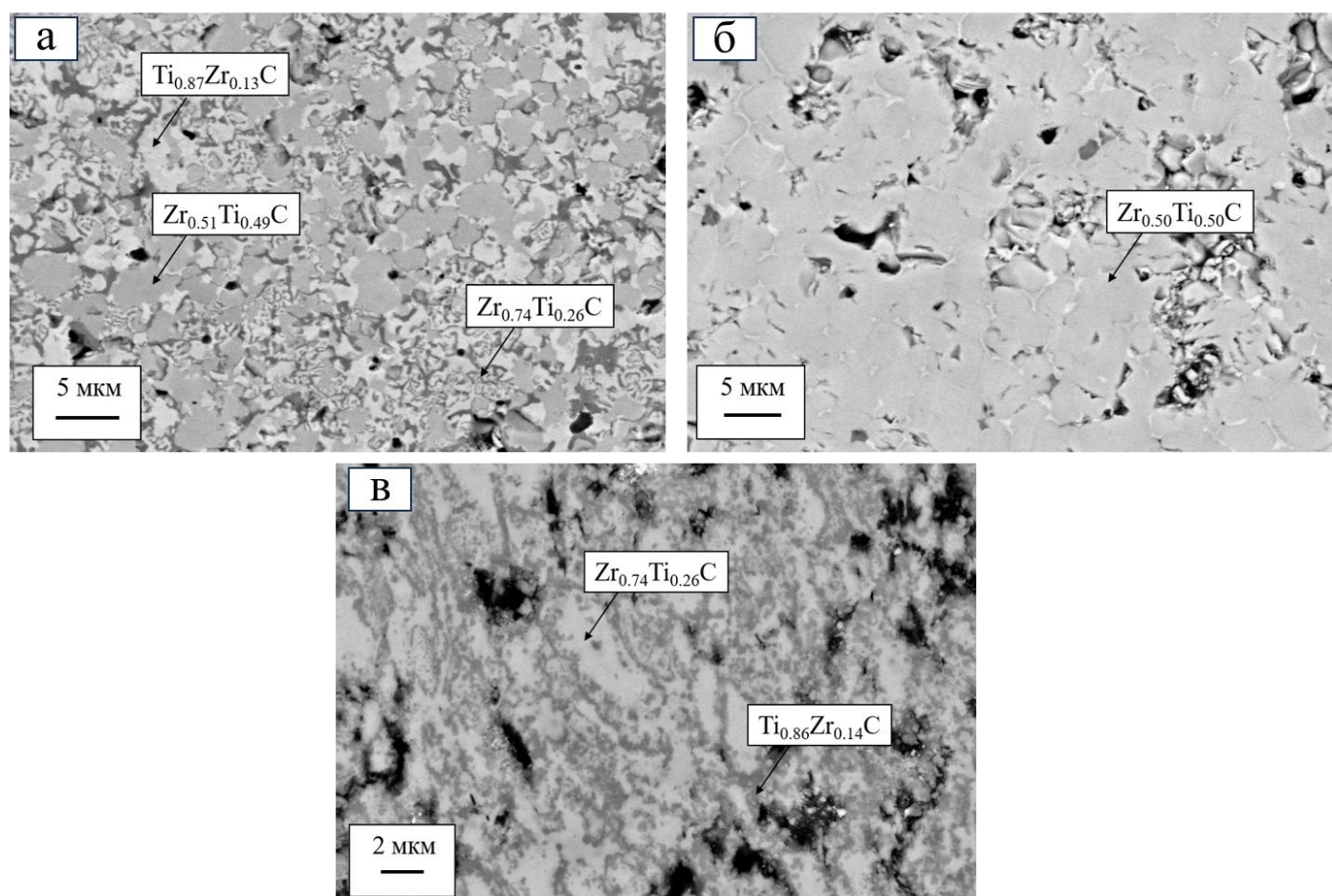


Рисунок 11 – Микроструктура карбидной керамики $Ti_{1-x}Zr_xC$, синтезированной из смеси (Ti+Zr+C), МА в течение 20 мин (а), 40 мин (б) и 90 мин (в)

В таблице 4 представлены физико-механические свойства синтезированных карбидных керамик. Видно, что карбидная керамика, синтезированная из смеси «З», обладает наибольшей твердостью. Это связано с образованием карбидной керамики с субмикронной микроструктурой (Рисунок 11в).

Таблица 4. Физико-механические свойства карбидных керамик $Ti_{1-x}Zr_xC$

Карбидная керамика	$\rho_{отн}$, %	P_3 , %	d, мкм	HV, ГПа
«1»	90,7	6,4	5,0	11,3
«2»	92,5	5,2	3,0-5,0	13,2
«3»	89,8	8,7	0,1-0,2	18,5

где: $\rho_{отн}$ – относительная плотность, P_3 – закрытая пористость, d – размер зерна, HV – микротвердость по Виккерсу.

Образование продуктов СВС при высокотемпературном взаимодействии в системе Ti–Zr–C определяется скоростью диффузионного массопереноса атомов титана, циркония и технического углерода. Известно, что скорость самодиффузии атомов углерода на несколько порядков выше, чем взаимная диффузия металлов. Это связано с другим механизмом массопереноса: самодиффузия атомов углерода осуществляется за счет внедрения, а взаимная диффузия металлов – по вакансионному механизму. По этой причине, независимо от продолжительности МА, в ходе экзотермического взаимодействия исходные реагенты полностью превращаются в стехиометрические карбиды титана и циркония. Короткое время экзотермического взаимодействия и быстрое охлаждение затрудняют синтез продукта, содержащего одну фазу. В этих условиях образование карбидной керамики зависит от скорости взаимной диффузии атомов титана и циркония.

Различие фазового состава, можно объяснить влиянием длительности МА на температуру синтеза. При минимальной продолжительности МА (до 20 мин) реализуется высокая температура синтеза, при которой образуются карбидные керамики, содержащие три фазы. Карбидная керамика $Zr_{0.50}Ti_{0.50}C$ образуется с использованием реакционной смеси ($0,55Ti+0,45Zr+C$), которую механически активировали в течение 40 мин. При более длительном времени МА (90 мин), низкая температура синтеза затрудняет образование карбидной керамики, содержащей одну фазу. В этих условиях образуется карбидная керамика, содержащая три фазы: $Ti_{0.86}Zr_{0.14}C$, $Zr_{0.74}Ti_{0.26}C$ и $Zr_{0.48}Ti_{0.52}C$. Это важное преимущество метода МА с последующим синтезом методом ЭТВ под давлением, поскольку он позволяет синтезировать карбидные керамики $Ti_{1-x}Zr_xC$ с субмикронной структурой непосредственно в процессе экзотермического синтеза.

Глава 5 посвящена синтезу карбидных керамик $Ti_{1-x}Zr_xC$ методом СВС-компактирования. Изучено влияние баротермического уплотнения карбидных керамик $Ti_{1-x}Zr_xC$ на формирование фазового состава, микроструктуры и физико-механических свойств.

Для синтеза карбидных керамик $Ti_{1-x}Zr_xC$ готовили шихтовую заготовку диаметром 58 мм, высотой 16 мм и относительной плотности 0,6 и помещали в реакционную пресс-форму, снабженную системой иницирования реакции экзотермического синтеза. Свободное пространство в пресс-форме заполняли дисперсной средой, в качестве которой использовали оксид кремния дисперсностью 200–300 мкм. Реакцию горения иницировали раскаленной электрической током вольфрамовой спиралью. Синтез ультратугоплавких карбидных керамик осуществляли по реакции:

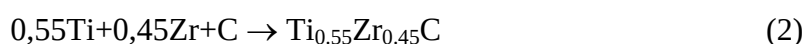


Таблица 5. Влияние времени МА на параметры СВС, размер частиц и содержание примесей

Карбидная керамика	$t_{\text{МА}}$, мин	$T_{\text{макс}}$, К	Водород, масс. %	Углерод, масс. %	d , мкм
«1»	5	3300	0,3	0,5	30
«2»	20	3000	0,5	1,2	23
«3»	40	2700	0,7	3,2	18
«4»	60	1600	1,0	4,3	3,4

где: $t_{\text{МА}}$ – время механической активации, $T_{\text{макс}}$ – максимальная температура синтеза, d – размер карбидного зерна.

На рисунке 12 представлены дифрактограммы синтезированных карбидных керамик $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{C}$. Исследования показали, что МА влияет на фазовый состав полученных карбидных керамик. Так, карбидные керамики, синтезированные из смесей «1» - «3», содержат три фазы, а синтезированный из смеси «4» - две. Отметим, что фазы $\text{Zr}_{0.76}\text{Ti}_{0.24}\text{C}$ и $\text{Ti}_{0.88}\text{Zr}_{0.12}\text{C}$ образовались при синтезе карбидных керамик из смесей «1» – «4». Фаза $\text{Zr}_{0.51}\text{Ti}_{0.49}\text{C}$ образовалась при использовании смесей «1» – «3» и не образуется при использовании смеси «4». Полученный результат можно объяснить различием температур горения смеси «1» (3300 К) и смеси «4» (1600 К).

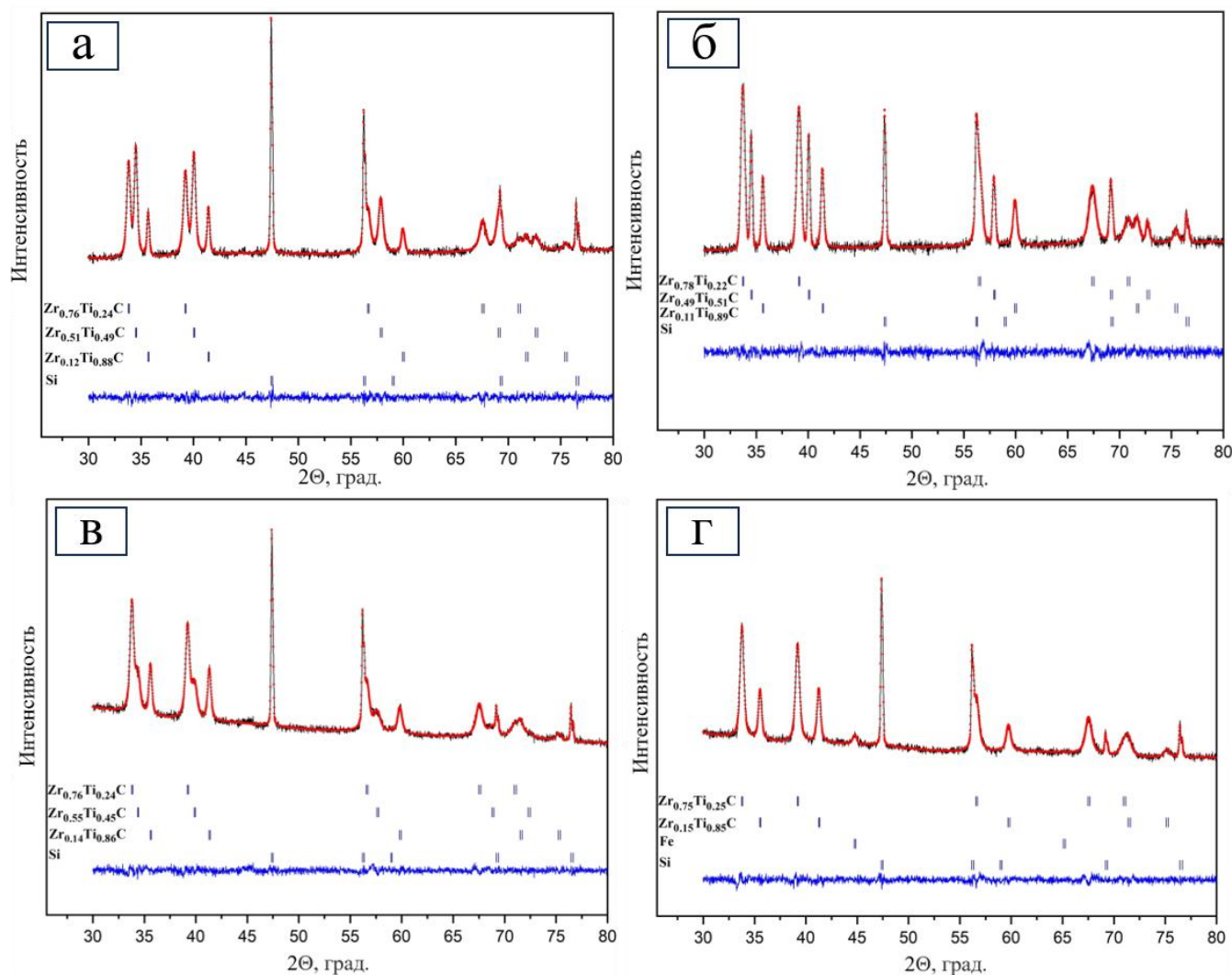


Рисунок 12 – Экспериментальная (черная кривая), теоретическая (красная кривая) и разностная (синяя кривая) рентгенограммы карбидных керамик $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{C}$, синтезированных из смеси, МА в течение 5 (а), 20 (б) 40 (в) и 60 минут (г)

Согласно фазовой диаграмме TiC–ZrC (Рисунок 13), рассчитанной первопринципным методом, при температуре выше сплошной линии (спинодали) в равновесии может находиться только одна фаза, а при температуре ниже этой линии – две фазы.

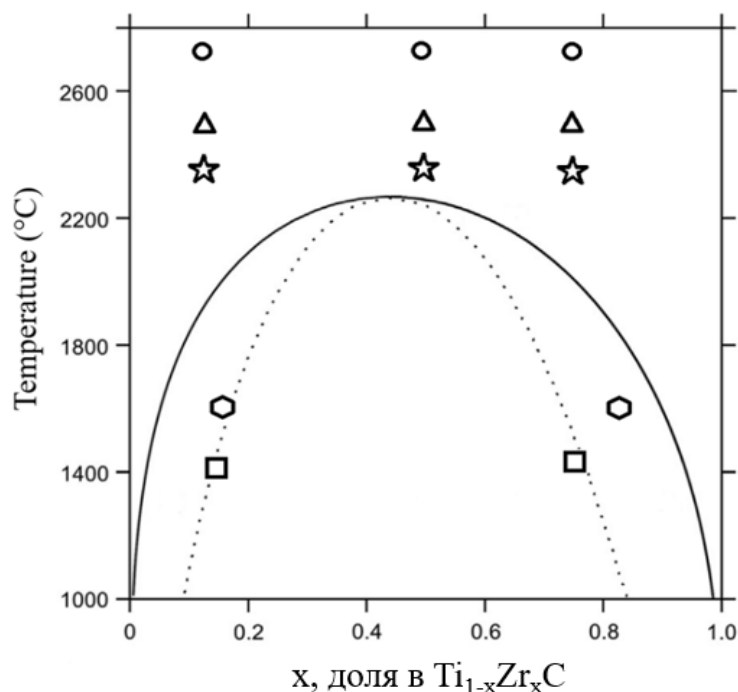


Рисунок 13 – Диаграмма разрыва смешиваемости в системе TiC – ZrC, где пунктирная и сплошная линия рассчитаны другими авторами, а символами (s), обозначены результаты полученные в настоящей работе: (○) - карбидная керамика $Ti_{1-x}Zr_xC$ «1*», (Δ) - карбидная керамика $Ti_{1-x}Zr_xC$ «2*», (☆) - карбидная керамика $Ti_{1-x}Zr_xC$ «3*», (◻) - карбидная керамика $Ti_{1-x}Zr_xC$ «4*», (◐) - карбидная керамика $Ti_{1-x}Zr_xC$, подвергнутая баротермическому уплотнению в газостате «1**» – «4**»

Различие фазового состава связано с длительным временем охлаждения массивного образца (диаметр 58 мм, толщина 18 мм), помещенного в химическую печь. При охлаждении фаза $Zr_{0.51}Ti_{0.49}C$ частично распадалась на фазы $Zr_{0.76}Ti_{0.24}C$ и $Ti_{0.88}Zr_{0.12}C$. Следует отметить, что температура горения смеси «4» ниже температуры предела смешиваемости на фазовой диаграмме системы TiC–ZrC. Следовательно, в карбидной керамике «1*» фаза $Zr_{0.51}Ti_{0.49}C$ присутствует, а в керамике «4*» отсутствует. Массовое содержание фазы $Zr_{0.51}Ti_{0.49}C$ зависит от скорости охлаждения синтезированного продукта. Наибольшее количество фазы $Zr_{0.51}Ti_{0.49}C$ в карбидных керамиках на основе системы TiC–ZrC будет образовываться при высокой скорости охлаждения, а минимальное - при низкой.

Микроструктуры синтезированных карбидных керамик $Ti_{1-x}Zr_xC$ представлены на рисунке 14. Видно, что карбидная керамика «1*» содержит крупные зерна ≈ 10 мкм (фаза $Zr_{0.51}Ti_{0.49}C$) и субмикронные зерна $\approx 0,1$ мкм (фазы $Zr_{0.76}Ti_{0.24}C$ и $Ti_{0.88}Zr_{0.12}C$). Увеличение длительности МА привело к уменьшению в карбидной керамике «2*» содержания крупных зерен фазы $Zr_{0.51}Ti_{0.49}C$. Карбидные керамики «3*» и «4*» формировались практически с равномерным распределением зерен. Карбидная керамика «4*» состоит только из зерен фаз $Zr_{0.76}Ti_{0.24}C$ и $Ti_{0.88}Zr_{0.12}C$. Результаты микроструктурного анализа согласуются с данными рентгенофазового анализа.

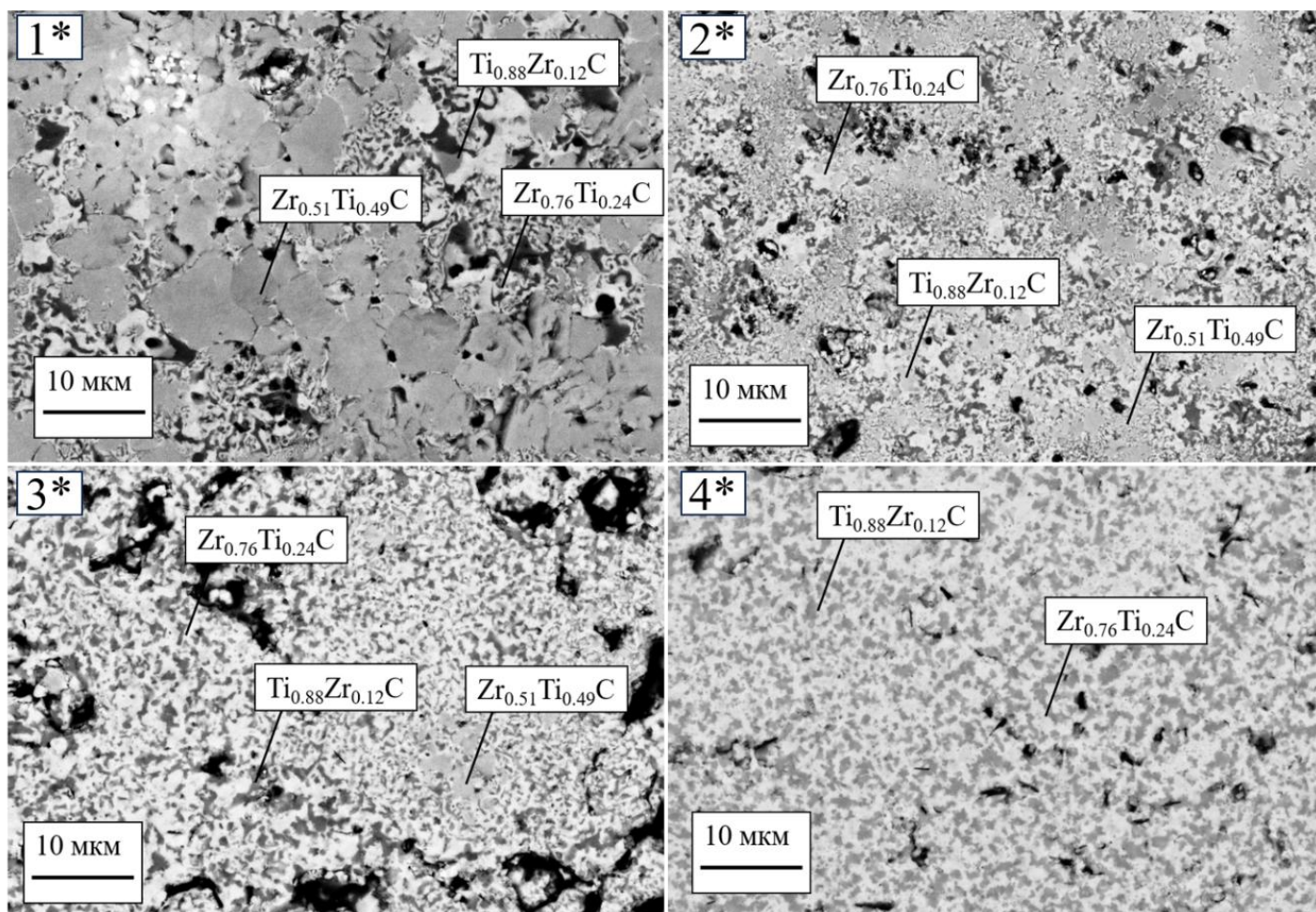


Рисунок 14 – Микроструктуры синтезированных карбидных керамик $Ti_{1-x}Zr_xC$ «1*» - «4*»

В таблице 6 представлены физико-механические свойства карбидных керамик $Ti_{1-x}Zr_xC$. Видно, что карбидная керамика, синтезированная из смеси «4», имеет наибольшую микротвердость. Это связано с формированием субмикронной микроструктуры. Несмотря на дополнительный нагрев реакционных смесей химическими печами, максимальная относительная плотность синтезированных карбидных керамик составляет 91,2%.

Таблица 6. Температура горения и физико-механические свойства карбидных керамик $Ti_{1-x}Zr_xC$

Карбидная керамика	$T_{\text{макс}}, ^\circ\text{C}$	$\rho_{\text{отн}}, \%$	$P_3, \%$	$d, \text{мкм}$	HV, ГПа
«1*»	2800	91,2	8,3	5-7	11,3
«2*»	2500	91,2	8,6	3-5	13,2
«3*»	2400	89,6	9,6	1-2	16,4
«4*»	1400	86	10,5	0,1-0,2	18,5

где: $T_{\text{макс}}$ – максимальная температура синтеза, $\rho_{\text{отн}}$ – относительная плотность, P_3 – закрытая пористость, d – размер зерна, HV – микротвердость по Виккерсу.

Для уменьшения остаточной пористости синтезированные карбидные керамики подвергали баротермическому уплотнению в газостате при 160 МПа и 1600 $^\circ\text{C}$ в течение 2,5 часов. Микроструктуры термообработанных в газостате карбидных керамик $Ti_{1-x}Zr_xC$ представлены на рисунке 15. Анализ показал, что термообработанные в газостате карбидные керамики имеют одинаковый фазовый состав: $Zr_{0.85}Ti_{0.15}C$ ($53,1 \pm 3$ мас. %) и $Ti_{0.92}Zr_{0.08}C$ ($44,2 \pm 3$ мас. %).

Отметим, что в карбидных керамиках, после баротермического уплотнения отсутствует фаза $Zr_{0.49}Ti_{0.51}C$, так как она распалась при термообработке.

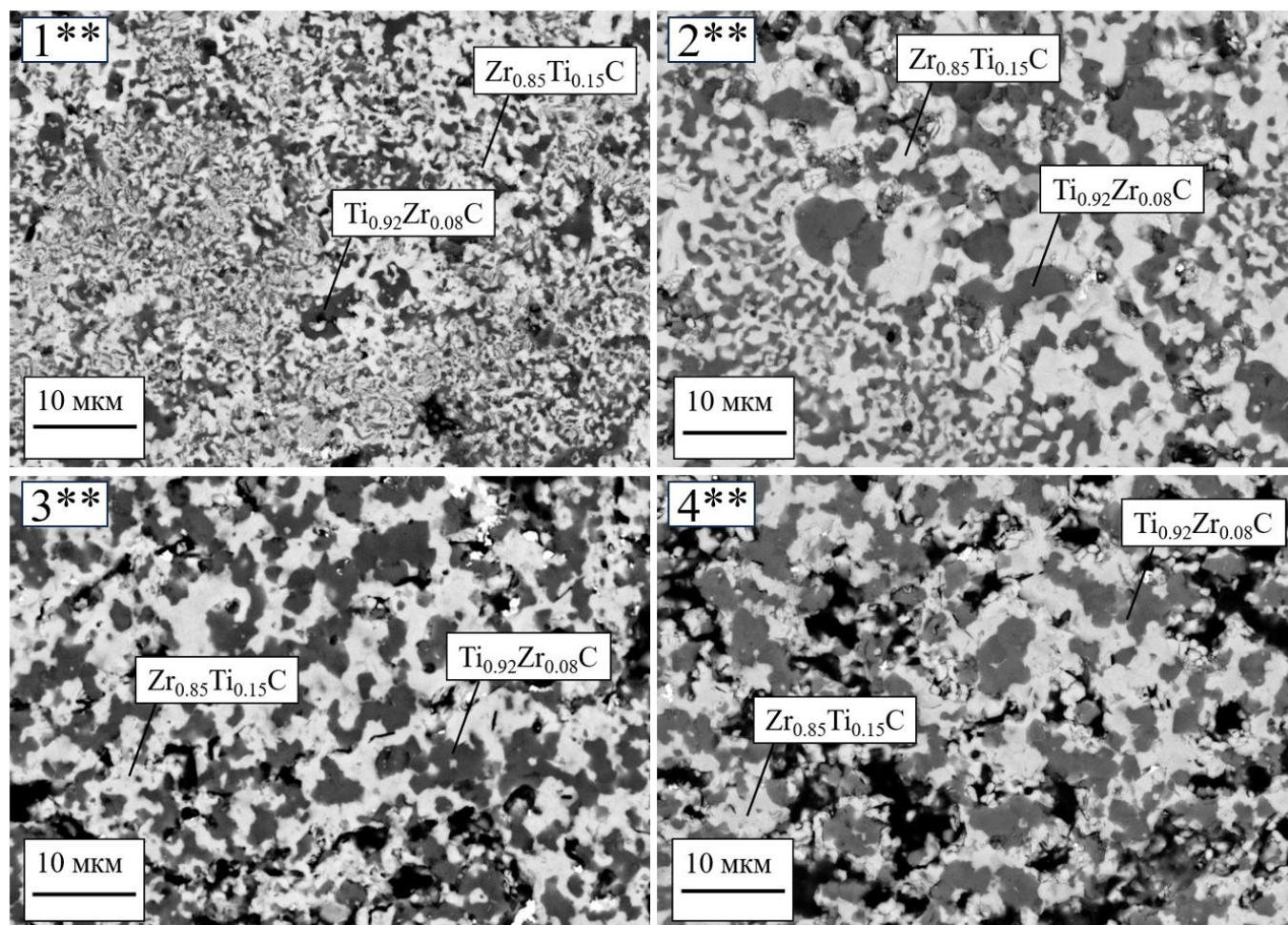


Рисунок 15 – Микроструктуры термообработанных карбидных керамик $Ti_{1-x}Zr_xC$ «1**» – «4**»

В таблице 7 представлены физико-механические свойства карбидных керамик $Ti_{1-x}Zr_xC$, после баротермического уплотнения в газостате. Видно, что в результате термической обработки плотность карбидных керамик «1**» и «2**» увеличилась до 99,2 %, а карбидных керамик «3**» и «4**» практически не изменилась. Полученный результат можно объяснить влиянием микротвердости на консолидацию карбидных керамик.

Таблица 7. Физико-механические свойства карбидных керамик $Ti_{1-x}Zr_xC$ после баротермического уплотнения

Карбидная керамика	$\rho_{отн}$, %	d , мкм	HV, ГПа	K_{1c} , МПа $\times m^{1/2}$
«1**»	99,2	0,1-0,2	20,9	12,5
«2**»	99,2	1,0-2,0	18,4	10,7
«3**»	85,7	3,0-3,5	10,6	-
«4**»	80,4	3,0-5,0	7,7	-

где: $\rho_{отн}$ – относительная плотность, d – размер карбидного зерна, HV – микротвердость по Виккерсу, K_{1c} – трещиностойкость

Основные результаты и выводы по работе

1. Впервые разработан метод синтеза субмикронной карбидной керамики Ta_4HfC_5 с использованием процессов механической активации реакционной смеси и электротеплового взрыва под давлением и впервые получена карбидная керамика Ta_4HfC_5 с субмикронной структурой и остаточной пористостью менее 10 % и микротвердостью 14,5 ГПа.

2. Разработан метод синтеза карбидной керамики $Ti_{1-x}Zr_xC$ с субмикронной структурой. Он включает механическую активацию реакционной смеси, СВС-компактирование и баротермическое уплотнение в газостате. Впервые синтезированы карбидные керамики $Ti_{1-x}Zr_xC$ с субмикронной структурой, остаточной пористостью менее 1 %, микротвердостью 20,9 ГПа и трещиностойкостью $12,53 \text{ МПа} \times \text{м}^{1/2}$.

3. Изучено влияние длительности механической активации от 5 до 60 минут на температуру электротеплового взрыва смесей $(4Ta+Hf+5C)$ и $(0,55Ti+0,45Zr+C)$. Показано, что увеличение длительности механической активации реакционной смеси $(4Ta+Hf+5C)$ приводит к уменьшению температуры электротеплового взрыва от 3300 до 2000 К. Увеличение длительности механической активации реакционной смеси $(0,55Ti+0,45Zr+C)$ приводит к уменьшению температуры электротеплового взрыва от 3000 до 1600 К.

4. Изучено влияние длительности механической активации на формирование фазового состава, микроструктуры и физико-механические свойства карбидной керамики $Ti_{1-x}Zr_xC$, полученной методом электротеплового взрыва под давлением. При использовании реакционной смеси $(0,55Ti+0,45Zr+C)$, механически активированной в течение 5 минут, формируется карбидная керамика $Ti_{1-x}Zr_xC$, содержащая три фазы, в течение 40 минут – одну фазу, а в течение 60 минут – три фазы. В последнем случае формируется карбидная керамика с размером зерен 0,1–0,2 мкм, остаточной пористостью менее 10 % и микротвердостью 18,5 ГПа.

5. Исследовано влияние баротермического уплотнения карбидных керамик $Ti_{1-x}Zr_xC$ на формирование фазового состава, микроструктуры и физико-механических свойств. Показано, что при температуре 1600 °С и давлении 160 МПа в течение 150 минут формируется карбидная керамика, содержащая фазы $Ti_{0.92}Zr_{0.08}C$ и $Zr_{0.85}Ti_{0.15}C$.

6. Установлено, что фазовый состав, микроструктура и физико-механические свойства карбидных керамик $Ti_{1-x}Zr_xC$ зависят от интенсивности фазового разделения высокотемпературной фазы $Ti_{0.51}Zr_{0.49}C$ по механизму спинодального фазоразделения и баротермического уплотнения.

7. Исследовано влияние дисперсности порошка Ta_4HfC_5 на формирование частиц сферической формы. Показано, что для формирования частиц сферической формы оптимальным является использование порошка состава Ta_4HfC_5 дисперсностью 20–50 мкм.

8. Установлено, что воздействие высокотемпературной аргоновой плазмы приводит к изменению фазового состава порошка Ta_4HfC_5 . В результате термической обработки происходит частичное разложение фазы Ta_4HfC_5 с образованием новой фазы – $Ta_{0.93}Hf_{0.07}C$.

Публикации по теме диссертации

1. Shcherbakov, V.A. The influence of mechanical activation on the structure and phase formation of an electro-thermal explosion in the Ti–Zr–C system. / V.A. Shcherbakov, A.N. Gryadunov, I.E. Semenchuk, G.R. Nigmatullina, A.E. Sytshev, M.I. Alymov // *Ceramics International*. – 2023. – Vol. 49. – P. 20017-20023. DOI: 10.1016/j.ceramint.2023.03.123.

2. Shcherbakov, V.A. Barothermic treatment of $Ti_xZr_{1-x}C$ mixed carbides produced by MA-SHS consolidation. / V.A. Shcherbakov, **I.E. Semenchuk**, A.N. Gryadunov, G.R. Nigmatullina, A.E. Sytshev, M.I. Alymov, A.G. Padalko // *Materialia*. – 2023. – Vol. 32. – P. 101924. DOI: 10.1016/j.mtla.2023.101924.
3. Щербаков, В.А. Синтез керамики Ta_4HfC_5 с субмикронной структурой методом электротеплового взрыва под давлением. / В.А. Щербаков, А.Н. Грядун, **И.Е. Семенчук**, Д.Ю. Ковалев, А.Е. Сычев, М.И. Алымов // *Доклады российской академии наук*. – 2021. – Т. 501. С. 43-48. DOI: 10.31857/S2686953521060121
Shcherbakov, V.A. Synthesis of Ta_4HfC_5 Ceramics with a Submicron Structure by Electro-Thermal Explosion under Pressure. / V.A. Shcherbakov, A.N. Gryadunov, **I.E. Semenchuk**, A.E. Sytshev, M.I. Alymov // *Doklady Chemistry* – 2021. – Vol. 501. – No. 2. – P. 259–263. DOI: 10.1134/S0012500821120041
4. Shcherbakov, V.A. Synthesis Ultra-High-Temperature Ta_4HfC_5 – HfB_2 Composites by Electro-thermal Explosion under Pressure. / V.A. Shcherbakov, A.N. Gryadunov, **I.E. Semenchuk**, A.E. Sytshev, M.I. Alymov // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. – 2022. – Vol. 31. – No. 1. – P. 1–5. DOI: 10.3103/S1061386222010101.
5. Shcherbakov, V.A. Ta_4HfC_5 Ceramic by Electro-Thermal Explosion under Pressure: Thermal and Electrical Parameters. / V.A. Shcherbakov, A.N. Gryadunov, **I.E. Semenchuk**, M.I. Alymov // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. – 2022. – Vol. 31. – P. 57–61. DOI: 10.3103/S1061386222020091.
6. Shcherbakov, V.A. Synthesis of TiC – ZrC Composite with Submicron Structure by Electro-Thermal Explosion under Pressure. / V.A. Shcherbakov, **I.E. Semenchuk**, A.N. Gryadunov, G.R. Nigmatullina, M.I. Alymov, I.V. Saikov, W. Sun // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. – 2022. – Vol. 31. – No. 4. – P.261-267. DOI: 10.3103/S1061386222050077.
7. **Семенчук И.Е.** Синтез ультратугоплавкого композита Ta_4HfC_5 – HfB_2 методом электротеплового взрыва под давлением / **И.Е. Семенчук**, В.А. Щербаков, А.Н. Грядун // *Труды Кольского научного центра РАН. Серия: технические науки*. – 2022. – Т. 13. № 1. С. 231–234. DOI: 10.31857/S0002337X2212003X.

Патенты

Щербаков В.А., **Семенчук И.Е.**, Грядун А.Н., Алымов М.И., Падалко А.Г. «Способ получения тугоплавкого материала». Патент РФ на изобретение № 2816713 от 13.06.2023.