

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ СТРУКТУРНОЙ МАКРОКИНЕТИКИ И ПРОБЛЕМ
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ ИМ. А.Г. МЕРЖАНОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

СЕМЕНЧУК ИЛЬЯ ЕВГЕНЬЕВИЧ

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

1.3.17 - Химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
главный научный сотрудник
д.ф.-м.н. Щербаков В.А.

Черноголовка – 2025

Содержание

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ	5
Введение.....	6
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	14
1.1. Ультратугоплавкие карбидные керамики	14
1.2 Карбиды титана, тантала, гафния и циркония: свойства, методы получения и применение	16
1.2.1 Карбид титана.....	19
1.2.2 Карбид циркония	23
1.2.3 Карбид гафния.....	26
1.2.4 Карбид тантала	29
1.3 Ультратугоплавкие карбидные керамики на основе переходных металлов IV-V групп периодической системы	32
1.3.1 Ультратугоплавкая карбидная керамика на основе системы Ta- Hf-C, особенности строения и свойств	33
1.3.2 Ультратугоплавкая карбидная керамика на основе системы Ti- Zr-C, особенности строения и свойств	35
1.4 Механическая активация реакционных смесей	39
1.5 Синтез плотных карбидных керамик на основе систем Ti-Zr-C и Ta-Hf-C.....	41
1.5.1 СВС-компактирование	41
1.5.2. Электротепловой взрыв под давлением	43
Выводы по первой главе	44
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ	46
2.1 Исходные материалы.....	46
2.2 Термодинамический расчет параметров синтеза	47
2.3 Приготовление реакционной смеси	48
2.4 Методика определения химического анализа реакционных смесей.....	49
2.5 Методика приготовления шихтовых заготовок.....	50
2.6 Методика электротеплового взрыва под давлением	51

2.7 Методика СВС-компактирования	52
2.8 Методика баротермического уплотнения	53
2.9 Методика сфероидизации порошковых смесей	54
2.10 Методика растровой электронной микроскопии	55
2.11 Методика рентгенофазового анализа	56
2.12 Методика измерения микротвердости.....	57
2.13 Методика определения плотности	58
ГЛАВА 3. СИНТЕЗ УЛЬТРАТУГОПЛАВКИХ КАРБИДНЫХ КЕРАМИК НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Ta-Hf-C МЕТОДОМ ЭТВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ.....	59
3.1 Механическая активация смеси (Ta+Hf+C).....	59
3.2 Параметры электротеплового взрыва при синтезе карбидной керамики Ta ₄ HfC ₅	62
3.3 Фазовый состав и микроструктура синтезированной карбидной керамики Ta ₄ HfC ₅	64
3.4 Исследование термической стойкости порошка Ta ₄ HfC ₅ в потоке плазмы	69
3.5 Выводы по главе	71
ГЛАВА 4. СИНТЕЗ КАРБИДНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Ti-Zr-C МЕТОДОМ ЭТВ	73
4.1 Механическая активация порошковой смеси Ti+Zr	73
4.2 Параметры ЭТВ смеси (Ti+Zr+C)	75
4.3 Фазовый состав и микроструктура синтезированных карбидных керамик Ti _{1-x} Zr _x C	77
4.4 Выводы по главе	85
ГЛАВА 5. СВС-КОМПАКТИРОВАНИЕ И БАРОТЕРМИЧЕСКОЕ УПЛОТНЕНИЕ КАРБИДНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Ti-Zr-C.....	86
5.1 СВС-компактирование карбидной керамики Ti _{1-x} Zr _x C.....	86

5.2 Баротермическое уплотнение карбидной керамики $Ti_{1-x}Zr_xC$, синтезированной методом СВС-компактирования	94
5.3 Влияние баротермического уплотнения на состав карбидной керамики $Ti_{1-x}Zr_xC$	101
5.4 Выводы по главе	106
ОБЩИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ	107
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	109
ПРИЛОЖЕНИЕ	130

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

В диссертации применяют следующие сокращения и обозначения

ГП – горячее прессование;

ГЦК – гранецентрированная кубическая кристаллическая решетка;

ГПУ – гексагональная плотноупакованная кристаллическая решетка;

ИПС – искровое плазменное спекание;

МА – механическая активация;

ОЦК – объемно-центрированная кубическая кристаллическая решетка;

СВС – самораспространяющийся высокотемпературный синтез;

ЭТВ – электротепловой взрыв под давлением;

P_3 – закрытая пористость;

P – давление прессования;

d – размер частиц;

HV – микротвердость по Виккерсу;

K_{1c} – коэффициент трещиностойкости;

R_{wp} – взвешенный коэффициент расхождения;

$T_{воспл}$ – температура воспламенения;

$T_{макс}$ – максимальная температура синтеза;

$T_{отж}$ – температура отжига;

$T_{пл}$ – температура плавления;

$T_{синтеза}$ – температура синтеза;

$t_{ма}$ – время механической активации;

$t_{наг}$ – время предвзрывного нагрева;

$t_{отж}$ – время отжига;

$t_{синтеза}$ – время синтеза;

ρ – плотность;

$\rho_{отн}$ – относительная плотность.

Введение

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 Ta₄HfC₅ 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 Ta₄HfC₅.
6. Исследовать влияние высокотемпературной аргоновой плазмы на фазовый состав, морфологию и структурные характеристики порошка карбидной керамики Ta₄HfC₅ 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 ($0,55\text{Ti}+0,45\text{Zr}+\text{C}$) и ($4\text{Ta}+\text{Hf}+5\text{C}$), формировании фазового состава, микроструктуры и физико-механических свойств ультратугоплавких карбидных керамик $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{C}$ и Ta_4HfC_5 .

2. Впервые исследовано влияние баротермического уплотнения в газостате на микроструктуру и физико-механические свойства ультратугоплавкой карбидной керамики $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{C}$, 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 $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{C}$. Установлено, что при температуре 1600 °С в течение 150 минут происходит распад высокотемпературной фазы $\text{Ti}_{0.51}\text{Zr}_{0.49}\text{C}$ на вторичные фазы: $\text{Ti}_{0.92}\text{Zr}_{0.08}\text{C}$ и $\text{Zr}_{0.85}\text{Ti}_{0.15}\text{C}$ с образованием субмикронной структуры.

4. Впервые исследовано влияние высокотемпературной аргонной плазмы на характеристики порошка карбидной керамики Ta_4HfC_5 . Установлено, что в результате плазменной обработки происходит изменение морфологии частиц и формирование новой фазы $\text{Ta}_{0.93}\text{Hf}_{0.07}\text{C}$. 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 $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{C}$ 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.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Ультратугоплавкие карбидные керамики

Ультратугоплавкие карбидные керамики обладают уникальными свойствами: рекордно высокой температурой плавления (выше 3000 °С), высокой твердостью, электропроводностью, износостойкостью, стойкостью к окислению в агрессивных средах. [1-5].

Рисунок 1 иллюстрирует рост научных публикаций по синтезу ультратугоплавких карбидных керамик. Видно, что количество публикаций в этой области с каждым годом стремительно возрастает. Это указывает на значительный научный интерес и востребованность в практическом использовании этих материалов в металлургической, химической, энергетической, атомной, аэрокосмической и других отраслях промышленности.

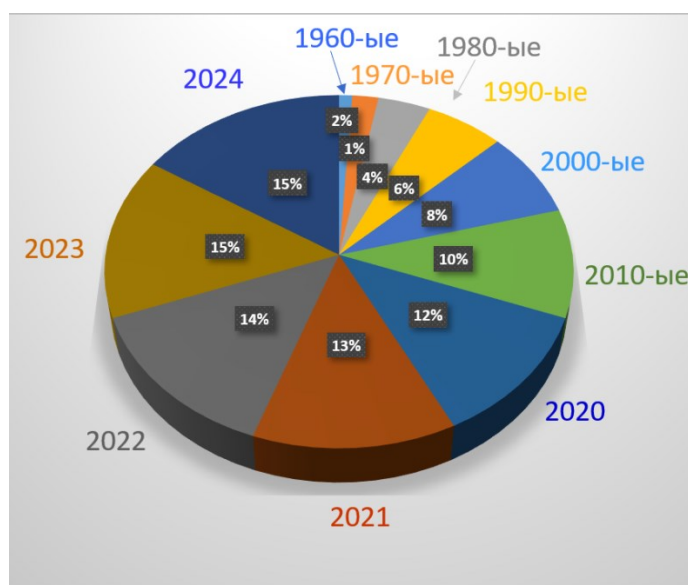


Рисунок 1 – Диаграмма роста научных публикаций в области синтеза ультратугоплавких карбидных керамик (Web of Science, 2024 г.)

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. При разработке современных летательных аппаратов, предназначенных для эксплуатации при высоких числах Маха, важным условием является создание материалов для элементов корпуса, которые подвергаются значительным тепловым нагрузкам [6]. Условия эксплуатации новых летательных аппаратов определяют требования к материалам для наиболее теплонагруженных элементов корпуса, основные из которых - термическая и окислительная стойкость.

Термическая стойкость - это способность материалов выдерживать резкие изменения температуры без разрушения. Окислительная стойкость - это способность материала сопротивляться воздействию окислительной среды. Например, керамика на основе нитрида кремния не используется при температуре выше 2000 °С [7], так как нитрид кремния разлагается при 1900 °С на кремний и газообразный азот. Кремнийсодержащая керамика и оксиды карбидов переходных металлов, используются в окислительной среде до температуры 1600 °С [8-10].

В таблице 1 представлены основные свойства материалов, работающих при высоких температурах в агрессивных средах.

Таблица 1 – Тугоплавкие соединения и их свойства

Материал	Кристаллическая решетка	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$	HV, ГПа	Ссылка
Бориды					
ZrB ₂	ГПУ	3200	6,1	12-20	[11]
HfB ₂	ГПУ	3200	11,2	15-21	[11]
TiB ₂	ГПУ	3200	4,52	20-30	[11]
TaB ₂	ГПУ	3200	11,7-12,8	20-30	[11]
Карбиды					
TiC	ГЦК	3100	4,9	30	[13]
ZrC	ГЦК	3530	6,6	25	[13]
TaC	ГЦК	3800	14,5	20	[13]
HfC	ГЦК	3900	12,8	25	[13]

Анализ данных, представленных в таблице 1, позволяет отметить, что карбиды переходных металлов выгодно выделяются благодаря их исключительной температуре плавления (≤ 3900 °C).

1.2 Карбиды титана, тантала, гафния и циркония: свойства, методы получения и применение

Карбиды тантала, гафния, титана и циркония относятся к классу ультратугоплавких карбидов [14] и обладают гранецентрированной кубической (ГЦК) кристаллической структурой типа NaCl, пространственная группа Fm3m [15, 16]. В этой системе атомы углерода занимают октаэдрические междоузлия в решетке металла. На рисунке 2 представлена кристаллическая структура карбидов титана, циркония, тантала и гафния [17].

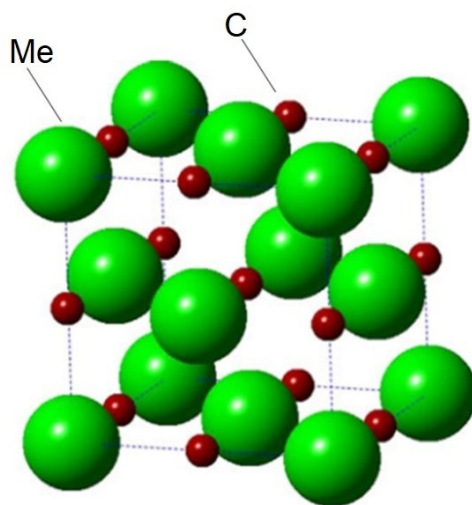


Рисунок 2 – Кристаллическая структура (ГЦК) карбидов Ti, Zr, Hf, Ta

Эта структура характеризуется прочной ковалентно-ионно-металлической связью, обеспечивающей высокие механические и термические свойства. Прочность связей рассчитывали первопринципным методом [18], основанным на теории функционала плотности. Расчеты показали, что высокие температуры плавления, выдающиеся физико-

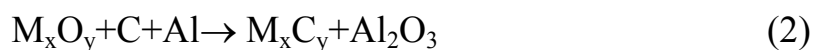
механические характеристики (твёрдость, модуль упругости) обусловлены сильными ковалентными связями [19, 20].

Основными методами синтеза карбидов переходных металлов являются карботермическое восстановление окислов металлов в присутствии углерода [21], металлотермическое (обычно магнийтермическое) восстановление оксидов металлов в присутствии углерода [22], самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [23, 24] и золь-гель метод [25].

Карботермическое восстановление – один из традиционных промышленных методов синтеза карбидов. Он заключается в высокотемпературном (обычно выше 1800 °С) взаимодействии оксидов металлов с углеродом, при котором происходит последовательное восстановление оксидов до металлов и их дальнейшая карбидообразующая реакция [26].



Металлотермическое восстановление предполагает использование активных металлов, таких как алюминий, магний или натрия, в качестве восстановителей оксидов переходных металлов в присутствии углерода. Реакции протекают при сравнительно более низких температурах, чем карботермическое восстановление, что позволяет частично сохранить микроструктуру и уменьшить летучесть компонентов [27]. Общая схема реакции металлотермического восстановления для получения карбида переходного металла:



где M_xO_y – оксид переходного металла, Al – восстановитель (алюминий), M_xC_y – целевой карбид, Al_2O_3 – побочный продукт.

Золь-гель метод относится к химическим низкотемпературным методам синтеза. Он основан на получении гомогенной прекурсорной смеси через растворы солей металлов и органических связующих, с последующим формированием геля, его сушкой и термическим разложением с

образованием оксидов или карбидов. Преимуществом этого метода является возможность получения порошков с высокой чистотой, однородностью состава и развитой поверхностью [28].

Перспективным методом синтеза карбидов переходных металлов является СВС. Сущность этого метода заключается в проведении экзотермической реакции в режиме распространения волны горения с образованием продуктов горения в виде соединений и материалов, представляющих практическую ценность и обладающих ценными характеристиками [29].

Типичной реакцией СВС является реакция синтеза карбида титана:



$$Q = 3480 \text{ кДж/кг}, T_{\text{ад}} = 3290 \text{ К при } T_0 = 300 \text{ К}, (T_{\text{ад}} = T_0 + Q/c),$$

где Q – тепловой эффект реакции, $T_{\text{ад}}$ – температура продукта реакции в адиабатических условиях, T_0 – начальная температура реагентов, c – теплоемкость продукта.

Для осуществления этой реакции готовят смесь порошков титана и углерода, которую зажигают (инициируют) раскаленной вольфрамовой спиралью. В месте зажигания под действием высокой температуры спирали начинается реакция взаимодействия между порошком титана и углеродом с образованием карбида титана. При этом выделяется большое количество тепла (3480 кДж/кг), которое дает высокую температуру продукта (3290 К). Раскаленный продукт прогревает и зажигает соседний слой смеси порошка, в котором, в свою очередь, проходит реакция синтеза карбида титана с выделением большого количества тепла. Этот раскаленный слой зажигает следующий и т.д. По исходной смеси порошков начинается реакция синтеза карбида титана в виде ярко светящейся волны горения. За волной (фронтом) горения остается раскаленный продукт TiC , который постепенно остывает.

Это позволяет синтезировать материалы с высокой чистотой [30]. На рисунке 3 представлена схема процесса CBC.

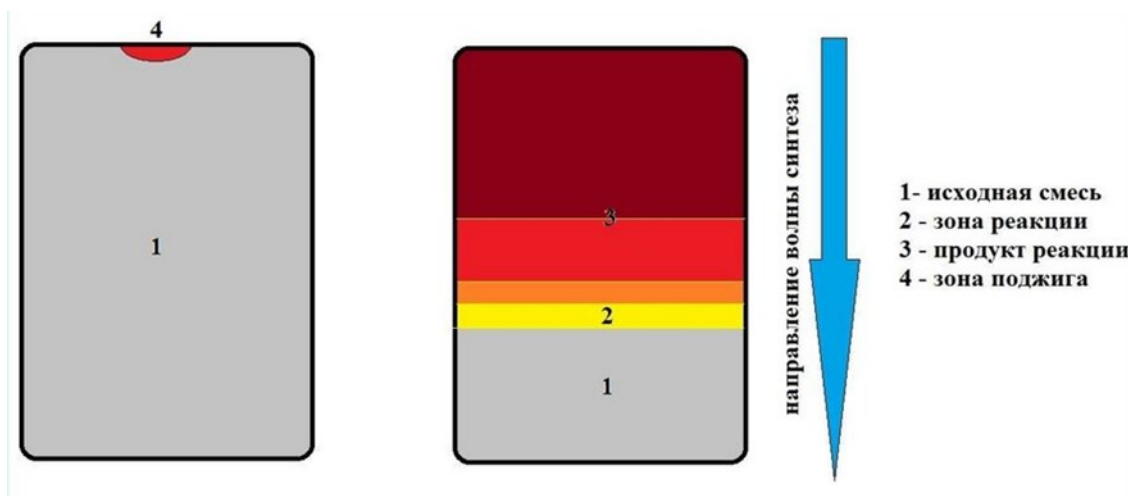


Рисунок 3 – Схема процесса CBC

1.2.1 Карбид титана

Карбид титана (TiC) привлекает внимание исследователей благодаря его высоким характеристикам [15]. На рисунке 4 представлена фазовая диаграмма системы Ti–C [31]. Видно, что в данной системе присутствует только одно соединение – карбид титана, имеющее широкую область гомогенности (от ~17 до 50% ат.). Температура плавления карбида титана состава TiC ~3200 °C. При уменьшении содержания углерода температура плавления карбида титана существенно снижается (1645 °C при 17% ат.). При увеличении содержания углерода сверх 50% ат. в данной системе, наряду с карбидом титана, существует углерод.

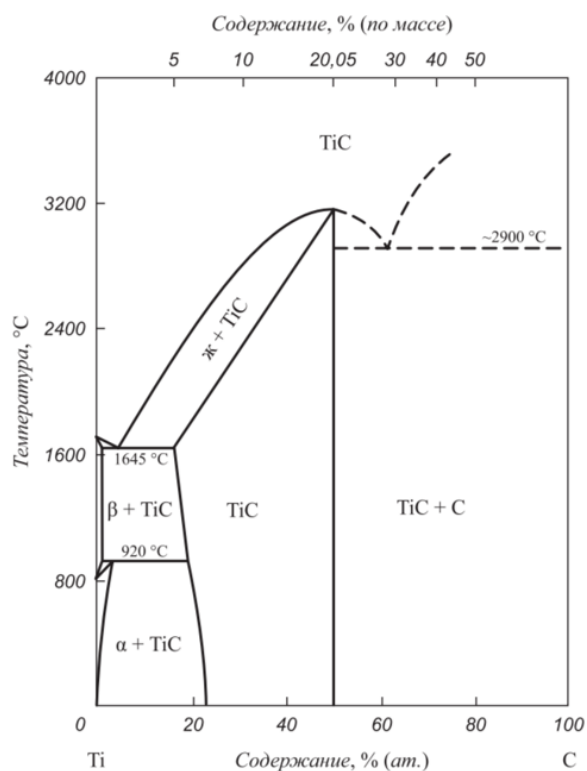


Рисунок 4 – Фазовая диаграмма системы Ti – C [31]

В таблице 2 представлены основные физико-механические свойства карбида титана.

Таблица 2 – Свойства карбида титана [5, 13]

Свойство	Значение
Химическая формула	TiC
Молярная масса, г/моль	59,89
Плотность, г/см ³	4,93
Температура плавления, °C	3160
Температура кипения, °C	4800
Твердость по Виккерсу, ГПа	28-35
Модуль упругости, ГПа	410-450
Коэффициент теплового расширения, К ⁻¹	$7,4 \cdot 10^{-6}$
Теплопроводность, Вт/(м·К)	21–25
Электропроводность, См/м	$1,5 \cdot 10^6$
Теплота образования, кДж/моль	183,5 – 190,2

В промышленных масштабах порошки карбида титана синтезируют карботермическим восстановлением диоксида титана углеродом при температуре 1700–2300 °С в течение 10–24 часов [32–35]. Наибольший интерес представляет синтез наноразмерного порошка карбида титана. В работе [36] методом карботермического восстановления синтезирован нанопорошок карбида титана с удельной поверхностью 30–200 м²/г и размером частиц 40–45 нм.

Порошок TiC со средним размером около 200 нм был синтезирован карботермическим восстановлением TiO₂ в вакууме [37] при 1300 °С в течение 1 ч. Молярное соотношение TiO₂ к С составляло 1:3.

В работе [38] нанопорошок карбида титана синтезировали методом СВС. Для этого в состав реакционной смеси Ti+С добавляли порошок хлорида натрия (NaCl), который использовали для предотвращения агломерации частиц в процессе СВС. На конечном этапе хлорид натрия отмывали водой. Размер частиц TiC составил 5–10 нм.

Карбид титана (TiC) может быть получен не только в виде порошка, но и в форме плотных образцов, что значительно расширяет область его применения. Основные методы получения плотного TiC: СВС-компактирование [39, 40], горячее прессование [41] и искровое плазменное спекание [42]. Такие материалы обладают высокой плотностью, механической прочностью и износостойкостью, что делает их востребованными в различных отраслях промышленности.

Методом СВС-компактирования из механически активированной реакционной смеси Ti+С был получен плотный образец карбида титана [43]. Показано, что механическая активация позволяет управлять параметрами горения и микроструктурой продуктов СВС. Установлено, что увеличение времени механической активации приводит к повышению температуры горения. Относительная плотность конечного продукта увеличилась до 93–95%. При этом средний размер зерен TiC уменьшился с 6.7 мкм до 3.5 мкм.

Субмикронный порошок состава $Ti_{55}C_{45}$ синтезировали при механической активации порошков титана и углерода [44] в течение 200 часов в высокоэнергетической шаровой мельнице (PULVERISETTE 6, Fritsch, Германия). Был получен порошок карбида титана со средним размером частиц 44 нм. Полученный порошок карбида титана $Ti_{55}C_{45}$ консолидировали методом ИПС при температуре 1500 °С под давлением 34,5 МПа. Компактный карбид титана обладает следующими характеристиками: твердость по Виккерсу - 32 ГПа, модуль Юнга - 358 ГПа, модуль сдвига - 151 ГПа, и трещиностойкость - 6,4 МПа*м^{1/2}. Плотность конечного продукта составила - 99%.

Влияние механической активации реагентов на самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) карбида титана было исследовано в [45]. Показано, что максимальная температура горения, скорость волны горения и температура воспламенения зависят от времени механической активации реагентов. Увеличение времени механической активации до значения, при котором активируемая смесь самопроизвольно воспламеняется, приводит к резкому увеличению, как температуры горения, так и скорости волны для исследуемого состава. В частности, наблюдалось снижение температуры воспламенения активированного состава до 500 °С.

Свойства карбида титана теоретически исследовали в работах [46–48]. В работе [47] с использованием расчетов по первым принципам авторы исследовали упругие константы и термодинамические свойства карбида титана. Было показано, что полученные параметры решетки, объемный модуль и упругие константы находятся в хорошем соответствии с доступными экспериментальными данными и другими теоретическими результатами. Также авторы установили, что коэффициент линейного теплового расширения при нулевом давлении составляет $7,43 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при 300 К, что качественно соответствует экспериментальным данным. В работе [48] для исследования упругих свойств и твердости TiC были выполнены

расчеты из первых принципов. Рассчитанные упругие константы для TiC хорошо согласуются с экспериментальными результатами. Из анализа электронной структуры Ti и C авторы делают вывод, что высокая твердость TiC может быть обусловлена взаимодействием электронных оболочек Ti и C.

1.2.2 Карбид циркония

Карбид циркония относится к классу тугоплавких карбидов переходных металлов с параметром кристаллической решетки 4,6976 Å [49]. Он обладает высокой температурой плавления, высокой твердостью, электропроводностью и модулем упругости. Карбид циркония является перспективным материалом для использования в аэрокосмической, металлообрабатывающей, атомной промышленности [50, 51]. Он характеризуется сравнительно низкой плотностью (6.73 г/см³), что существенно ниже, чем у других представителей класса ультравысокотемпературных керамик, таких как карбид вольфрама (WC $\rho = 15,77$ г/см³) и карбид гафния (HfC 12,2-12,7 г/см³). Это свойство делает ZrC перспективным материалом для применения в изделиях, где критически важны как снижение массы, так и сохранение высокой производительности в условиях экстремальных температур и механических нагрузок. Основные свойства карбида циркония представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Свойства карбида циркония [5, 13]

Свойство	Значение
Химическая формула	ZrC
Молярная масса, г/моль	103,23
Плотность, г/см ³	6,73
Температура плавления, °С	3540
Температура кипения, °С	5100
Твердость по Виккерсу, ГПа	25 – 30
Модуль упругости, ГПа	350 – 400
Коэффициент теплового расширения, К ⁻¹	$7,01 \cdot 10^{-6}$
Теплопроводность, Вт/(м·К)	20,5
Электропроводность, См/м	$1,0 \cdot 10^6$
Теплота образования, кДж/моль	184,3 – 200,6

Из фазовой диаграммы (Рисунок 5) системы Zr–C [52] видно, что максимальная температура плавления карбида циркония составляет 3540 °С, область гомогенности составляет 36 – 50 ат. %. Карбид циркония сохраняет свою стабильность вплоть до температуры плавления [53, 54]. Видно, что наиболее стабильный состав при высоких температурах наблюдается при содержании углерода 46.5 ат. %.

Порошок ZrC получают методами золь-гель [55], механическим легированием [56], химическим осаждением из паровой фазы [57], методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [58]. Наиболее распространенным методом синтеза ZrC является карботермическое восстановление оксида циркония (ZrO₂) углеродом [59]. Однако этот процесс требует значительных энергетических и временных затрат (16–24 часа).

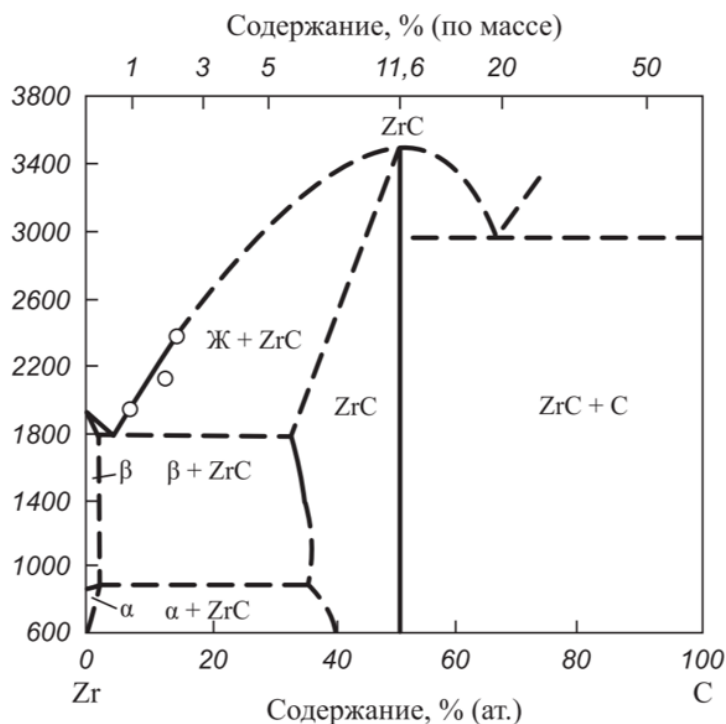


Рисунок 5 – Фазовая диаграмма Zr – C [52]

Порошок карбида циркония синтезировали двухстадийным методом [59]. На первой стадии авторы получили смесь прекурсора $\text{ZrO}_2 + \text{C}$ золь-гель методом. Затем приготовленный прекурсор подвергали карботермической обработке в атмосфере аргона при температурах 1200–1600 °C в течение 3 часов для образования нанопорошка ZrC. Авторы отметили, что полученные при 1500 °C порошки, характеризуются сферической формой частиц, малым размером (120–180 нм в диаметре), низким содержанием кислорода (1,4 мас. %).

Порошок карбида циркония синтезировали методом СВС [60]:



Для этого готовили реакционную смесь $\text{ZrO}_2 + \text{Mg} + \text{C}$ в планетарной мельнице в течение 5 часов. Из полученной смеси прессовали цилиндрические образцы и осуществляли синтез в атмосфере аргона. Продукт синтеза подвергали кислотной промывке для удаления MgO. Полученный порошок ZrC обладает размером частиц 300 нм.

В работе [61] с использованием золь-гель технологии был получен пропоксид циркония в присутствии ацетилаcetона. Далее проводился гидролиз полученного соединения, после которого осуществляли термодеструкцию при температуре 800 °С. В результате была получена реакционноспособная система ZrO_2-C . Карботермический синтез бинарного соединения $Zr(C,O,N)$ начинался при температуре около 1100 °С в атмосфере азота и при 1200 °С — в атмосфере аргона. В результате были получены кубические твёрдые растворы оксикарида циркония $Zr(C,O)$ с размером частиц не более 1 мкм.

Исследованию свойств карбида циркония посвящены не только экспериментальные, но и теоретические работы [62-64]. На основе теории функционала плотности были проведены расчеты механических, электронных и термодинамических свойств ZrC [62]. Рассчитанные параметры равновесной кристаллической решетки, объемный модуль, а также упругие константы хорошо согласуются с экспериментальными данными и опубликованными теоретическими результатами. Результаты расчетов указывают на смешанный ионно-ковалентный характер связи $Zr-C$.

1.2.3 Карбид гафния

Благодаря сочетанию уникальных свойств карбид гафния является перспективным материалом для использования в солнечной энергетике [65], аэрокосмической промышленности [66]. Основные свойства карбида гафния представлены в таблице 4.

На рисунке 6 представлена фазовая диаграмма системы $Hf-C$ [67]. Из диаграммы видно, что максимальная температура плавления карбида гафния составляет 3950 ± 40 °С. Область гомогенности карбида гафния составляет 50 – 66 ат. %. Он сохраняет свою стабильность вплоть до температуры плавления [68]. Из диаграммы состояния видно, что наиболее стабильный состав при высоких температурах наблюдается при содержании углерода 51.5 ат. %.

Таблица 4 – Свойства карбида гафния [5, 13]

Свойство	Значение
Химическая формула	HfC
Молярная масса, г/моль	190,5
Плотность, г/см ³	12,2 – 12,7
Температура плавления, °C	3900
Температура кипения, °C	5400
Твердость по Виккерсу, ГПа	26–30
Модуль упругости, ГПа	350–400
Коэффициент теплового расширения, К ⁻¹	5-6·10 ⁻⁶
Теплопроводность, Вт/(м·К)	20
Электропроводность, См/м	1,2·10 ⁶
Теплота образования, кДж/моль	218,3

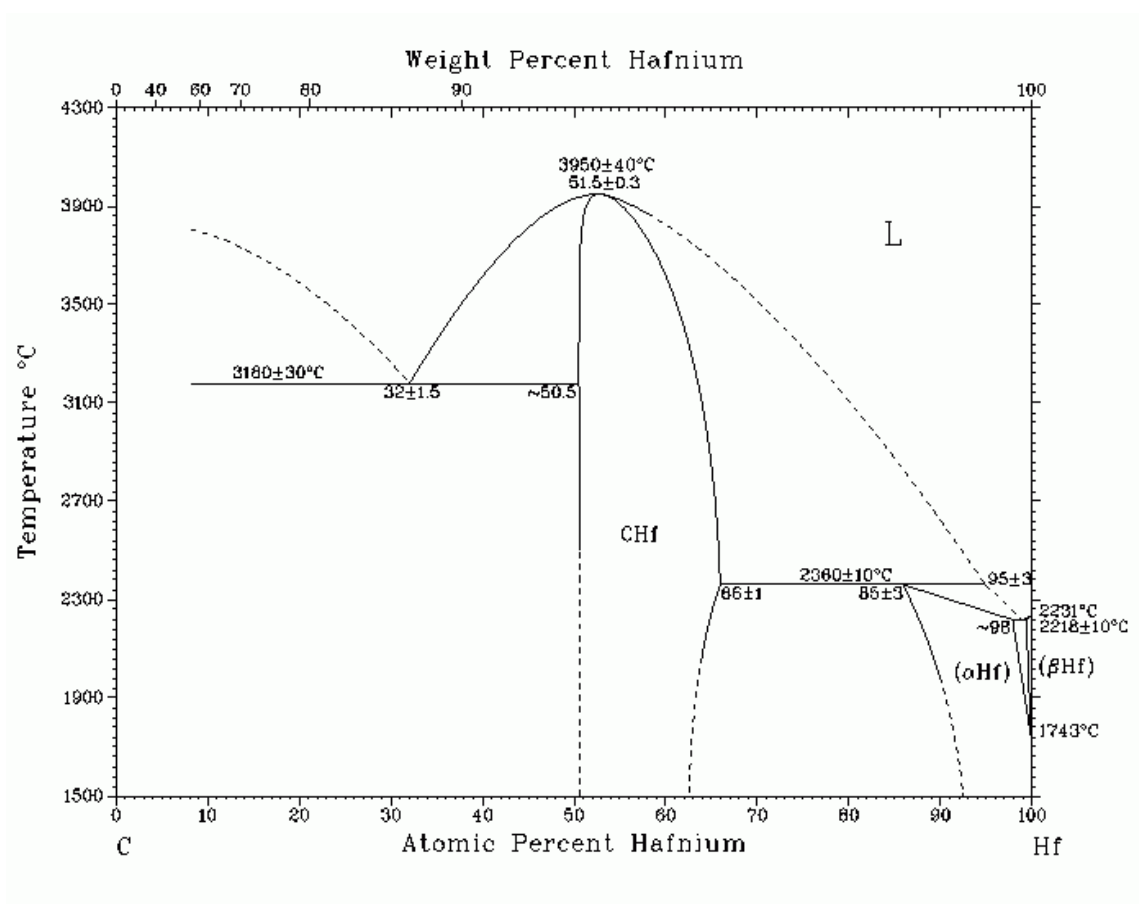


Рисунок 6 – Фазовая диаграмма системы Hf–C [67]

Ультрадисперсный порошок HfC был синтезирован двухстадийным методом, сочетающим приготовление прекурсора и последующее спекание методом ИПС [69]. Для этого диоксид гафния и фенольная смола (источник углерода) смешивали в течение 4 часов в среде этанола. После смешивания, полученные суспензии сушили и прессовали одноосным давлением 5 МПа. Полученные прекурсоры помещали в графитовый тигель и синтезировали в вакууме методом ИПС. Температура синтеза составляла от 1500 до 1650 °С. Время выдержки составляло 30–90 минут. Синтезированный порошок HfC имеет размер частиц 125 нм.

Взаимодействие диоксида гафния с углеродом протекает с участием промежуточной стадии, на которой образуется оксикарбид сложного состава HfC_xO_y [70]. В связи с этим, для получения конечного продукта, не содержащего кислорода, требуется проведение процесса при высоких температурах и использовании избытка углерода. Для повышения выхода продукта карботермического восстановления (HfC_xO_y) при относительно низких температурах (≈ 1600 °С) в работе [71] предложено введение небольших добавок кремния (до 5 мольных %). Согласно исследованиям [70, 71], формирование оксикарида, вероятно, происходит через газовую фазу, включающую HfO и CO . Однако, как показано в исследовании [72], для получения бескислородного карбида гафния (HfC) достаточна температура порядка ≈ 1930 °С. Кроме того, отмечено, что в интервале температур ≈ 1830 – 2330 °С образуется карбид гафния с содержанием углерода, близким к стехиометрическому.

В работе [73] синтез карбида гафния (HfC) осуществляли карботермическим методом с использованием золь-гель технологии. В качестве исходных соединений применяли алкоксоацетилацетонаты металлов, которые получали взаимодействием алкоксидов с ацетилацетоном. Для формирования высокодисперсной прекурсорной системы к этим соединениям добавляли глицерин и фенольную смолу в качестве источников

углерода. Гидролиз проводили водой при добавлении концентрированной азотной кислоты (в соотношении $n(\text{HNO}_3):n(\text{Hf}) = 0.04\text{--}0.27$, $n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{Hf}) = 24$) при температуре $50\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 часов. Полученные гели концентрировали на роторном испарителе и сушили при $120\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 часов, образуя так называемые ксерогели. Далее ксерогели подвергали пиролизу при температурах $800\text{--}1100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1–2 часов в атмосфере аргона. Завершающим этапом был карботермический синтез в интервале температур $1200\text{--}1800\text{ }^\circ\text{C}$, в результате которого образовывался карбид гафния HfC.

Теоретические расчеты из первопринципных методов для системы Hf–C с использованием теории функционала плотности, представленные в работе [74], привели к следующим ключевым результатам: определены параметры равновесной кристаллической решетки HfC, включая длину ребра элементарной ячейки (a). Рассчитанные упругие константы и другие механические свойства согласуются с экспериментальными данными, что подтверждает точность теоретических методов.

1.2.4 Карбид тантала

Карбид тантала (TaC) – один из карбидов переходного металла пятой группы периодической таблицы. Он характеризуется высокой твердостью при комнатной температуре, чрезвычайно высокой температурой плавления ($\approx 3985\text{ }^\circ\text{C}$), превосходной стойкостью к окислению, хорошей стойкостью к химическому воздействию и тепловому удару, а также превосходной электронной проводимостью, что делает его очень привлекательным для высокотемпературных применений [75]. Поэтому он используется во многих областях промышленности в качестве режущих инструментов, износостойких деталей, твердых покрытий на твердых металлах и высокотемпературных конструкционных материалах. Основные свойства карбида тантала представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Свойства карбида тантала [5, 13]

Свойство	Значение
Химическая формула	TaC
Молярная масса, г/моль	192,96
Плотность, г/см ³	14,3–14,5
Температура плавления, °C	3985
Температура кипения, °C	5500
Твердость по Виккерсу, ГПа	15–20
Модуль упругости, ГПа	285–350
Коэффициент теплового расширения, К ⁻¹	$6,6 - 7 \cdot 10^{-6}$
Теплопроводность, Вт/(м·К)	22
Электропроводность, См/м	$1,7 \cdot 10^6$
Теплота образования, кДж/моль	143,4 – 150,5

На рисунке 7 представлена фазовая диаграмма системы Ta–C [76]. Из представленной диаграммы видно, что в этой системе существуют карбид тантала TaC и полукарбид тантала Ta₂C с достаточно узкими областями гомогенности. Максимальная температура плавления TaC - 3985 °C. Область гомогенности TaC составляет от 36.5 до 50 ат. %. Из диаграммы состояния видно, что наиболее стабильный состав при высоких температурах наблюдается при содержании углерода 47 ат. %.

Наноразмерный карбид тантала был получен при относительно низкой температуре 1200 °C комбинированным методом, совмещающим золь-гель технику получения высокодисперсной стартовой смеси и стадию карботермического восстановления образовавшегося карбида тантала [77]. Средний размер частиц TaC при этом составил 20 - 40 нм.

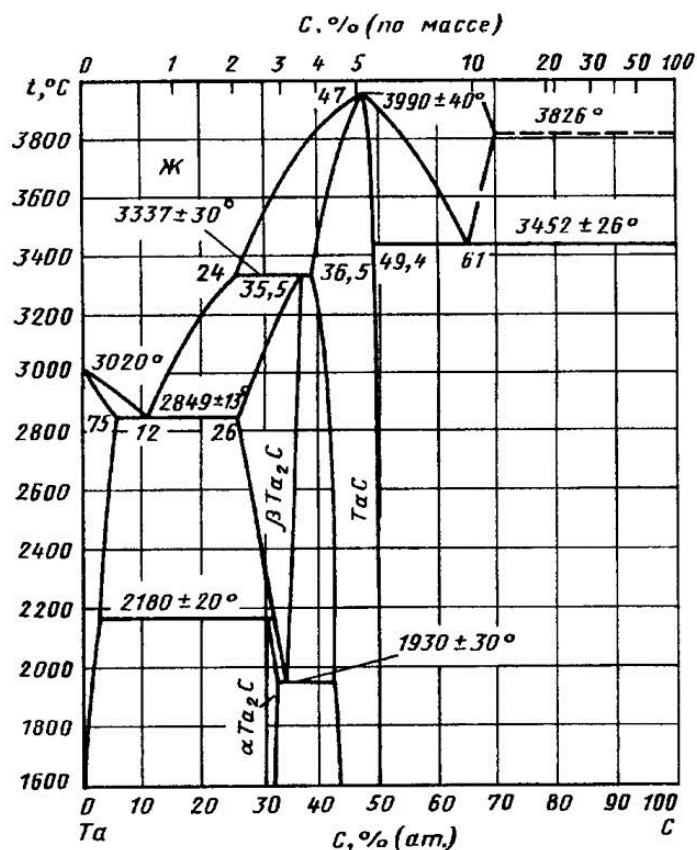


Рисунок 7 – Фазовая диаграмма системы Ta–C [76]

В работе [78] был использован микроволновой нагрев для реакции карботермического восстановления. Было показано, что в результате термической обработки при температуре 1500°C в течение 1 часа содержание остаточного кислорода в продукте реакции Ta_2O_5 с углеродом составляет 20 масс. %. Тем не менее, вследствие медленной диффузии углерода в продукте, получить однородный по составу продукт представляется затруднительным.

Ультратонкие порошки TaC были синтезированы методом карботермического восстановления в среде водорода из оксида тантала Ta_2O_5 с сажей при 1050°C в течение 6 часов [79]. При этом температура карботермического процесса значительно ниже температуры получения TaC (1500°C) другими методами [80]. Размер частиц при этом был менее 200 нм.

В работе [81] синтезировали TaC методом СВС, для этого использовали компакты из порошков тантала и сажи. Авторы зафиксировали

неустойчивое распространение волны горения и неполное превращение, в результате чего 12% порошка тантала остались непрореагировавшими. В работе [82] исследовали особенности формирования карбида тантала при СВС. Авторы показали, что при синтезе карбида тантала принципиальное значение имеет наличие газифицирующихся и поверхностно-активных примесей. Эти примеси влияют на кинетику реакции, а также на механизмы газофазного переноса, что, в свою очередь, определяет эффективность процесса синтеза.

Свойства карбида тантала изучают не только экспериментально, но и с использованием методов расчетов из первых принципов [83]. Расчеты равновесной кристаллической структуры подтвердили стабильность кубической решетки карбида тантала, при этом параметры решетки хорошо согласуются с экспериментальными значениями. Электронная структура TaC характеризуется смешанным ионно-ковалентным типом связи между атомами тантала и углерода, что объясняет его высокую механическую прочность. Упругие константы и механические параметры, такие как объемный модуль и модуль сдвига, свидетельствуют о выдающейся твердости и устойчивости материала к деформациям. Термодинамические расчеты, включая удельную теплоемкость и коэффициент теплового расширения, демонстрируют хорошее соответствие с экспериментальными данными.

1.3 Ультратугоплавкие карбидные керамики на основе переходных металлов IV-V групп периодической системы

Тугоплавкие карбиды переходных металлов IV-V групп обладают прочной ковалентной связью и высокой температурой плавления [84]. Эти свойства обеспечивают ультратугоплавким карбидам структурную стабильность при высоких температурах. Преимущество карбидных керамик заключается в том, что они проявляют более высокую твердость, чем соответствующие им монокарбиды [15].

Образование карбидных керамик при высокотемпературном взаимодействии зависит от скорости диффузионного массопереноса атомов металлов и углерода. Известно [85], что скорость диффузии атомов углерода в металлах переходной группы на несколько порядков выше, чем взаимная диффузия металлов. Это связано с механизмом массопереноса: самодиффузия атомов углерода осуществляется за счет внедрения, а взаимная диффузия металлов - по вакансионному механизму [86].

1.3.1 Ультратугоплавкая карбидная керамика на основе системы Ta-Hf-C, особенности строения и свойств

Карбидные керамики на основе системы HfC-TaC привлекают внимание исследователей благодаря своим уникальным свойствам. Карбиды тантала и гафния образуют непрерывный ряд твердых растворов, которые подчиняется правилу Вегарда [92], согласно которому параметр решетки твердого раствора изменяется линейно в зависимости от состава. В работах [88, 89] отмечается, что высокая электрохимическая активность и стабильность, электронное сходство композитов Ta-Hf-C с платиновой группой позволяет использовать их в области катализа, энергетики и аналитической химии. Известно [90], что температуры плавления карбидных керамик на основе системы HfC-TaC превосходят температуры плавления монокарбидов Hf и Ta и образование карбидных керамик $Ta_{1-x}Hf_xC$ эффективно улучшает их свойства.

Карбидные керамики на основе системы Ta-Hf-C ($3TaC-1HfC$, $4TaC-1HfC$ и $5TaC-1HfC$) получают методами горячего прессования и искрового плазменного спекания. В работе [91], авторы исследуют температуры плавления различных стехиометрических составов данных сплавов. В результате было установлено, что $4TaC-1HfC$ имеет самую высокую температуру плавления среди всех известных материалов, что также подтверждается в работе [92]. В работе [89] синтезировали карбидную керамику Ta_4HfC_5 методом ИПС. В результате были получены карбидные

керамики с твердостью по Виккерсу 17 ГПа, модулем упругости 459 МПа и размером зерен 7,1 мкм. При этом относительная плотность синтезированного продукта составила 95%.

Образование карбидной керамики в системе Ta–Hf–C можно объяснить близкими атомными радиусами TaC и HfC. Оба карбида кристаллизуются в гранецентрированной кубической (ГЦК) структуре, которая позволяет замещать атомы Ta и Hf в кристаллической решетке без значительных искажений. Большинство исследований по синтезу карбидной керамики на основе системы Ta–Hf–C сосредоточены на получении плотных керамик Ta₄HfC₅ [93].

В работе [93] исследовали свойства карбидной керамики 4TaC–1HfC, синтезированного с использованием метода горячего прессования при температуре 2540 °C и давлении 25 МПа в течение 15 минут. Авторы установили, что конечный продукт характеризуется относительной плотностью 95% с размером зерен порядка 28 мкм. Установлено, что спекание в течение 30 минут при температуре 2700 °C и давлении 41 МПа привело к уменьшению размера зерен (до 13,5 мкм) за счет механизма рекристаллизации.

В работе [94] синтезировали карбидные керамики TaC–HfC с помощью искрового плазменного спекания при температурах 2000 °C. Плотность полученных образцов составила 95 %. При синтезе методом горячего прессования была получена карбидная керамика Ta₄HfC₅ с максимальным значением плотности 94%. Данные результаты иллюстрирует сложность спекания плотной карбидной керамики на основе системы 4TaC–HfC. В таблице 6 представлены основные свойства карбидной керамики Ta₄HfC₅, полученной различными исследовательскими группами. Из таблицы видно, что максимальное значение относительной плотности является 95 %. Разработка эффективных методов синтеза карбидной керамики Ta₄HfC₅ является актуальной задачей.

В работе [95] получены порошки нанокристаллического карбида Ta_4HfC_5 с применением золь-гель синтеза высокодисперсного композиционного порошка состава $Ta_2O_5-HfO_2-C$ (прекурсоры – пентаамилоксид тантала и ацетилацетонат гафния, источник углерода – фенолформальдегидная смола) и последующего низкотемпературного карботермического синтеза ($1200-1300^{\circ}C$, 2–4 ч, динамический вакуум). В результате был получен порошок состава Ta_4HfC_5 с размером зерен 23-45 нм.

Таблица 6 – Характеристики ультратугоплавкой карбидной керамики $TaC-HfC$, полученной различными методами.

Метод получения	P, МПа	$T_{\text{синтеза}}, ^{\circ}C$	$t_{\text{синтеза}}, \text{мин.}$	$\rho_{\text{отн}}, \%$	HV, ГПа	Ссылка
ГП	105	1500	60	95	19	15
ГП	50	2000	10	91	17,5	93
ГП	50	2000	10	91	24	94
ИПС	32-55	2000	10	93	27,1	94
ИПС	60	1850	10	95	16,4	96
ИПС	80	1900	10	95	18,6	97

1.3.2 Ультратугоплавкая карбидная керамика на основе системы $Ti-Zr-C$, особенности строения и свойств

Тугоплавкие карбиды циркония и титана (температура плавления 3070 и $3419^{\circ}C$, соответственно) обладают высокими физико-механическими характеристиками, высокой стойкостью к окислению, низким электрическим сопротивлением [98 – 101]. Повышение прочности композитов из карбида циркония обусловлено влиянием металлических элементов, таких как Mo [102], W [103] и Nb [104]. При добавлении Mo к карбиду циркония в диапазоне температур $2100-2200^{\circ}C$ образуются расплавленные фазы Mo_2C и Mo. Другой способ улучшения механических свойств ZrC заключается в

синтезе многокомпонентных карбидов путем добавления к ZrC различных карбидов, таких как TiC, TaC [105].

Параметры решетки карбидов титана и циркония составляют 1,60 и 1,75 Å, соответственно [105]. Сильные ковалентные связи и низкие коэффициенты самодиффузии в ZrC и TiC затрудняют синтез плотных карбидов. Высокая плотность карбида достигается при температуре спекания 2200 °C [106]. При данной температуре образуется карбидная керамика на основе ZrC – TiC содержащий одну высокотемпературную фазу, при температуре ниже 2200 °C конечный продукт содержит две фазы [107]. В работе [108] использовали расчет первопринципным методом, где показали, что физические свойства карбидной керамики на основе системы Zr–Ti–C можно регулировать, изменяя молярное соотношение Zr к Ti. В работе [109] показано, что карбидные керамики циркония и титана, полученные горячим прессованием при температуре 1900 °C и без давления при температуре 2100 °C, имеют более высокую твердость и вязкость, чем отдельные карбиды циркония и титана.

Традиционными методами получения карбидных керамик являются горячее прессование [109, 110], искровое плазменное спекание [111, 112] и СВС-компактирование [113-115].

Методом горячего изостатического прессования при давлении 21 МПа и температуре 1900–2200 °C в течение 1 часа получена карбидная керамика на основе системы TiC–ZrC [109, 110]. Исследование его физико-механических свойств показало, что твердость синтезированной карбидной керамики на основе системы TiC–ZrC выше, чем у однофазных исходных карбидов TiC и ZrC. Быстрое остывание привело к образованию карбидной керамики, содержащей две фазы: одна на основе карбида титана с небольшим содержанием карбида циркония, другая на основе карбида циркония с небольшим содержанием карбида титана. Тогда как при медленном остывании образуется карбидная керамика, содержащая одну фазу [109]. Карбидные керамики на основе системы TiC–ZrC, полученные при

медленном остывании, обладают нанотвердостью 41,9 ГПа и микротвердостью по Виккерсу 22,0 ГПа.

Карбидные керамики $Ti_{1-x}Zr_xC$ с различными мольными соотношениями Ti/Zr были получены из коммерческих порошков карбидов TiC и ZrC с помощью ИПС [111, 112]. Изучено фазообразование, микроструктура и механические свойства полученных композитов [111]. Карбидные керамики, синтезированные при температуре 1500 °С, содержат две фазы: первая с высоким содержанием титана, а вторая с высоким содержанием циркония. При температуре спекания 2200 °С были получены карбидные керамики, содержащие одну фазу. При этом твердость по Виккерсу синтезированных карбидных керамик при 1500°С составляет 16 ГПа, а при температуре спекания 2200 °С твердость по Виккерсу достигает 27 ГПа.

Фазовое разделение карбидных керамик (Ti,Zr)C при термообработке было изучено в работах [116, 117]. В результате термообработки при температуре 1000–1300 °С в течение 20–500 часов карбидная керамика $Ti_{1-x}Zr_xC$ разделяется на керамику, содержащую две фазы с различным соотношением карбидов титана и циркония. После отжига полученная карбидная керамика обладает более высокой твердостью, чем исходный однофазный твердый раствор $Ti_{1-x}Zr_xC$. Это связано с образованием ламинатных структур субмикронного размера при спинодальном фазоразделении твердого раствора [118].

В работах [119, 120] карбидная керамика на основе системы TiC–ZrC была синтезирована карботермическим восстановлением оксида $TiZrO_4$ при 2200 °С. В результате была получена карбидная керамика, содержащая две фазы: $Ti_{0.35}Zr_{0.65}C$ и $Ti_{0.46}Zr_{0.54}C$. Последующая выдержка карбидной керамики при температуре 1300 °С в течение 100 часов привела к спинодальному распаду с образованием ламинатной наноструктуры с чередующимися гранецентрированными кубическими доменами, богатыми Ti и Zr, а также нестехиометрическими TiC и ZrC. В результате термообработки образовалась

карбидная керамика на основе системы $Ti_{1-x}Zr_xC$, содержащая четыре фазы: $Ti_{0.08}Zr_{0.92}C$, $Ti_{0.33}Zr_{0.67}C$, $Ti_{0.49}Zr_{0.51}C$ и $Ti_{0.91}Zr_{0.09}C$. Повышенная твердость является результатом образования наноразмерных ламинатных структур, которые образуются при термообработке.

Нанопорошки TiC и ZrC , синтезированные механическим сплавлением коммерческих порошков Ti , Zr и C в течение 2,5 часов в органическом растворителе (толуоле), были использованы для синтеза карбидных керамик методом ИПС [121–125]. Результаты экспериментов показали, что при температуре спекания $1800\text{ }^{\circ}C$ образуется карбидная керамика, содержащая две фазы. При температуре спекания выше $2000^{\circ}C$ образуется высокотемпературная фаза.

Карбидные керамики $Ti_{1-x}Zr_xC$ ($x = 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0$) были получены методом СВС-компактирования [126, 127]. При температуре $850\text{--}950\text{ }^{\circ}C$ происходит фазоразделение карбидных керамик с образованием субмикронных частиц и увеличением твердости с $16\text{--}18$ до $19\text{--}23$ ГПа. Исследовано влияние молярного соотношения Zr/Ti на фазовый состав, микроструктуру и стойкость к окислению синтезированных образцов. Было показано, что размеры зерен карбида титана составляют $10\text{--}15$ мкм, а размеры зерен карбида циркония – $5\text{--}7$ мкм. В работе [128] синтезировали карбидные керамики $Ti_{1-x}Zr_xC$ ($x = 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0$) методом СВС в реакционной камере с атмосферой аргона. Было обнаружено, что карбидная керамика $Zr_{0.4}Ti_{0.6}C$ обладает более высокой начальной температурой окисления $\approx 650\text{ }^{\circ}C$.

В таблице 7 представлены физико-механические свойства карбидных керамик на основе системы $Ti\text{--}Zr\text{--}C$, полученные различными исследовательскими группами.

Таблица 7 – Свойства ультратугоплавких карбидных керамик на основе системы TiC–ZrC

Метод получения	P, МПа	T _{синтеза} , °C	t _{синтеза} , мин.	ρ _{отн} , %	HV, ГПа	Ссылка
ИПС	100	2000	30	98	18	84
ИПС	100	2000	5	95	14	111
ИПС	50	1800	30	99	16	129
ИПС	40	1850	-	96	16	130
ГП	21	1900	60	95	20	109

1.4 Механическая активация реакционных смесей

Механическая активация - метод, используемый для повышения реакционной способности твердофазных реакционных смесей, позволяющий синтезировать различные материалы с повышенными физико-механическими характеристиками.

Характеристики ультратугоплавких керамик зависят от полноты превращения исходных реагентов в конечный продукт. Для увеличения скорости взаимной диффузии металлов необходимо использовать механически активированные реакционные смеси [131]. Механическая активация позволяет повысить реакционную способность порошков и увеличить скорость химических реакций, что приводит к получению керамических материалов с высокими физико-механическими характеристиками [132]. Принцип работы активирующих аппаратов основан на механическом воздействии на порошковую реакционную смесь [133].

В результате механической обработки накапливаются дефекты в кристаллической структуре, что в свою очередь увеличивает химическую активность реакционных смесей.

Механическую активацию порошковых смесей осуществляют в шаровых планетарных мельницах. Наиболее распространенными аппаратами

являются мельницы АГО производства фирмы Новиц» (г. Новосибирск). Шаровая планетарная мельница АГО-2 позволяет создавать высокую концентрацию дефектов в кристаллической решетке обрабатываемых частиц. Схематическое изображение планетарной шаровой мельницы представлено на рисунке 8.

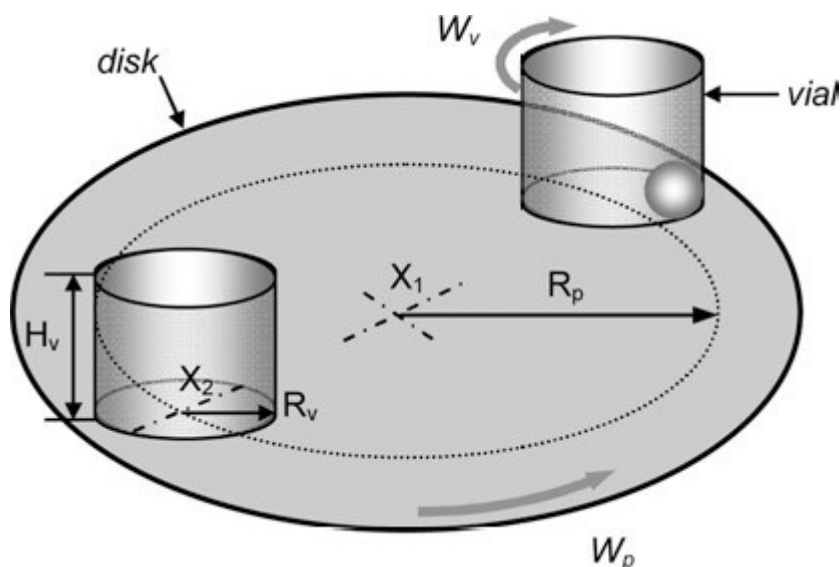


Рисунок 8 – Схематическое изображение планетарной шаровой мельницы: R_p и W_p - радиус и скорость вращения диска, R_v и W_v - радиус и скорость вращения барабанов, H_v - высота барабанов [134]

Перспективным для синтеза ультратугоплавких керамик является использование МА реакционной смеси [134]. Известно [135, 136], что при длительной активации реакционной смеси в ней образуются нанокристаллические зародыши новой фазы. Подробное описание механической активации реакционной смеси Ti+C представлено в работе [137, 138].

В работе [125] была получена карбидная керамика $Ti_{0.8}Zr_{0.2}C$ методом механической активации с последующим искровым плазменным спеканием. Показано, что оптимальными условиями спекания карбидных керамик $Ti_{0.8}Zr_{0.2}C$ является температура спекания 1650 °C и время выдержки 5 минут.

Относительная плотность спеченного продукта составляет 98%, а микротвердость по Виккерсу - 27 ГПа.

1.5 Синтез плотных карбидных керамик на основе систем Ti–Zr–C и Ta–Hf–C

Высокая температура плавления, прочные ковалентные связи и низкие коэффициенты взаимодиффузии, затрудняют спекание ультратугоплавких композитов. Поэтому для спекания порошков ультратугоплавких керамик требуется длительная выдержка при высокой температуре и давлении [139]. Одним из способов снижения температуры спекания является использование спекающих добавок. Однако они снижают физико-механические характеристики ультратугоплавких карбидных керамик [139].

Перспективным методом синтеза плотных ультратугоплавких карбидных керамик является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), открытый академиком А.Г. Мержановым и его сотрудниками [140, 141]. СВС - это особая форма горения и порошков металлов и неметаллов, приводящих к образованию тугоплавких соединений. Благодаря высокой температуре горения конечные продукты обладают высокой чистотой и структурной однородностью [142].

На основе СВС разработана технология синтеза тугоплавких неорганических материалов – электротепловой взрыв (ЭТВ) [143, 144]. При осуществлении ЭТВ со скоростью нагрева $10^2 \div 10^5$ К/с удается осуществить равномерное распределение температуры по объему образца [145].

1.5.1 СВС-компактирование

В настоящее время разработано большое количество технологических разновидностей СВС [146]. С точки зрения получения плотных карбидных керамик, выгодно выделяется технология СВС-компактирования, которая позволяет достигать высокой плотности и однородности структуры конечных материалов [147].

СВС-компактирование сочетает самораспространяющийся высокотемпературный синтез и прессование горячего продукта СВС под давлением [148]. СВС-компактирование осуществляют следующим образом. Предварительно готовят реакционную смесь, смешивая порошки металлов и неметаллов. Из приготовленной смеси прессуют шихтовую заготовку, которую помещают в пресс-форму. Свободное пространство в ней заполняют дисперсным теплоизолятором, в качестве которого используют кварцевый песок. Экзотермическую реакцию инициируют вольфрамовой спиралью, раскаленной электрическим током. В образце формируется зона реакции, которая самопроизвольно распространяется по образцу. После завершения реакции осуществляется прессование горячего продукта СВС. Время выдержки под давлением составляет от 1 до 5 секунд.

Тем не менее, исследования в этом направлении активно продолжаются, в том числе в области получения карбидных керамик на основе переходных металлов. Для улучшения характеристик синтезируемых материалов широко применяются различные методы предварительной обработки шихтовых смесей, такие как вакуумный отжиг и механическая активация. Например, в работе [94] перед СВС-компактированием была проведена механическая активация реакционной смеси тантала, титана и сажи. Авторы показали влияние стехиометрического состава на свойства конечного продукта. Было обнаружено, что при увеличении содержания тантала (Ta) в реакционной смеси относительная плотность продуктов СВС снижается с 90 до 80 %. Это связано с ростом концентрации углерода и тантала в зернах карбида. Кроме того, повышение концентрации Ta приводит не только к увеличению остаточной пористости, но и к снижению твердости карбидных зерен, поскольку твердость карбида тантала (TaC) ниже, чем у карбида титана (TiC). Из смеси состава Ti 80.0 масс. % + Ta 9.5 масс. % + C 10.5 масс. % была синтезирована карбидная керамика с относительной плотностью 90 % и твердостью по Виккерсу 16.5 ГПа. Помимо системы Ta-Ti-C, были проведены исследования по синтезу карбидных керамик на

основе системы Ta-Hf-C методом СВС с последующей обработкой методом ИПС. В результате были синтезированы карбидные керамики с относительной плотностью 93%, твердостью 24 ГПа и модулем Юнга 423 ГПа.

1.5.2. Электротепловой взрыв под давлением

Перспективным методом синтеза ультратугоплавких карбидных керамик является электротепловой взрыв (ЭТВ) под давлением. Ранние исследования по ЭТВ были связаны с изучением макрокинетики СВС-процессов [149, 150]. Особенностью электротеплового взрыва (ЭТВ) является нагрев образца до температуры воспламенения путем пропускания через него электрического тока. Методику ЭТВ использовали для исследования кинетики быстропротекающих высокотемпературных реакций. Более подробно эти исследования описаны в работах В.А. Князика и А.С. Штейнберга [151, 152].

ЭТВ представляет значительный интерес для исследования кинетики быстропротекающих высокотемпературных реакций в конденсированной фазе. При осуществлении ЭТВ скорость роста температуры в безгазовых химических системах достигает $10^2 \div 10^5$ К/с [153]. По экспериментальным термограммам можно рассчитать кинетические параметры высокотемпературного взаимодействия. Такая методика создает уникальные условия для получения кинетической информации о механизме быстропротекающих высокотемпературных реакций синтеза ультратугоплавких карбидных керамик.

Для синтеза методом ЭТВ используют порошковые смеси металлов и неметаллов. Однако существует проблема, связанная с низкой электропроводностью и плохими контактами между частицами реакционной смеси [154]. Для решения этой проблемы нагрев реакционных смесей осуществляют под давлением. До настоящего времени детальных

исследований по синтезу плотных тугоплавких карбидных керамик методом ЭТВ не проводилось.

Следует отметить, что эффективность метода ЭТВ обусловлена отсутствием промежуточных стадий печного синтеза тугоплавких соединений и длительного размола для получения необходимых для спекания изделий высокодисперсных порошков. Это обеспечивает высокую производительность процесса при низких затратах электроэнергии и высокую чистоту конечного продукта [155].

В работе [156] экспериментально исследовали синтез карбидных керамик на основе системы Ta–Zr–C методом ЭТВ под давлением. Перед синтезом проводили механическую активацию реакционной смеси. 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 $d = 20$ мм до относительной плотности 0,6. Исследуемый образец помещали в реакционную пресс-форму и осуществляли синтез прямым пропусканием электрического тока под давлением 100 МПа. В результате авторы получили однофазную карбидную керамику Ta_4ZrC_5 с размером частиц 2–3 мкм и остаточной пористостью менее 10 %.

Выводы по первой главе

Таким образом, на основе проведенного литературного обзора, можно сделать вывод о том, что ультратугоплавкие карбидные керамики на основе переходных металлов, имеют большой потенциал для применения в машиностроении, авиационной, автомобильной промышленности и металлургическом производстве. Такие материалы обладают высокой твердостью, механической прочностью и химической инертностью, а также термической стабильностью, при этом они значительно превосходят по

своим свойствам металлы, сплавы и керамику благодаря своим высоким характеристикам. Каждый из рассмотренных способов получения ультратугоплавких карбидных керамик имеет свои уникальные преимущества. Получение ультратугоплавких карбидных керамик сводится к двум технологическим операциям: механическая активация реакционной смеси и синтез с приложением давления. Основными методами получения ультратугоплавких карбидных керамик являются горячее прессование и искровое плазменное спекание. Однако эти методы имеют ряд недостатков, к которым относятся многостадийность и длительность технологических процессов. Разработка новых методов синтеза ультратугоплавких карбидных керамик является актуальной задачей.

Наиболее эффективные методы синтеза ультратугоплавких карбидных керамик включают механическую активацию реакционных смесей и синтез целевого продукта в режиме СВЧ. Важно отметить, что данный метод является энерго- и ресурсосберегающим, экологически чистым методом производства. В процессе изготовления изделий отсутствуют отходы производства и вредные выбросы в атмосферу. Создание новой технологии получения ультратугоплавких карбидных керамик является перспективным направлением для синтеза материалов с высокими свойствами.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

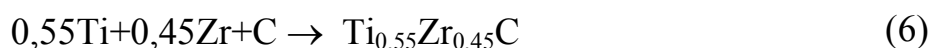
2.1 Исходные материалы

В экспериментах для синтеза ультратугоплавких карбидных керамик Ta_4HfC_5 и $Ti_{1-x}Zr_xC$ использовали коммерческие порошки. Характеристики исходных реагентов представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Характеристики исходных реагентов

Реагент	Марка	ТУ	D, мкм	Чистота масс. %
Ti	ПТМ	ТУ 14-22-57-92	<100	99,2
Zr	ПЦрК-1	ТУ 48-4-234-84	<40	99,9
Ta	ТАП МВ-5Б	ТУ 95-250-74	<30	99,6
Hf	ГФМ-1	ТУ 48-4-176-85	60-80	99,93
C	П804-Т	ТУ 38-1154-88	0,2	99,6%

Синтез ультратугоплавких карбидных керамик осуществляли по реакции:



В системе (TaC–HfC) был выбран состав Ta_4HfC_5 , представляющий собой карбидную керамику, имеющую наибольшую температуру плавления из всех материалов.

Была синтезирована карбидная керамика состава $Ti_{0,55}Zr_{0,45}C$. Такое соотношение компонентов выбрано на основании известных данных о существовании непрерывного ряда твердых растворов между TiC и ZrC, обусловленного близостью кристаллических параметров и валентных состояний титана и циркония. При этом состав $Ti_{0,55}Zr_{0,45}C$ обеспечивает оптимальное сочетание физико-механических свойств материала, а также реализует приближенное равенство объемных долей TiC и ZrC, что

способствует снижению локальных напряжений в решетке и повышает вероятность формирования однофазного твердого раствора.

Оба состава были выбраны с учетом возможности получения однофазных продуктов, технологичности процесса синтеза, а также перспектив использования полученных материалов в качестве конструкционных и защитных покрытий в авиакосмической и ядерной энергетике.

В таблице 9 представлены составы реакционных смесей и массовое содержание компонентов.

Таблица 9 – Содержание исходных компонентов в смеси

Состав смеси	Содержание, масс. %					
	Ti	Zr	Ta	Hf	C	B
№1	47,9	35,6	0	0	16,5	0
№2	0	0	75,2	18,6	6,2	0
№3	0	0	60,8	33	4	2,2
№4	0	0	45,6	47	3	4,4

2.2 Термодинамический расчет параметров синтеза

Адиабатическую температуру горения и состав равновесных продуктов синтеза рассчитывали с помощью программы «Thermo» (версия 4.3) [157]. Расчеты по программе «Thermo» используют анализ термодинамического равновесия в сложных многоэлементных химических системах с целью определения возможности использования химической системы для синтеза целевого продукта. Программа включает банк данных термодинамических функций, программу расчета коэффициентов термодинамических функций для использования новых соединений. Состав равновесного продукта рассчитывается из условия минимизации термодинамического потенциала системы, учитывая термодинамические потенциалы всех соединений,

содержащихся в системе. Минимизация термодинамического потенциала в программе реализована по методу градиентного спуска.

2.3 Приготовление реакционной смеси

Реакционные смеси механически активировали в планетарной шаровой мельнице АГО-2 при скорости вращения 2220 об/мин^{-1} (центробежное ускорение шаров 100 g), которая представлена на рисунке 9. Материал мельничных барабанов – сталь 40Х13, шаров – сталь ШХ-15. Смеси готовили следующим образом. На первом этапе в барабан мельницы объемом 150 мл помещали 30 г исходных металлических порошков и 240 г шаров диаметром 8 мм и перемешивали в течение 5 - 90 мин. С целью предотвращения прилипания смеси к стенкам барабанов и мелющих тел МА проводили в гексане. Затем добавляли сажу и дополнительно активировали в течение 4 минут. Приготовленные смеси сушили при комнатной температуре на воздухе в течение 24 часов.

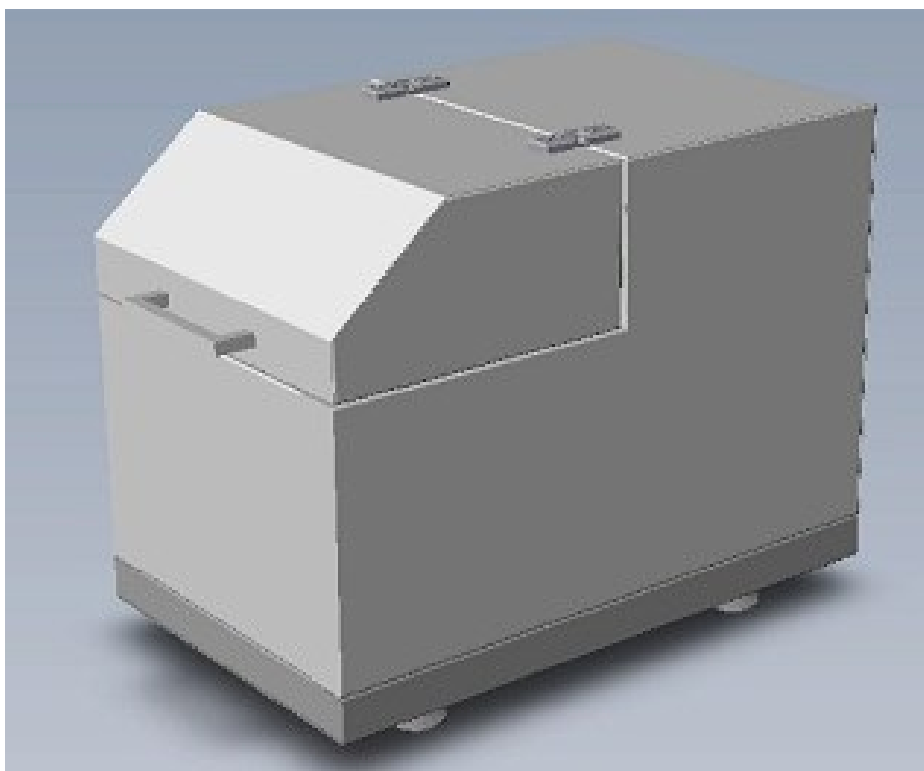


Рисунок 9 – Планетарная шаровая мельница АГО-2

Преимуществом данной установки является возможность реализации больших ускорений и большой энергии (мощности) активации. Это возможно благодаря непрерывному водяному охлаждению барабанов во время активации. Водяное охлаждение препятствует разогреву и самовоспламенению смесей на стадии активации и непосредственно после нее. В таблице 10 представлены основные характеристики планетарной мельницы АГО-2.

Таблица 10 – Характеристики планетарной мельницы АГО-2

Характеристика	АГО-2
Количество барабанов	2
Вместимость барабанов, мл	150
Максимальная загрузка барабана, г	250
Мелющие тела	
Обрабатываемая смесь	
Максимальная частота вращения барабанов, об/мин	2200
Максимальное центробежное ускорение мелющих тел, м/с^2	1000

2.4 Методика определения химического анализа реакционных смесей

Химический состав реакционных смесей (Ti+Zr) и (Ta+Hf) определяли методами аналитической химии. Углерод определяли окислительным плавлением в керамическом тигле. Водород по ГОСТ 24956-81. Детектирование кислорода и углерода по количеству выделившегося CO_2 методом инфракрасной абсорбции, азота по теплопроводности. Средства измерения: анализатор кислорода фирмы «Лесо», модель ТС-600; анализатор водорода фирмы «Лесо», модель RHEN-602; анализатор углерода фирмы «Лесо», модель CS-600.

2.5 Методика приготовления шихтовых заготовок

Шихтовые заготовки прессовали в разборных пресс-формах на гидравлическом прессе МС – 1000 (Рисунок 10).

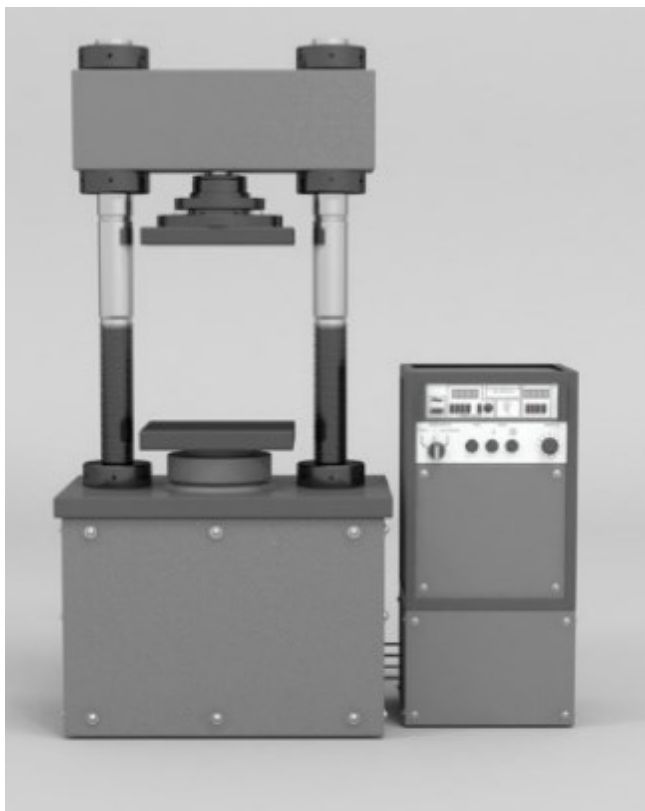


Рисунок 10 – Гидравлический пресс МС – 1000

Механически активированную смесь засыпали в пресс-форму и устанавливали на опорную плиту пресса и прессовали до относительной плотности 0,6 - 0,7. Давление прессования контролировали по манометру, а время выдержки с помощью секундомера. Образец выдерживали под давлением не менее 1 минуты. Затем образец извлекали из пресс-формы. После прессования шихтовую заготовку (Рисунок 11) визуально контролировали на наличие дефектов в виде трещин, контролировали геометрические размеры и вес.

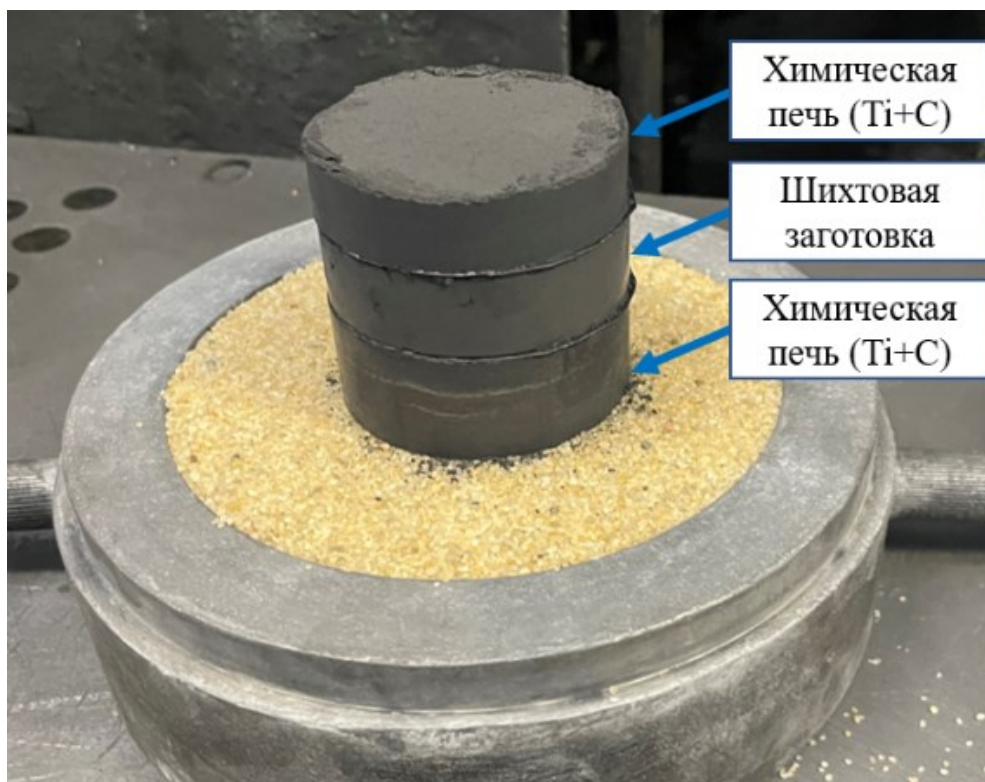


Рисунок 11 – Шихтовая заготовка

2.6 Методика электротеплового взрыва под давлением

В экспериментах по синтезу ультратуголавких карбидных керамик методом ЭТВ под давлением использовали шихтовые заготовки диаметром 21 мм, спрессованные до относительной плотности 0.6 - 0.7. Шихтовую заготовку помещали в реакционную пресс-форму и нагревали джоулевым теплом под давлением 100 МПа. Процесс синтеза включает стадии предвзрывного нагрева образца и теплового взрыва. 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 миллисекунд. После завершения реакции горячий продукт выдерживали под давлением в течение 3–5 секунд.

На рисунке 12 представлена схема лабораторной установки для синтеза ультратуголавких карбидных керамик методом ЭТВ под давлением.

Температуру синтеза регистрировали в центре образца вольфрам-рениевой термопарой ВР5/ВР20. Электрические параметры процесса (напряжение, ток, сопротивление образца) регистрировали термоэлектрическим методом.

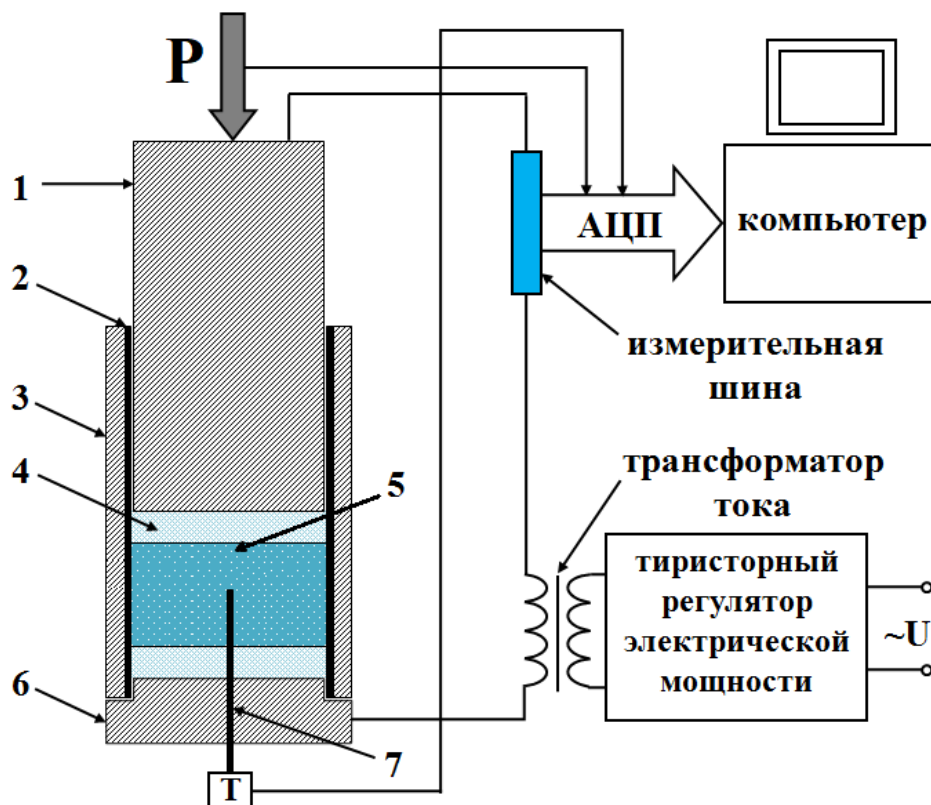


Рисунок 12 – Схема ЭТВ под давлением: 1 – пуансон, 2 – диэлектрическая футеровка, 3 – корпус пресс-формы, 4 – углеродная ткань, 5 – реакционный образец, 6 – основание пресс-формы, 7 – термопара ВР-5/20

2.7 Методика СВС-компактирования

СВС-компактирование горячих продуктов осуществляли в реакционной пресс-форме, схема которой представлена на рисунке 13. Шихтовую заготовку диаметром 58 мм, высотой 19 мм и относительной плотностью 0,6 помещали в реакционную пресс-форму, снабженную системой инициирования реакции экзотермического синтеза. Свободное пространство в пресс-форме заполняли дисперсным теплоизолятором, в

качестве которой использовали кварцевый песок дисперсностью 200-300 мкм. Реакцию горения инициировали раскаленной электрическим током вольфрамовой спиралью.

Экзотермический синтез осуществляли при 10 МПа, а компактирование целевого продукта - при 100 МПа. Низкое давление на первой стадии обусловлено необходимостью удаления примесного газа, выделяющегося в процессе горения и препятствующего уплотнению целевого продукта. Синтезированный образец извлекали из пресс-формы и помещали в кварцевый песок для остывания.

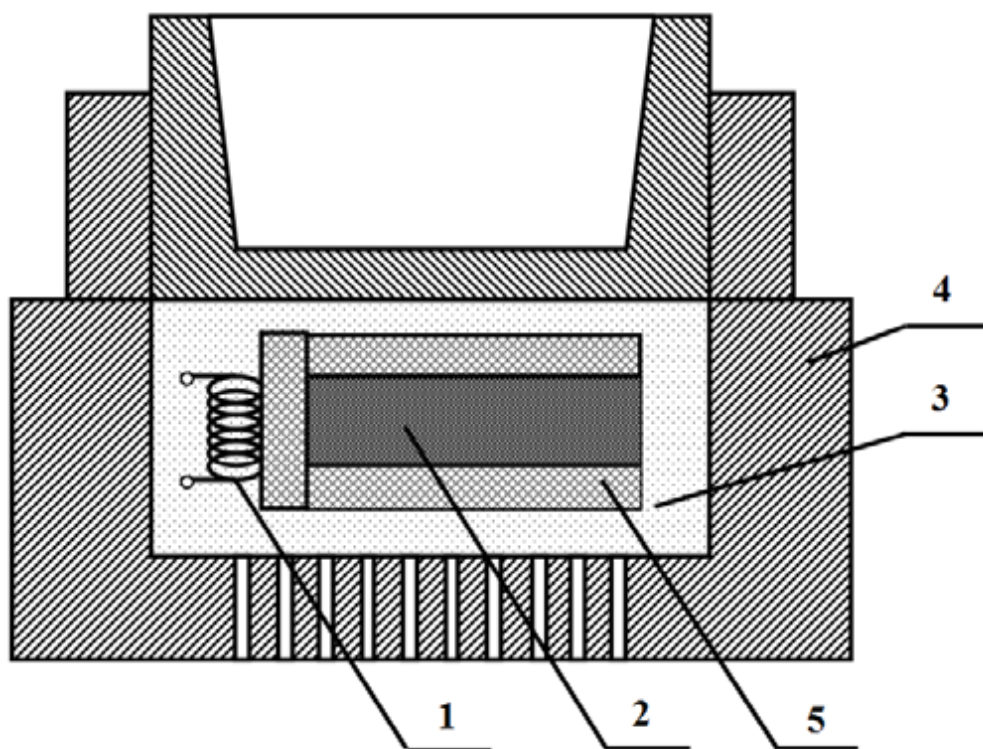


Рисунок 13 – Схема СВС-компактирования: 1 – вольфрамовая спираль, 2 – реакционный образец, 3 – дисперсный теплоизолятор (SiO_2), 4 – корпус пресс-формы, 5 – химическая печь ($\text{Ti}+\text{C}$)

2.8 Методика баротермического уплотнения

Для увеличения плотности карбидных керамик, синтезированных методом СВС-компактирования, их подвергали баротермическому

уплотнению. в газостате (ABRA, Швейцария) [158] в среде аргона при температуре 1600 °С и давлении 162 МПа в течение 2,5 часов. Уплотнение карбидных керамик происходит при одновременном влиянии высоких температуры и давления. Улучшение плотности и однородности деталей после проведения баротермического уплотнения приводит к улучшению их механических свойств [158].

2.9 Методика сфероидизации порошковых смесей

Эксперименты по получению порошков Ta_4HfC_5 сферической формы проводили на установке плазменной сфероидизации порошковых материалов (Рисунок 14) [159].

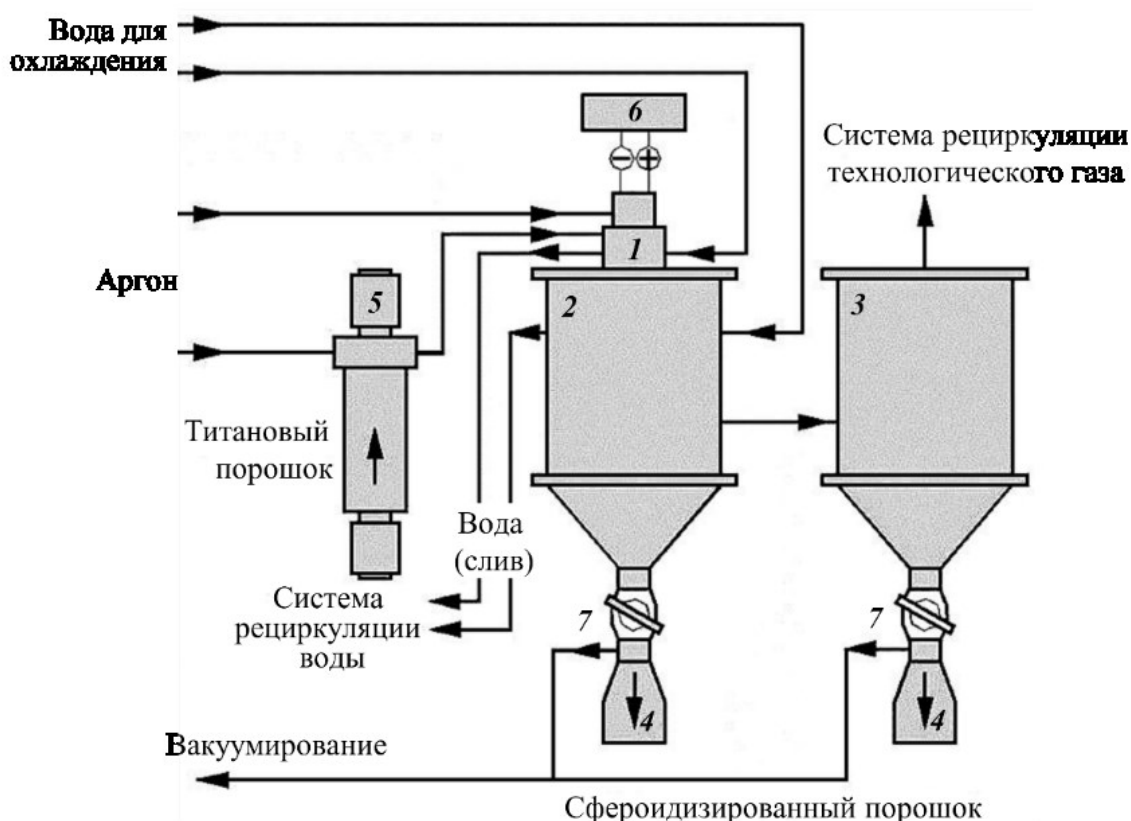


Рисунок 14 – Схема установки плазменной сфероидизации порошковых материалов ИМЕТ РАН: 1 – электродуговой плазмотрон; 2 – камера плазменной обработки порошков; 3 – аппарат фильтрации; 4 – сборник целевого продукта; 5 – поршневой дозатор дисперсного сырья; 6 – источник питания плазмотрона; 7 –запорный кран выгрузки целевого продукта

Процесс плазменной сфероидизации порошкового материала осуществляется путем нагрева и расплавления частиц прекурсора, подаваемых в плазменный поток транспортирующим газом. При охлаждении высокотемпературного газодисперсного потока в объеме реактора с водоохлаждаемыми стенками происходит кристаллизация металлических микрокапель в виде частиц сферической формы. Получаемый сфероидизированный микропорошок осаждается на стенках реактора [160].

Для получения порошков Ta_4HfC_5 сферической формы использовали комбинацию методов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и плазменной сфероидизации. Сначала синтез Ta_4HfC_5 проводили методом СВС в сосуде постоянного давления в среде аргона. Полученный продукт измельчали до фракции 10–100 мкм и подвергали плазменной сфероидизации на установке плазменной сфероидизации порошковых материалов ИМЕТ РАН. Основные параметры процесса плазменной сфероидизации порошка Ta_4HfC_5 фракции 10–100 мкм: мощность электродугового плазмотрона 26,4 кВт; расход плазмообразующего газа аргона 2 м³/ч; энтальпия потока плазмы 4,7 (кВт·ч)/м³; расход транспортирующего газа аргона 0,5 м³/ч; расход прекурсора 1 кг/ч.

2.10 Методика растровой электронной микроскопии

Анализ микроструктуры синтезированных карбидов проводили с помощью автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) сверхвысокого разрешения Carl Zeiss Ultraplus, Германия (Рисунок 15).



Рисунок 15 – Сканирующий электронный микроскоп Carl Zeiss UltraPlus

Принцип работы сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) основан на взаимодействии сфокусированного пучка электронов с поверхностью исследуемого образца [161].

Структуру синтезированных образцов исследовали путем съемки в характеристическом излучении при увеличении до 200000. Формирование изображения получалось при ускоряющем напряжении электронного пучка 20 кВ и величине тока $10 \div 12$ А.

2.11 Методика рентгенофазового анализа

Рентгенография – это широко распространенный метод исследования кристаллических объектов. С помощью метода порошковой рентгеновской дифрактометрии определяли кристаллическую структуру и фазовый состав полученных карбидных керамик [162].

Съемку рентгеновских спектров исследуемых карбидов выполняли на дифрактометре ДРОН-3 с использованием $\text{CuK}\alpha$ излучения с шагом сканирования $0,02^\circ$ и время экспозиции 4 с на каждом шаге. Дифрактометр имеет геометрическую фокусировку по Брэггу-Брентано [163].

2.12 Методика измерения микротвердости

Измерение микротвердости проводили на микротвердомере «ПМТ-3» (Рисунок 16) по методу Виккерса (HV) в соответствии с ГОСТ 9450-76 [164]. В поверхность образца вдавливали алмазную четырёхгранную пирамиду с углом при вершине 136° . Отпечаток при этом получается в виде квадрата. Диагональ отпечатка измеряют после снятия нагрузки. Затем измеряли обе диагонали отпечатка, оставшиеся на поверхности образца, и брали среднее значение. Значение твёрдости HV вычисляли по формуле 2.3. Микротвердость измерялась у всех ультратугоплавких карбидных керамик.



Рисунок 16 – Микротвердомер «ПМТ-3»

При испытании применяли четырехгранные пирамиды с квадратным основанием и углом при вершине 136° , микротвердость рассчитывали по формулам:

$$HV = 1,854 \frac{F}{d^2}; \quad (7)$$

где: F - сила в ньютонах, d – среднее значение диагонали отпечатка (мм).
Использованная в исследованиях величина нагрузки на индентор составляла 100 г.

2.13 Методика определения плотности

В данных исследованиях измерение плотности образцов проводилось гидростатическим взвешиванием по ГОСТ 20018-74 [165]. Взвешивание испытуемого образца проводят сначала на воздухе, затем в жидкости для определения его плотности с помощью расчетов. В качестве жидкости для взвешивания была использована дистиллированная вода. Образец помещался в воду таким образом, чтобы он был полностью покрыт водой. При этом глубина погружения составила не менее 1 см от верха образца. На образце не должны присутствовать пузырьки воздуха. Плотность образца ρ (кг/м³) – масса, отнесенная к единице объема вещества, рассчитанная по формуле (8):

$$\rho = \frac{m_1 \times \rho_{\text{в}}}{m_1 - m_2} \quad (8)$$

где, $\rho_{\text{в}}$ – плотность воды, г/см³; m_1 – масса образца, взвешенного в воздухе, г; m_2 – масса образца, взвешенного в воде, г.

ГЛАВА 3. СИНТЕЗ УЛЬТРАТУГОПЛАВКИХ КАРБИДНЫХ КЕРАМИК НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Ta-Hf-C МЕТОДОМ ЭТВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

3.1 Механическая активация смеси (Ta+Hf+C)

В работах [166, 167] проведено исследование влияния времени механической активации на характеристики реакционных смесей. Смесей порошков тантала и гафния подвергали механической активации (МА) для уменьшения размера частиц, так как большой размер частиц исходных порошков титана и циркония затрудняет синтез карбидных керамик Ta_4HfC_5 . Механическую активацию порошков металлов осуществляли в две стадии, описанных в главе 2.3. На рисунке 17 представлены дифрактограммы смесей (4Ta+Hf), полученных на первой стадии предварительной МА в сравнении со смесью, полученной при смешивании в фарфоровой ступке в течение 10 минут. На дифрактограмме неактивированной смеси наблюдаются рефлексы Ta и Hf.

На дифрактограммах смесей, полученных после 5 и 20 минут МА рефлексы гафния отсутствуют, а интенсивность рефлексов Ta существенно снижается, а их ширина увеличивается (Рисунок 17). Таким образом, в кристаллической форме в смеси присутствуют фазы Ta, а Hf переходит в аморфное состояние.

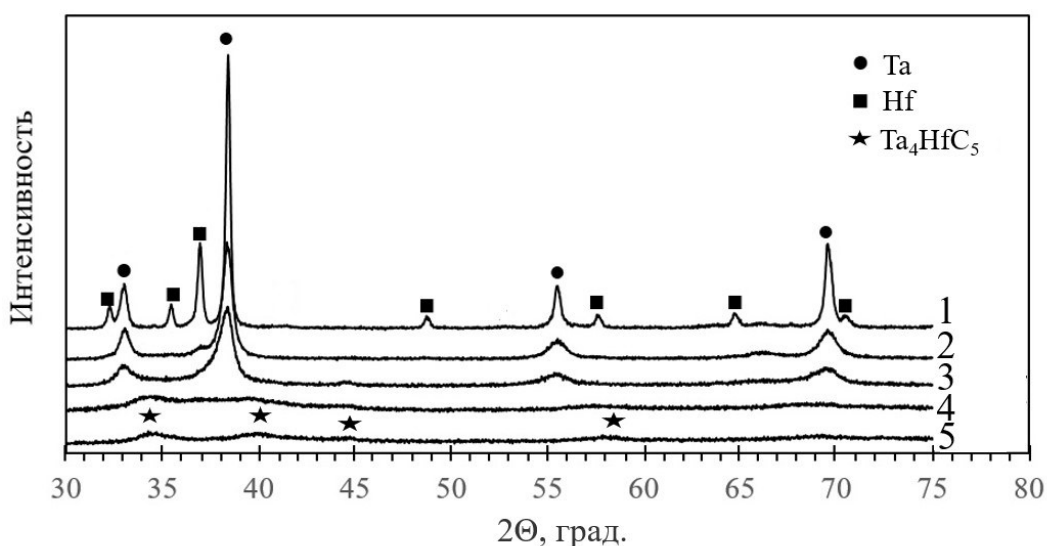


Рисунок 17 – Дифрактограммы смесей (4Ta+Hf), 1- полученных без механической активации, 2- при механической активации в течение 5 минут, 3- 20 минут, 4 - 40 минут и 5 - 60 минут

Уширение рефлексов Ta указывает на дефектность его кристаллической структуры и уменьшение размера областей когерентного рассеяния. Изменение структурного состояния и фазового состава смеси металлов происходит в результате деформационного воздействия при высокоэнергетической обработке.

При МА более 40 минут происходит полная аморфизация кристаллической структуры исходных металлов. Рефлексы Ta и Hf исчезли.

Вместе с тем, на дифрактограмме смеси (4Ta+Hf) после 60 минут МА в области углов $2\theta \approx 34.5$, 40 и 58° наблюдаются размытые рефлексы, интенсивность которых близка к интенсивности карбидной фазы Ta_4HfC_5 . Это указывает на формирование кристаллических зародышей карбидной фазы. Необходимо отметить, что на первом этапе МА смеси (4Ta+Hf) проводили без добавления сажи.

Образование карбидной фазы на этой стадии связано с разложением гексана в процессе МА. Гексан – органическое соединение, относящееся к классу алканов. Его химическая формула – C_6H_{14} . В условиях механической

активации (МА) гексан разлагается на углерод и водород [168, 169]. Общий процесс разложения можно описать следующим образом:



Значительная погрешность определения углового положения рефлексов прекурсора не позволяет определить параметры элементарных ячеек карбида и оценить соотношение Ta/Hf по правилу Вегарда.

Образование карбида при МА смеси в гексане подтверждается данными химического анализа (Рисунок 18). Показано, что МА в течение 60 минут содержание связанного углерода $\text{C}_{\text{св}}$ достигает 1,6 % масс., что соответствует 25 % превращению металлов в карбидную фазу. Таким образом, можно заключить, что в результате 60 минут МА смеси (4Ta+Hf) в гексане формируется прекурсор, содержащий аморфную металлическую фазу и кристаллиты карбидной фазы.

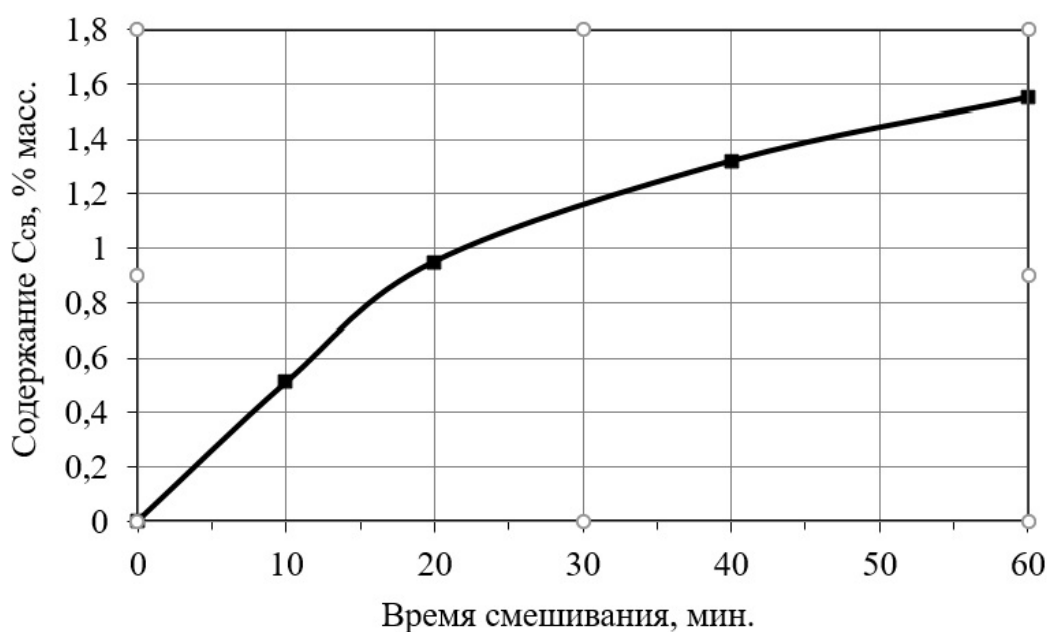


Рисунок 18 – Зависимость содержания связанного углерода в смеси (Ta+Hf) от времени МА

3.2 Параметры электротеплового взрыва при синтезе карбидной керамики Ta_4HfC_5

Методом ЭТВ под давлением синтезировали карбидную керамику Ta_4HfC_5 [170, 171]. В экспериментах регистрировали температуру в центре образца и силу электрического тока при ЭТВ с использованием реакционной смеси ($Ta+Hf+C$). На рисунках 19–21 представлены зависимости температуры синтеза и силы электрического тока от времени МА. Видно, что при использовании не активированной реакционной смеси, приготовленной в фарфоровой ступке в течение 5 минут, максимальная температура ЭТВ достигает 3300 К (Рисунок 19). При использовании активированных реакционных смесей, приготовленных в шаровой мельнице в течение 20 и 60 минут (Рисунок 20 и 21), максимальная температура ЭТВ составляет 2400 К и 2000 К, соответственно

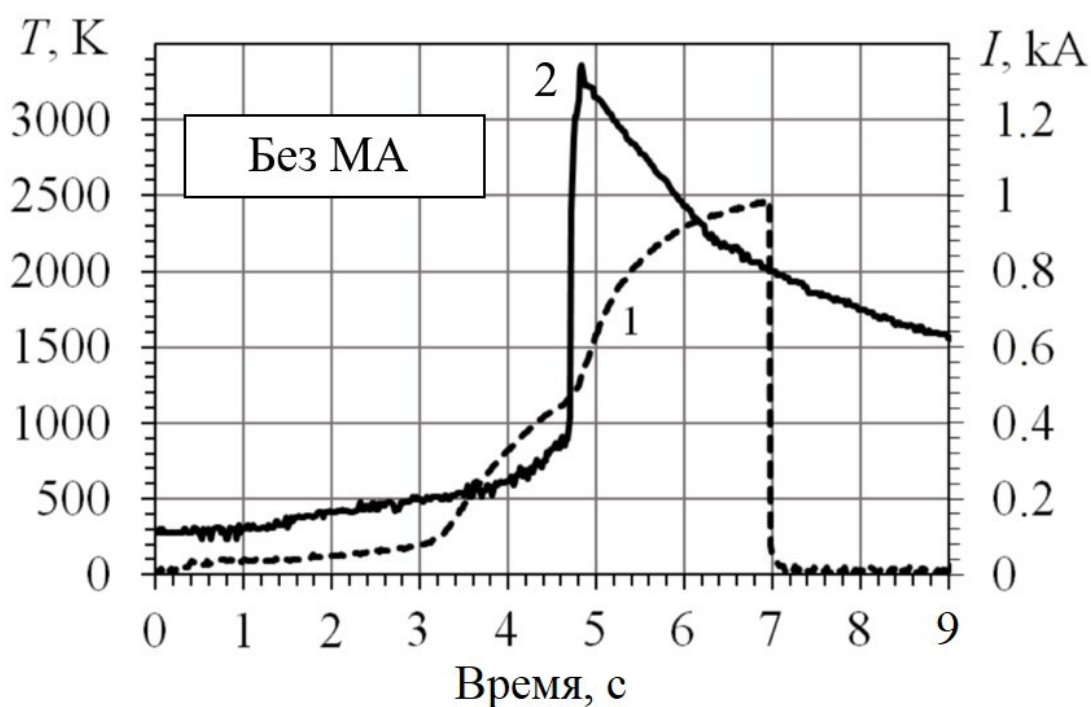


Рисунок 19 – Изменение температуры в центре образца (1) и электрического тока (2) в процессе ЭТВ смеси Ta–Hf–C, приготовленной в фарфоровой ступке в течение 5 мин

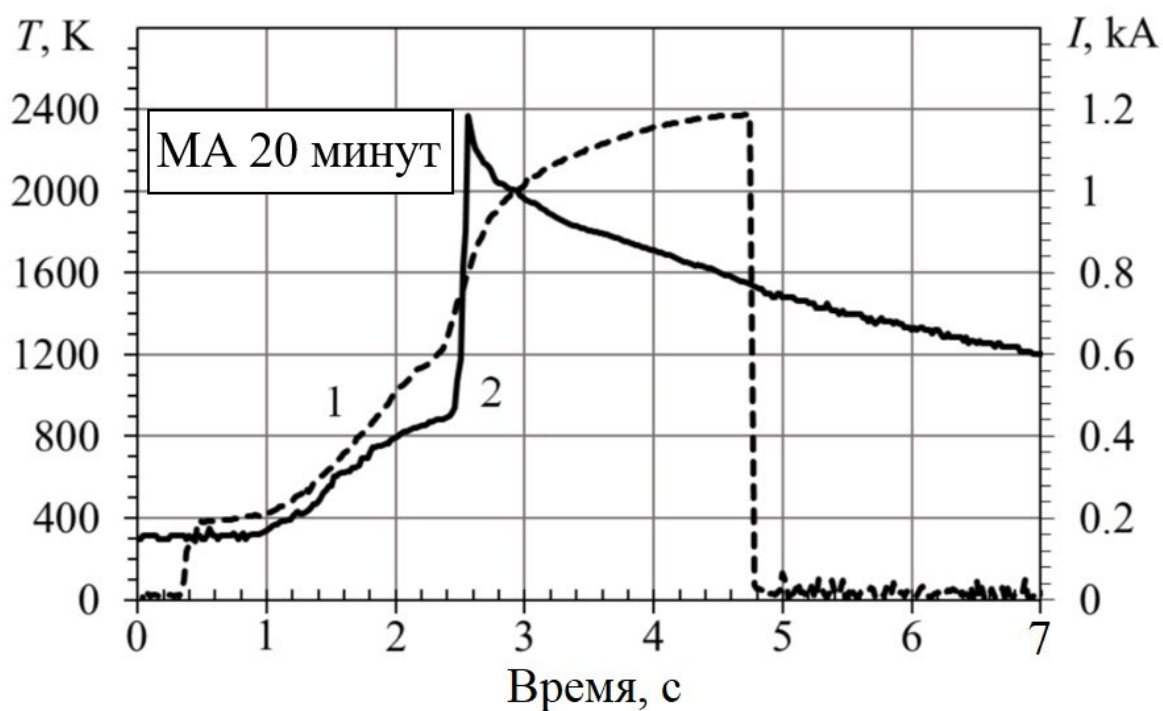


Рисунок 20 – Изменение температуры в центре образца (1) и электрического тока (2) в процессе ЭТВ смеси Ta–Hf–C, МА в шаровой мельнице в течение 20 мин

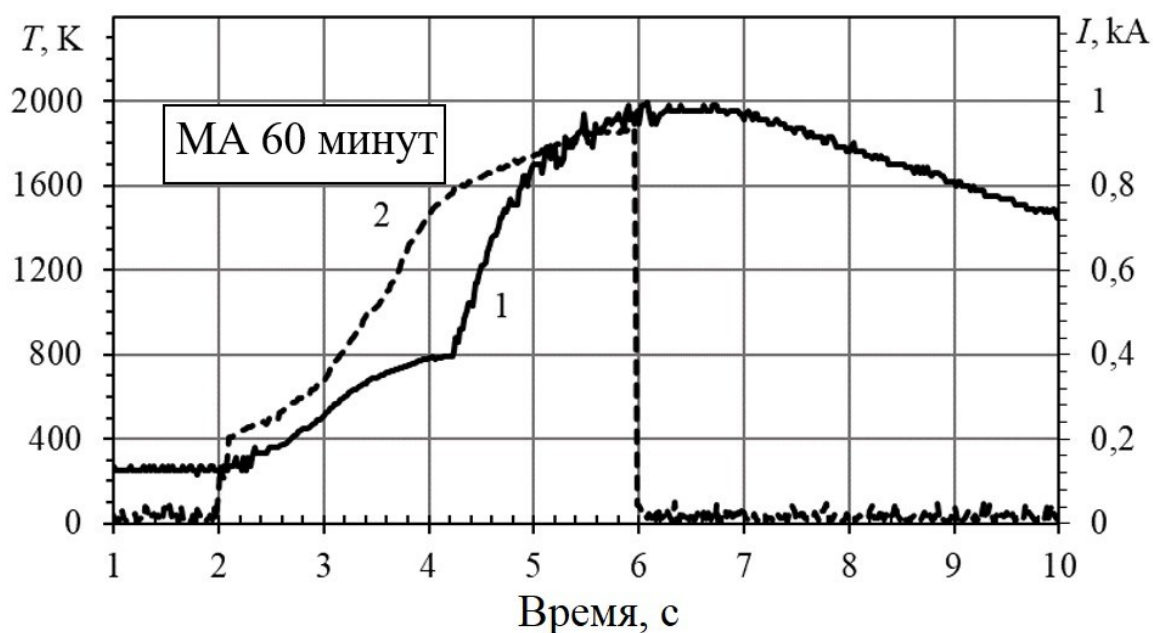


Рисунок 21 – Изменение температуры в центре образца (1) и электрического тока (2) в процессе ЭТВ смеси Ta–Hf–C, активированной в шаровой мельнице в течение 60 мин

Эксперименты показали, что с увеличением времени активации время нагрева образца 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 [167]. В процессе активированного смешивания оксидные слои разрушаются. На поверхности чистых металлов образуются электрические контакты, уменьшающие электрическое сопротивление исходного образца. При пропускании электрического тока происходит дальнейшее разрушение оксидных слоев и уменьшение электрического сопротивления. Это обеспечивает увеличение силы электрического тока на стадии предвзрывного нагрева, что увеличивает скорость нагрева исследуемого образца. Отметим, что резкое увеличение температуры образца на стадии теплового взрыва сопровождается быстрым ростом силы электрического тока, что обусловлено увеличением плотности образца под давлением.

3.3 Фазовый состав и микроструктура синтезированной карбидной керамики Ta_4HfC_5

Воспламенение МА смеси ($4\text{Ta}+\text{Hf}+5\text{C}$) осуществляли прямым пропусканием электрического тока через реакционный образец. Процесс синтеза включает стадии предвзрывного нагрева образца и теплового взрыва. 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 миллисекунд. Адиабатическая температура горения смеси ($4\text{Ta}+\text{Hf}+\text{C}$), рассчитанная по программе «THERMO», составляет около 3000 °C.

Относительная плотность синтезированной карбидной керамики составила 90%, что несколько меньше, чем у карбидных керамик Ta_4HfC_5 , полученной горячим изостатическим прессованием [15] и искровым плазменным спеканием [96].

Микротвердость синтезированной карбидной керамики Ta_4HfC_5 составляет $\approx 14,5$ ГПа, что является следствием высокой остаточной пористости (≈ 10 %) карбида. Это обусловлено быстрым остыванием синтезированного образца под давлением. Отметим, что время консолидации, при ЭТВ составляет несколько секунд. По сравнению с методами ГИП и ИПС это является существенным преимуществом. Для уменьшения остаточной пористости образцов необходимо уменьшить теплоотвод, что приведет к увеличению времени нахождения материала в пластичном состоянии и позволит увеличить время консолидации.

РФА образцов консолидированной карбидной керамики Ta_4HfC_5 после ЭТВ показывает, что предварительная МА смеси металлов Ta+Hf в гексане обеспечивает формирование однофазного материала.

На дифрактограммах карбидных керамик (Рисунок 22), полученных из механически активированных смесей, присутствуют рефлексы карбидной фазы, кристаллическая структура которой относится к кубической сингонии (пространственная группа $Fm\bar{3}m$).

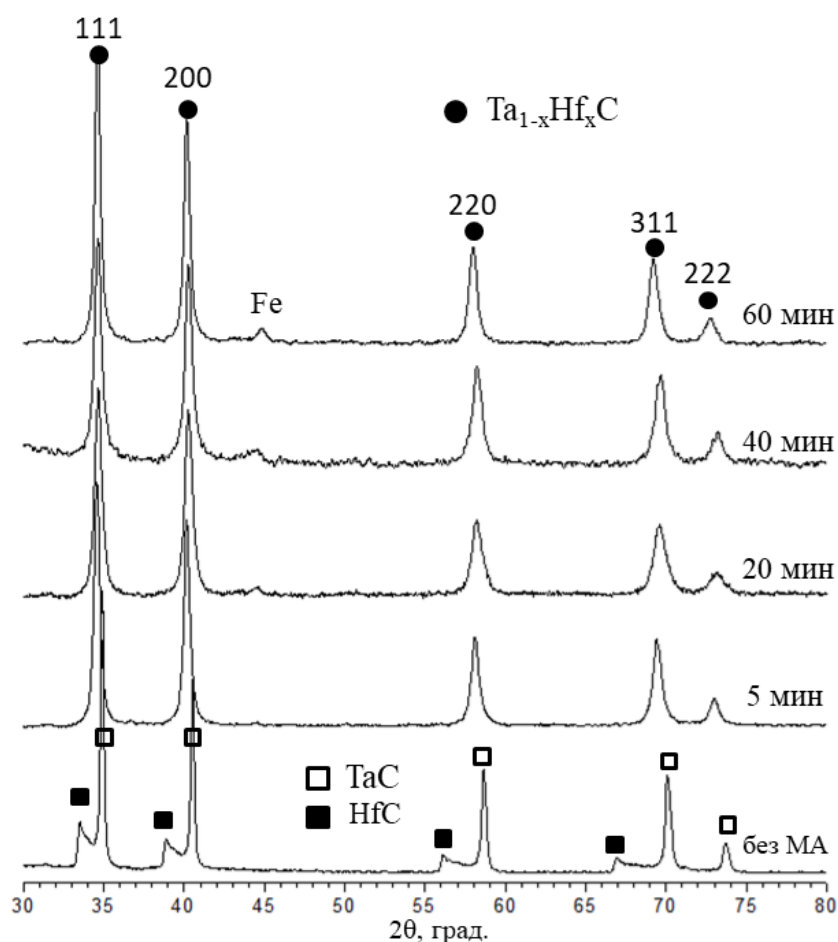


Рисунок 22 – Дифрактограммы карбидных керамик, синтезированных при ЭТВ смесей (4Ta+Hf+5C) с различной длительностью МА

Дифракционные рефлексы карбида существенно уширены. Это связано с малым размером областей когерентного рассеяния и деформацией кристаллической структуры $Ta_{1-x}Hf_xC$.

С увеличением длительности МА от 5 до 60 минут на дифрактограммах отмечается рефлекс 110 α -Fe, появление которого связано с намолом железа в процессе МА.

Дифрактограмма карбидной керамики, синтезированной из смеси после ручного смешивания, принципиально отличается от дифрактограмм карбидных керамик, полученных из предварительно механически активированных смесей (Рисунок 22). В первом случае синтезированная карбидная керамика не является однофазной. Он содержит фазы параметры, которых близки к параметрам элементарной ячейки монокарбидов TaC и HfC

(таблица 11). Кроме того, наличие размытых рефлексов в угловых интервалах между узкими рефлексами TaC и HfC, свидетельствует о частичном формировании карбидных керамик $Ta_{1-x}Hf_xC$.

Параметры элементарной ячейки однофазной карбидной керамики в зависимости от времени МА и литературные данные представлены в таблице 11.

Таблица 11 – Параметры элементарной ячейки карбидных керамик $Ta_{1-x}Hf_xC$.

Фаза	Время МА, мин	Параметры ячейки, Å	Ссылка
TaC	0	4,450*	настоящая работа
HfC		4,632*	
$Ta_{1-x}Hf_xC$	5	4,489	
	20	4,480	
	40	4,479	
	60	4,495	
TaC		4,454	PDF2 #35-0801
$Ta_{0.8}Hf_{0.2}C$		4,486	[96]
		4,473	[14]
		4,487	[172]
		4,468	[173]
		4,485	[174]
		4,490	[175]
$Ta_{0.5}Hf_{0.5}C$		4,543	PDF2 #65-8216
HfC		4,637	PDF2 #39-1491

*Параметры элементарных ячеек фаз, близких по составу к монокарбидам TaC и HfC.

Полученные значения параметров ячеек близки к известным параметрам карбидной керамики $Ta_{0.8}Hf_{0.2}C$ [176, 177]. Размер элементарной ячейки в ряду твердых растворов TaC - HfC изменяется линейно, т.е. подчиняется правилу Вегарда [178] (Рисунок 23).

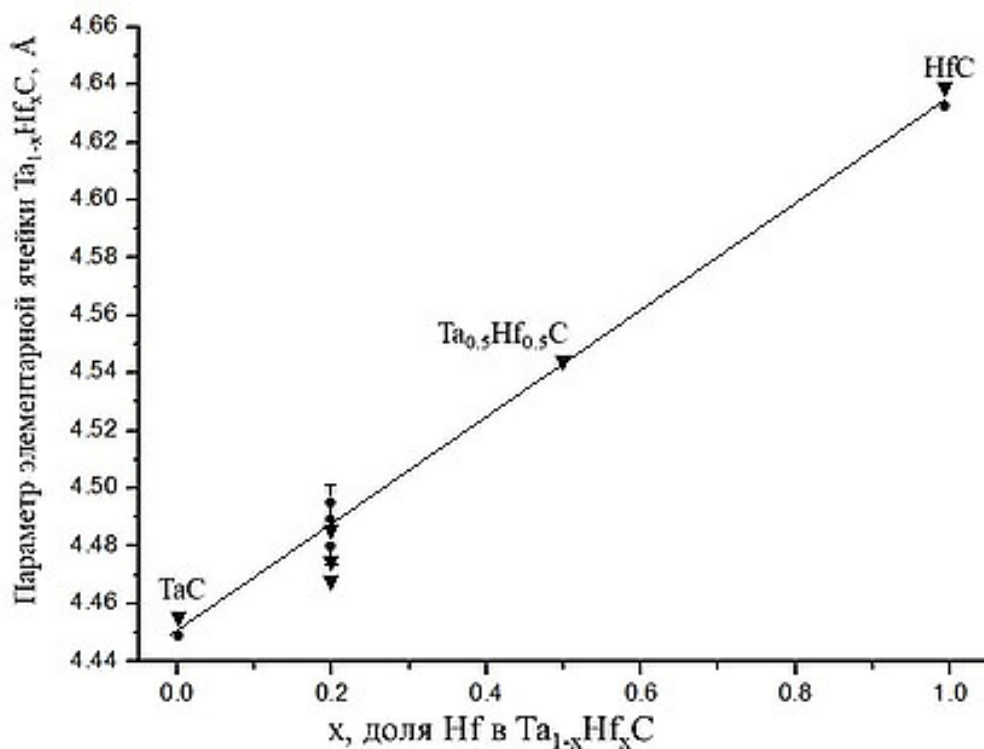


Рисунок 23 – Влияние стехиометрии карбидных керамик $Ta_{1-x}Hf_xC$ на параметр его элементарной ячейки: ● - экспериментальные, ▼ - литературные данные [93–96]

На основе полученных данных можно заключить, что в процессе ЭТВ предварительно механически активированных порошковых смесей металлов с углеродом синтезирована однофазная карбидная керамика тантала и гафния, состав которой соответствует формуле Ta_4HfC_5 .

На рисунке 24 представлена микроструктура карбидной керамики, полученной при ЭТВ из реакционной смеси, подвергнутой МА в течение 64 минут. Видно, что размер частиц карбида составляет менее 500 нм, причем они имеют характерную для кубической кристаллической структуры огранку.

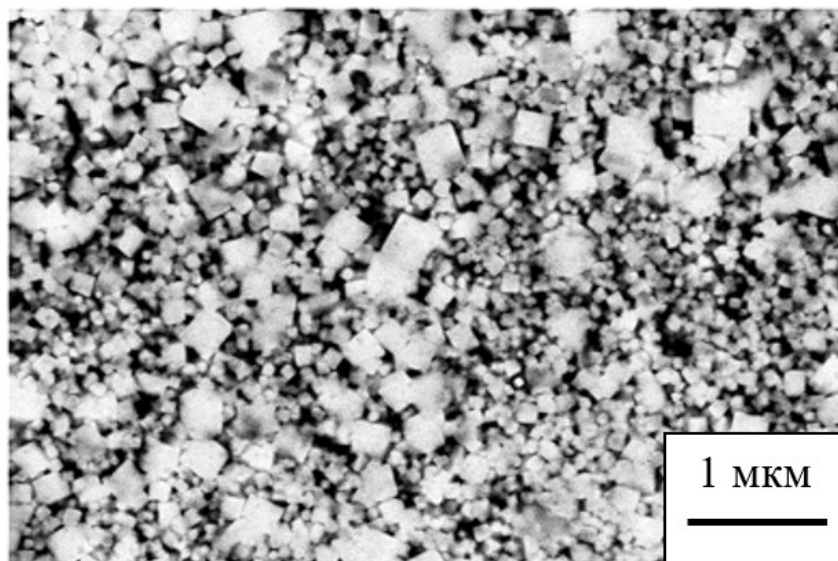


Рисунок 24 – Микроструктура карбидной керамики Ta_4HfC_5

3.4 Исследование термической стойкости порошка Ta_4HfC_5 в потоке плазмы

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 25 представлена дифрактограмма порошка Ta_4HfC_5 после плазменной обработки. Видно, что образовалась новая фаза – $\text{Ta}_{0.93}\text{Hf}_{0.07}\text{C}$. 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.

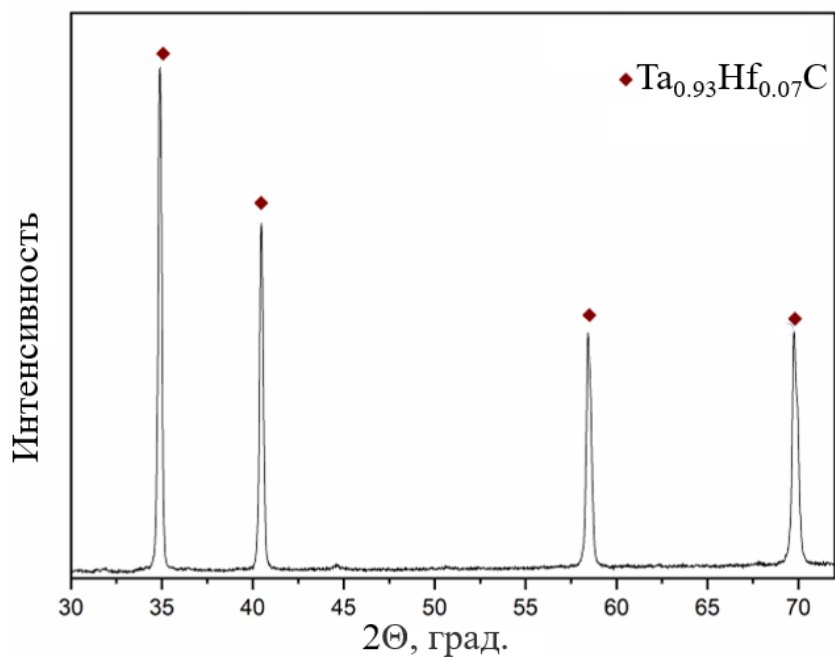


Рисунок 25 – Дифрактограмма порошка Ta_4HfC_5 , обработанного в потоке высокотемпературной аргоновой плазмы

На рисунке 26 представлена фотография частиц, сформировавшихся на стенках плазменного реактора. Видно, что в процессе высокотемпературной обработки в потоке аргоновой плазмы сформировались частицы сферической формы диаметром 15–25 мкм.

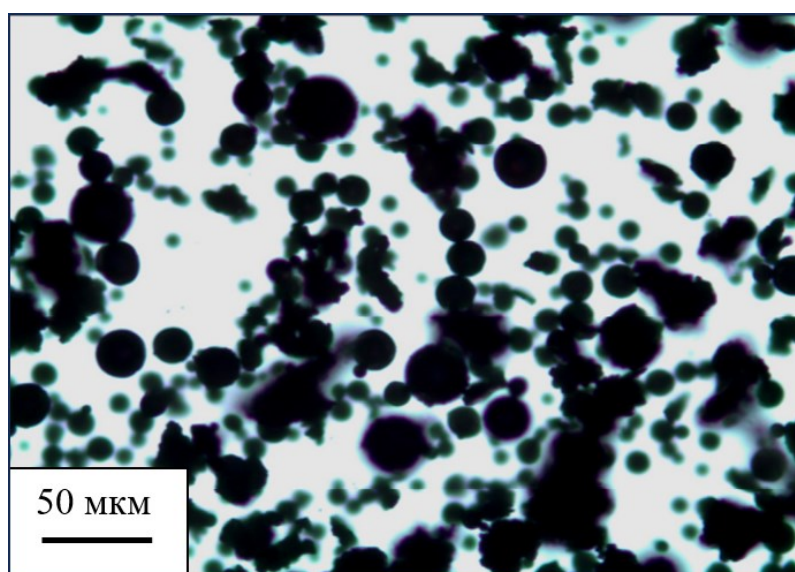


Рисунок 26 – Микрофотография порошка Ta_4HfC_5 , обработанного в потоке высокотемпературной аргоновой плазмы

Характеристики порошка, после обработки в потоке высокотемпературной аргоновой плазмы представлены в таблице 12.

Таблица 12 – Характеристики порошка, обработанного в потоке аргоновой плазмы

Образец	Фаза	Параметры ячейки, А	Содержание фаз, % масс.	χ^2	R _{wp}
Ta₄HfC₅ Стенки реактора (конденсат)	Ta _{0.92} Hf _{0.08} C	4,468	39,80	2,10	2,90
	TaC	4,454	37,80		
	Ta ₂ C	3,105	19,07		
	Ta _{0.51} Hf _{0.49} C	4,543	1,76		
	HfC	3,273	1,60		
Ta₄HfC₅ Дно реактора	Ta _{0.93} Hf _{0.07} C	4,467	98,50	1,46	2,61
	Ta _{0.89} Hf _{0.11} C	4,474	1,50		
Ta₄HfC₅ Стенки реактора (после удаления «нано-фракции»)	Ta _{0.94} Hf _{0.06} C	4,464	98,50	2,43	3,79
	Ta _{0.90} Hf _{0.10} C	4,471	1,50		
Ta₄HfC₅ Стенки реактора («нано-фракция»)	Ta _{0.91} Hf _{0.09} C	4,469	59,80	2,10	2,83
	TaC	4,452	28,40		
	Ta ₂ C	3,104	6,74		
	Ta _{0.52} Hf _{0.48} C	4,542	3,9		
	HfC	3,276	1,12		

3.5 Выводы по главе

Таким образом, впервые методом электротеплового взрыва под давлением из порошковой смеси (4Ta+Hf+5C) получена плотная ультратугоплавкая карбидная керамика Ta₄HfC₅ с субмикронной структурой. Для синтеза карбидных керамик использовали смесь металлов Ta и Hf после предварительной МА в планетарной мельнице. Показано, что время МА смеси порошков (4Ta+Hf) существенно влияет на структуру прекурсора. МА приводит к изменению структурного состояния и фазового состава смеси

металлов в результате деформационного воздействия. При МА в гексане в течение 40–60 минут наблюдается аморфизация металлов и зарождение кристаллитов карбидной фазы с кубической структурой. Формирование карбида связано с взаимодействием Ta и Hf с углеродом, образующимся в результате разложения гексана. При ЭТВ реакционной смеси, содержащей прекурсор и необходимое количество сажи, сформировалась однофазная карбидная керамика. Параметр элементарной ячейки карбида в зависимости от времени МА металлов составил 4,4796(9)–4,4951(8)Å и соответствует параметру ячейки карбида Ta_4HfC_5 . Синтезированная карбидная керамика характеризуется субмикронной структурой, твердость по Виккерсу составляет 14,5 ГПа при пористости 10 %.

Проведены испытания термической стойкости порошка Ta_4HfC_5 . Установлено, что в ходе термической обработки в потоке плазмы часть гафния испаряется, в результате чего конечным фазовым составом является $Ta_{0,9}Hf_{0,1}C$. Таким образом, фаза $Ta_{0,9}Hf_{0,1}C$ обладает большей термостойкостью по сравнению с фазой Ta_4HfC_5 .

Исследовано влияние дисперсности порошка Ta_4HfC_5 на получение частиц сферической формы. Показано, что оптимальным размером для образования сферической формы частиц является интервал от 20 мкм до 50 мкм. Если размер частиц менее 20 мкм, они испаряются и конденсируются в виде однофазных соединений. Если размер частиц более 50 мкм, они не успевают оплавиться и сформировать частицы сферической формы.

ГЛАВА 4. СИНТЕЗ КАРБИДНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Ti-Zr-C МЕТОДОМ ЭТВ

4.1 Механическая активация порошковой смеси Ti+Zr

В экспериментах по синтезу карбидной керамики на основе системы Ti–Zr–C, результаты которых представлены в работах [179, 180], проводили предварительную механическую активацию реакционных смесей (Ti+Zr) в гексане. На рисунке 27 представлены зависимости распределения частиц по размерам в смесях (Ti+Zr). Видно, что в процессе МА распределение частиц по размерам значительно изменяется. В течение 20, 40 и 90 минут средний размер частиц (максимальный на кривой дифференциального распределения) составляет 30 мкм, 18 мкм и 3,4 мкм. Массовая доля частиц среднего размера варьируется от 7,5 до 10,5 %.

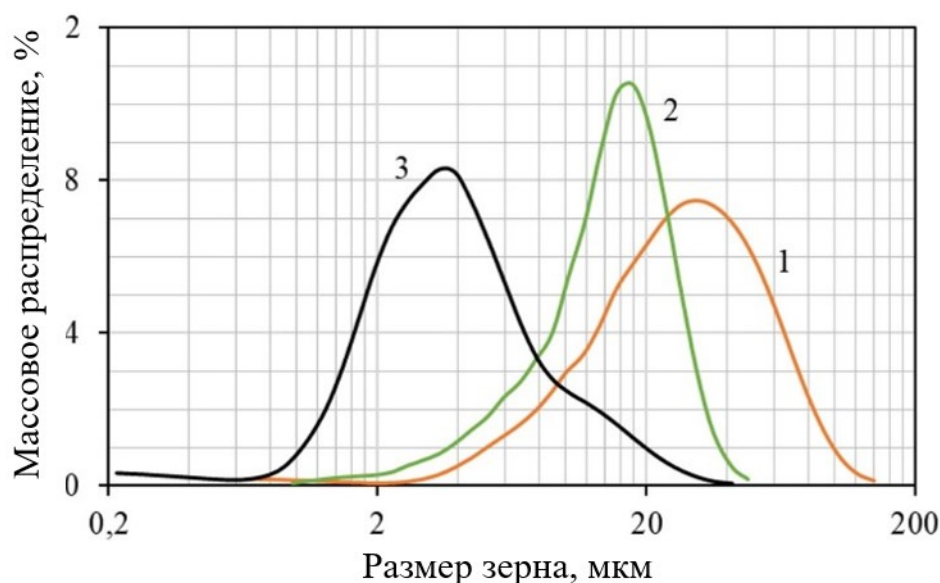


Рисунок 27 – Дифференциальное распределение частиц по размерам в смеси (Ti+Zr), МА в течение 20 (1), 40 (2) и 90 (3) мин

Рентгенограммы смесей (Ti + Zr) представлены на рисунке 28. Видно, что в процессе МА интенсивность рефлексов Ti и Zr уменьшается в течение 5-20 минут. При увеличении продолжительности смешивания МА до 40 минут на рентгенограммах отсутствуют отражения Ti и Zr, что указывает

на их полную аморфизацию. Уменьшение интенсивности дифракционных отражений связано с увеличением плотности дислокаций в кристаллической решетке, уменьшением размера частиц и увеличением области когерентного рассеяния рентгеновских лучей. Пики низкой интенсивности, соответствующие карбидной керамики $Ti_{1-x}Zr_xC$, появлялись на рентгенограммах механически активированных смесей, в течение 90 минут.

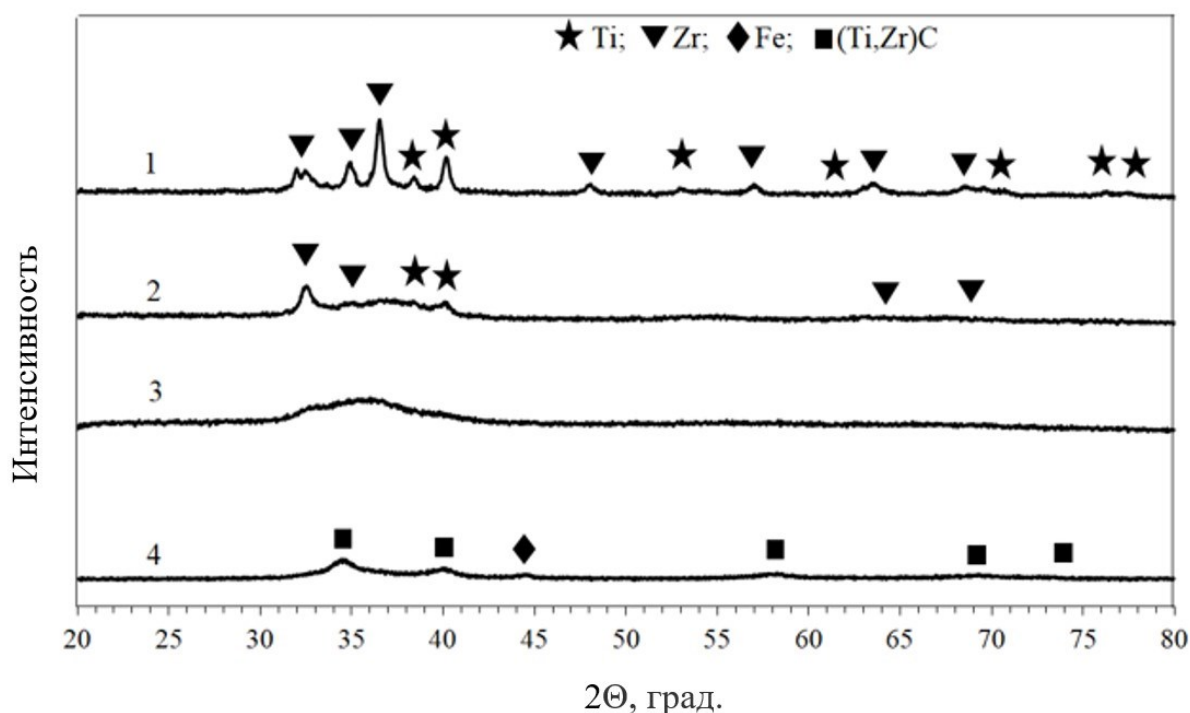


Рисунок 28 – Рентгенограммы смесей (Ti+Zr), МА при 5 (1), 20 (2), 40 (3) и 90 (4) мин

В таблице 13 представлены результаты химического анализа смеси порошков (Ti+Zr), подвергнутых МА. Было обнаружено, что увеличение продолжительности МА с 20 до 90 минут повысило содержание углерода с 1,2 до 4,26 мас. % и водорода с 0,29 до 0,98 мас. %. При этом содержание кислорода и азота практически не изменилось.

Таблица 13 – Влияние МА на содержание углерода (C), водорода (H), кислорода (O) и азота (N) в смеси (Ti+Zr)

Смесь	t _{МА} , мин	C, масс. %	H, масс. %	O, масс. %	N, масс. %
«1»	20	1,2	0,29	1,94	0,19
«2»	40	3,2	0,71	2,55	0,20
«3»	90	4,26	0,98	2,45	0,20

4.2 Параметры ЭТВ смеси (Ti+Zr+C)

Механически активированные реакционные смеси использовали для синтеза ультратуголавких карбидных керамик методом ЭТВ под давлением с регистрацией температуры синтеза. На рисунке 29 представлена типичная термограмма ЭТВ смеси (Ti+Zr+C) при давлении 100 МПа. Процесс синтеза включает стадии предварительного нагрева, тепловой взрыв и охлаждения. Время нагрева на начальном этапе составляет 2,5 – 4,5 секунды. При температуре воспламенения мощность химического тепловыделения превышает скорость отвода тепла, что приводит к нарушению теплового равновесия. На стадии теплового взрыва происходит резкое (неконтролируемое) повышение температуры. На этой стадии экзотермическое взаимодействие реагентов занимает десятки миллисекунд. После экзотермической реакции нагрев прекращался, и конечный продукт охлаждали до комнатной температуры. Стадия теплового взрыва начинается при температуре воспламенения и заканчивается при максимальной температуре синтеза.



Рисунок 29 – Типичная термограмма механически активированной в течение 5 минут смеси (Ti+Zr+C)

МА смесей (Ti+Zr+C) оказывает значительное влияние на параметры ЭТВ. Из экспериментальных данных, представленных в таблице 14, видно, что увеличение длительности МА с 20 до 90 минут приводит к повышению температуры воспламенения с 300 до 700 °С и снижению максимальной температуры 2700 до 1300 °С. Полученный результат можно объяснить образованием карбидной фазы (инертного продукта) в процессе МА. Образование карбида на стадии механической активации снижает максимальную температуру ЭТВ.

Таблица 14 – Параметры ЭТВ смесей (Ti+Zr+C)

Смесь	$t_{\text{наг}}$, сек	$T_{\text{воспл}}$, °С	$T_{\text{макс}}$, °С
1	4,5	300	2700
2	3,0	350	2500
3	2,5	700	1300

4.3 Фазовый состав и микроструктура синтезированных карбидных керамик $Ti_{1-x}Zr_xC$

На рисунках 30-32 представлены экспериментальные, теоретические и разностные рентгенограммы, синтезированных карбидных керамик $Ti_{1-x}Zr_xC$. Видно, что продолжительность МА оказывает существенное влияние на фазовый состав карбидных керамик. Рентгенограммы карбидов, синтезированных из смеси, подвергнутой механической активации в течение 20 минут, содержат три набора рефлексов, соответствующих карбидным керамикам с различным соотношением карбидов титана и циркония (Рисунок 30). Рентгенограммы карбидов, синтезированных из смесей МА в течение 40 и 90 минут, имеют существенные различия. В первом случае на рентгенограммах представлен один набор рефлексов, что указывает на образование карбидной керамики $Zr_{0.50}Ti_{0.50}C$ (Рисунок 31). На втором изображении имеются два набора рефлексов, соответствующих карбидным керамикам с обогащенным содержанием карбида титана и карбида циркония (Рисунок 32). Угловые положения дифракционных линий этих фаз находятся между соответствующими фазовыми линиями чистого титана и карбидов циркония. Важно отметить, что на разностных рентгенограммах нет явных пиков (Рисунки 30-32, синяя линия), что указывает на то, что экспериментальные и теоретические рентгенограммы имеют хорошее количественное соответствие.

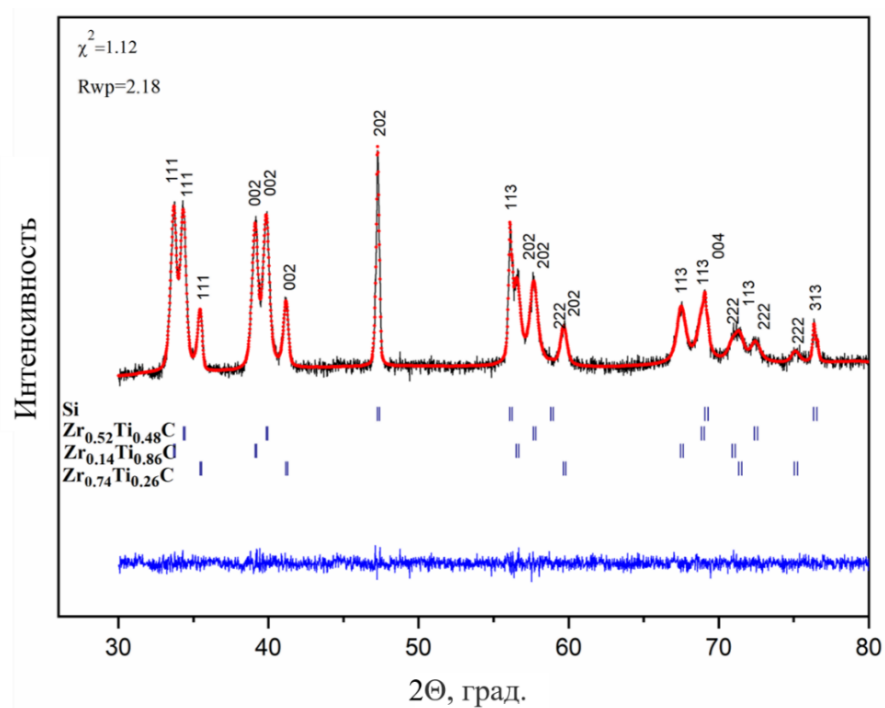


Рисунок 30 – Экспериментальная (черная кривая), теоретическая (красная кривая) и разностная (синяя кривая) рентгенограммы карбидной керамики $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{C}$, синтезированной из смеси, МА в течение 20 минут

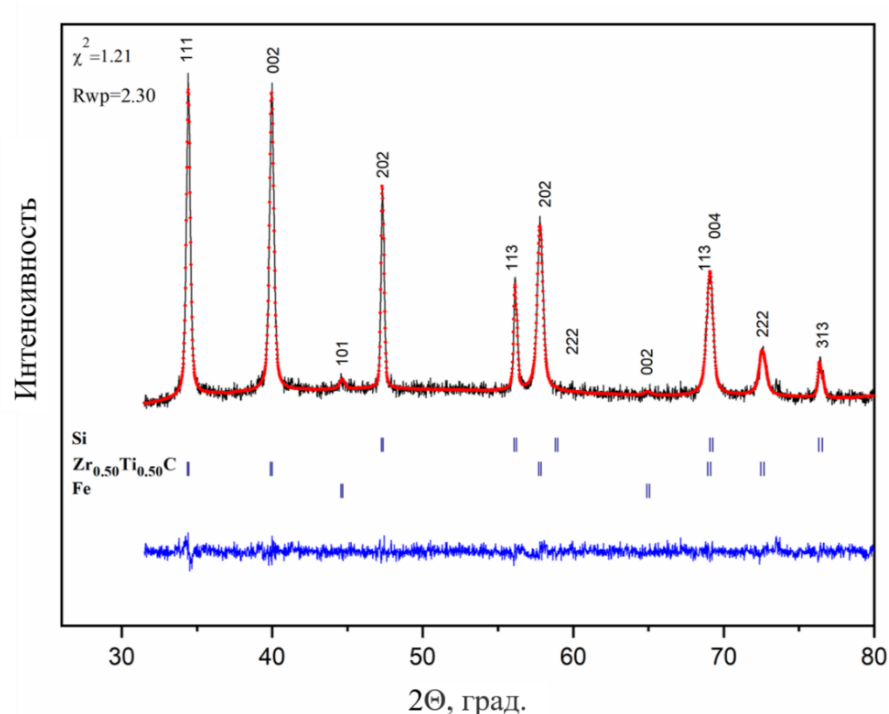


Рисунок 31 – Экспериментальная (черная кривая), теоретическая (красная кривая) и разностная (синяя кривая) рентгенограммы карбидной керамики $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{C}$, синтезированной из смеси, МА в течение 40 минут

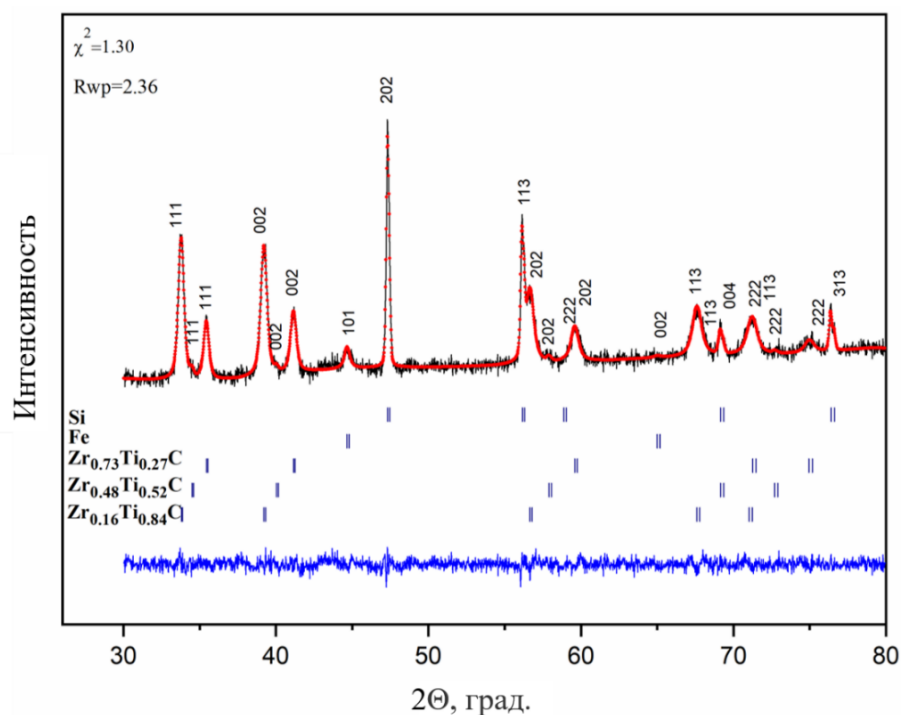


Рисунок 32 – Экспериментальная (черная кривая), теоретическая (красная кривая) и разностная (синяя кривая) рентгенограммы карбидной керамики $Ti_{1-x}Zr_xC$, синтезированной из смеси, МА в течение 60 минут

Рассчитанные параметры элементарных ячеек карбидных керамик представлены в таблице 15.

Таблица 15 – Параметры элементарных ячеек и фазовый состав полученных карбидных керамик

Карбидная керамика	Параметр решетки, Å	Фазовый состав	Содержание фазы, масс. %	R_{wp} , %
«1»	4,374	$Ti_{0.87}Zr_{0.13}C$	19,7	2,16
	4,513	$Zr_{0.51}Ti_{0.49}C$	45,0	
	4,599	$Zr_{0.74}Ti_{0.26}C$	35,3	
«2»	4,511	$Zr_{0.50}Ti_{0.50}C$	100,0	2,32
«3»	4,377	$Ti_{0.86}Zr_{0.14}C$	40,1	1,91
	4,508	$Zr_{0.50}Ti_{0.50}C$	1,5	
	4,596	$Zr_{0.74}Ti_{0.26}C$	58,4	

Известно [178], что по правилу Вегарда размер элементарной ячейки в твердых растворах TiC-ZrC изменяется линейно (Рисунок 33). Используя правило Вегарда и значения рассчитанных параметров ячейки, были определены составы карбидных керамик: $\text{Ti}_{0.84}\text{Zr}_{0.16}\text{C}$, $\text{Zr}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{C}$ и $\text{Zr}_{0.73}\text{Ti}_{0.27}\text{C}$. Взвешенный коэффициент расхождения (R_{wp}) для всех расчетов составляет менее 2,5 %.

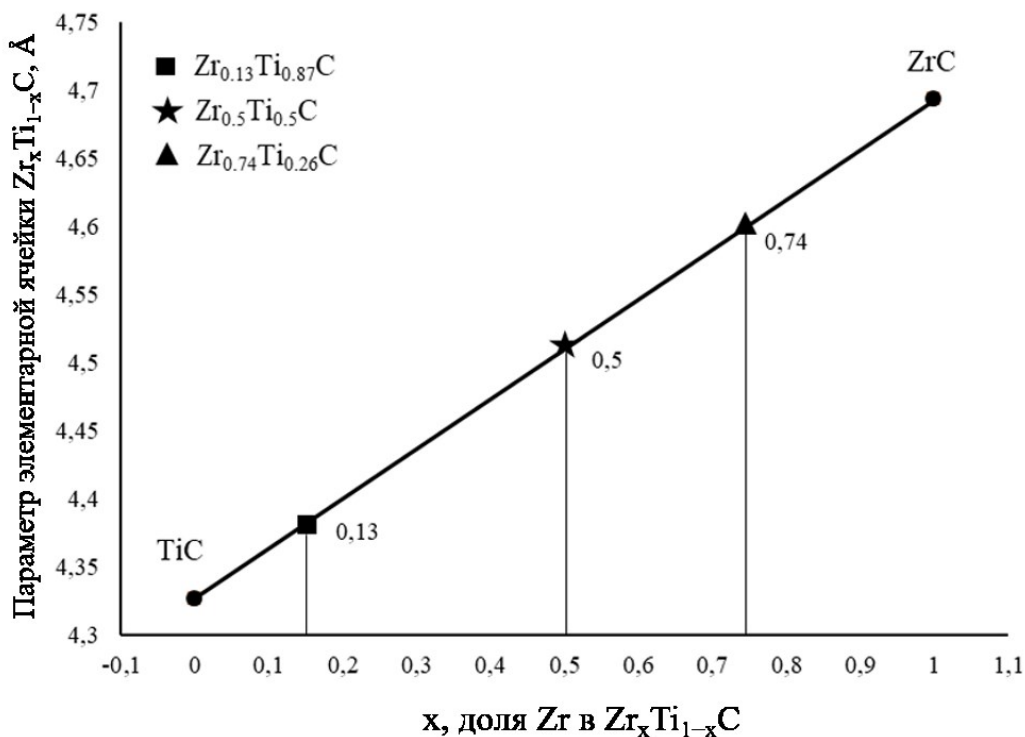


Рисунок 33 – Зависимость параметра элементарной ячейки от состава карбидной керамики $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{C}$

На рисунках 34–36 представлены СЭМ изображения микроструктуры синтезированных карбидных керамик. Видно, что в ходе синтеза карбидной керамики из смеси «1» была синтезирована карбидная керамика, содержащая три фазы: $\text{Ti}_{0.87}\text{Zr}_{0.13}\text{C}$, $\text{Zr}_{0.51}\text{Ti}_{0.49}\text{C}$ и $\text{Zr}_{0.74}\text{Ti}_{0.26}\text{C}$ с размером зерен 2–5 мкм (Рисунок 34). При синтезе карбидной керамики из смеси «2» конечный продукт содержит одну фазу $\text{Zr}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{C}$ с размером зерен 3–5 мкм. Важно отметить, что при использовании смеси «3» образуется карбидная керамика, содержащая две фазы. При этом образуется субмикронная структура. При

времени МА 90 минут, наблюдалось образование мелких пор размером ≈ 1 мкм.

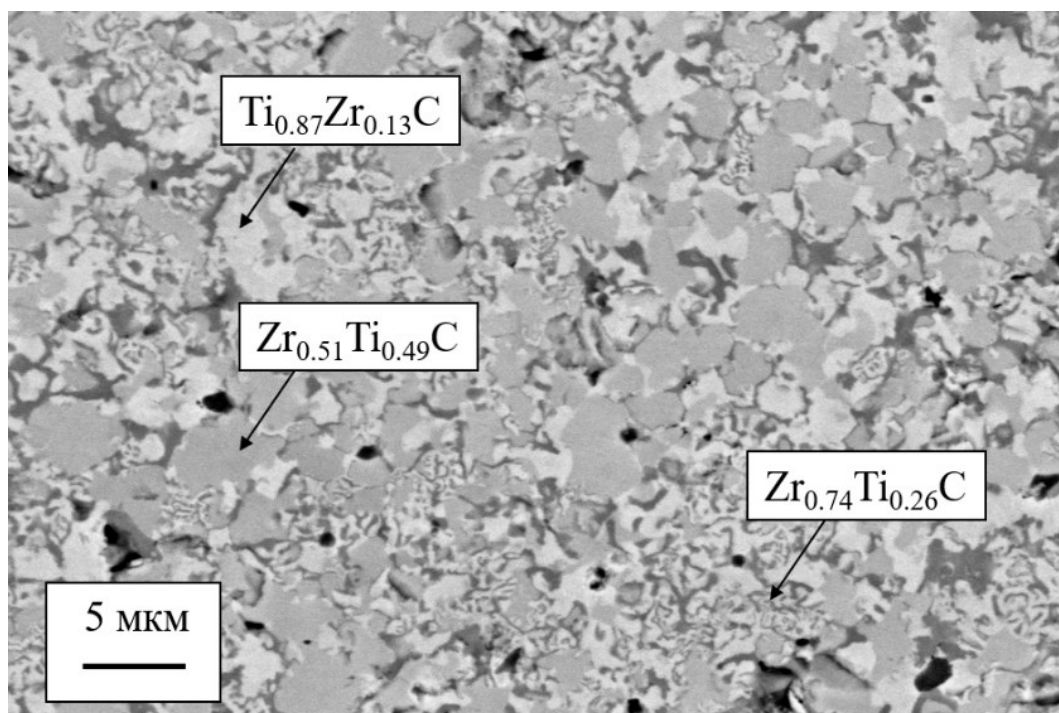


Рисунок 34 – Микроструктура карбидной керамики $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{C}$, синтезированной из смеси «1»

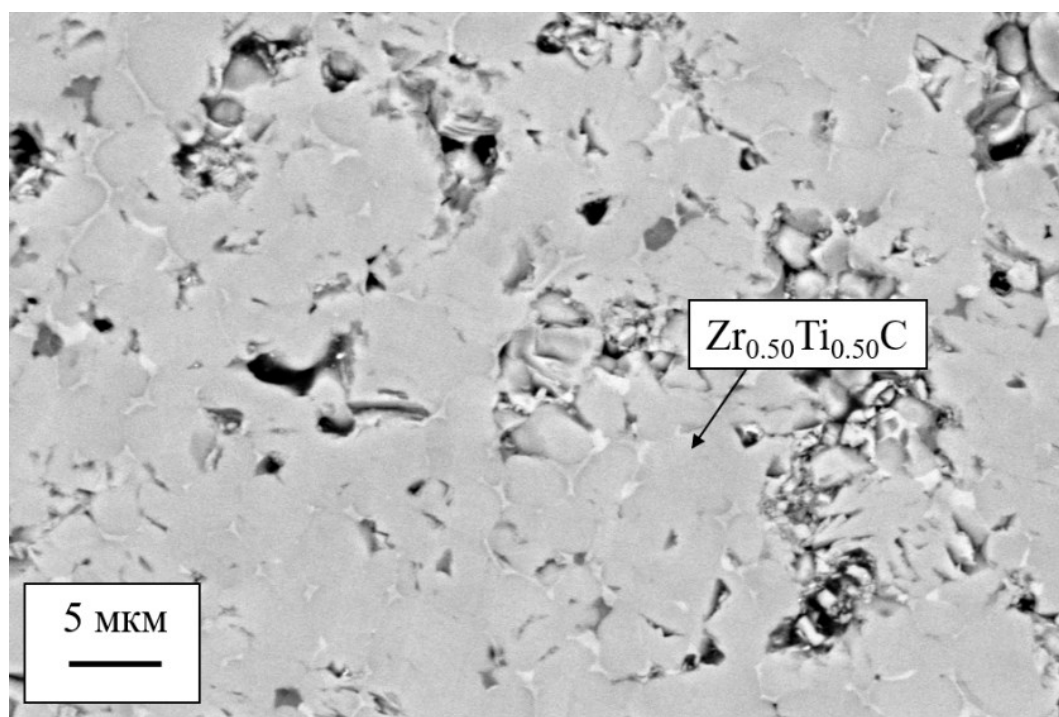


Рисунок 35 – Микроструктура карбидной керамики $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{C}$, синтезированной из смеси «2»

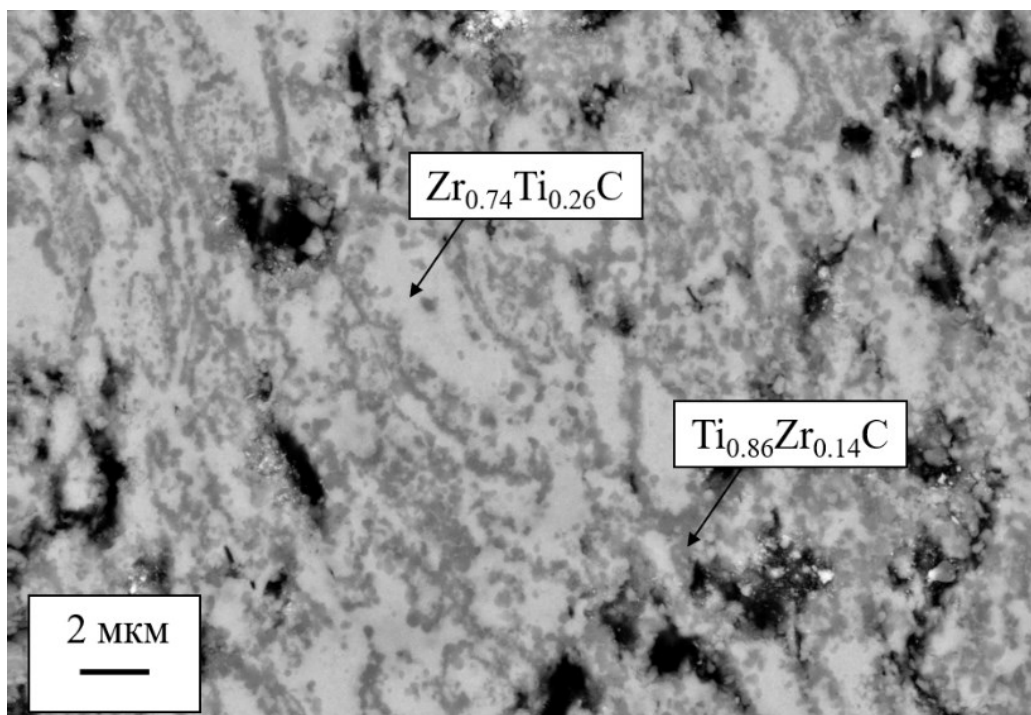


Рисунок 36 – Микроструктура карбидной керамики $Ti_{1-x}Zr_xC$, синтезированной из смеси «3»

В таблице 16 приведены физико-механические характеристики полученных карбидных керамик. Видно, что карбидная керамика, синтезированная из смеси «3», обладает наибольшей твердостью. Это связано с образованием двойного карбида с субмикронной микроструктурой (Рисунок 36).

Таблица 16 – Физико-механические характеристики полученных карбидных керамик

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

Образование продуктов при высокотемпературном взаимодействии в системе Ti–Zr–C определяется скоростью диффузионного массопереноса атомов титана, циркония и технического углерода. Известно [84], 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 [85]. По этой причине, независимо от продолжительности МА, в ходе экзотермического взаимодействия исходные реагенты полностью превращаются в стехиометрические карбиды титана и циркония. Низкое время экзотермического взаимодействия и быстрое охлаждение затрудняют синтез карбидной керамики, содержащей одну фазу. В этих условиях образование карбидных керамик $Ti_{1-x}Zr_xC$ зависит от скорости взаимной диффузии атомов титана и циркония.

Различие фазовых составов синтезированных карбидных керамик можно объяснить влиянием температуры и продолжительности МА на плотность дислокаций в кристаллической решетке и скорость взаимной диффузии металлов. Следует отметить, что модули Юнга и сдвига у титана и циркония ниже, чем у карбидов на их основе (таблица 17). Следовательно, при деформационном воздействии в кристаллической решетке титана и циркония может создаваться более высокая плотность дислокаций, по сравнению с карбидами этих металлов. С этой точки зрения предпочтительно использовать механически активированную смесь ($Ti+Zr+C$) для синтеза карбидной керамики титана и циркония с равновесным составом, поскольку при экзотермическом взаимодействии взаимная диффузия металлов будет происходить с более высокой скоростью.

Таблица 17 – Физико-механические характеристики Ti, Zr, TiC и ZrC [181, 182]

Металлы и карбиды	Модуль Юнга, ГПа	Модуль сдвига, ГПа	Энергии образования дефектов, эВ
Ti	103-110	41	1,34
Zr	97	33	1,46
TiC	440-460	188	7,03
ZrC	392-412	175	8,98

Концентрация дислокаций зависит от модуля сдвига и энергии их образования, а также от влияния температуры ЭТВ и продолжительности МА на плотность дислокаций в кристаллической решетке и скорость взаимной диффузии металлов. Концентрация дислокаций зависит от модуля сдвига и энергии их образования. Экспериментально установлено [183], что для большинства металлов энергия образования вакансий хорошо согласуется с температурой плавления ($T_{пл}$), т.е. $E_{vF} \approx 8kT_{пл}$, где k - постоянная Больцмана. В таблице 17 представлены механические характеристики титана, циркония, а также карбидов титана и циркония. Видно, что модули сдвига титана и циркония, а также энергия образования дислокаций в них значительно ниже, чем в карбидах на их основе. По этой причине при деформации в кристаллических решетках титана и циркония создается более высокая плотность дислокаций, чем в кристаллических решетках карбидов титана и циркония. Следовательно, для синтеза бинарных карбидов титана и циркония равновесного состава предпочтительно использовать механически активированную смесь ($Ti+Zr+C$), поскольку взаимная диффузия металлов будет протекать с более высокой скоростью при экзотермическом взаимодействии.

Продолжительность МА оказывает различное влияние на температуру синтеза материала и плотность дислокаций, которые связаны с образованием конечного продукта в процессе МА. При продолжительности МА 20 мин реализуется высокая температура синтеза ($2700\text{ }^{\circ}\text{C}$), но из-за низкой плотности дислокаций образуется карбидная керамика, содержащая три фазы с различным содержанием карбидов титана и циркония. Карбидная керамика $Zr_{0.50}Ti_{0.50}C$ образуется при использовании реакционной смеси ($Ti+Zr+C$), механически активированной в течение 40 мин. В этих условиях сочетание температуры синтеза и плотности дислокаций в кристаллической решетке обеспечивает оптимальную скорость взаимной диффузии металлов, необходимую для синтеза карбидной керамики, содержащей одну фазу $Zr_{0.50}Ti_{0.50}C$. При более длительном МА (90 мин) достигается высокая

плотность дислокаций. Однако низкая температура синтеза затрудняет образование карбидной керамики, содержащей одну фазу. В этих условиях образуется карбидная керамика, содержащая две фазы $\text{Ti}_{0.86}\text{Zr}_{0.14}\text{C}$ и $\text{Zr}_{0.74}\text{Ti}_{0.26}\text{C}$, при этом образуется субмикронная структура. Важно отметить, что механическая активация реакционной смеси порошков позволила синтезировать карбидные керамики $\text{Zr}_{0.16}\text{Ti}_{0.84}\text{C}$ и $\text{Zr}_{0.73}\text{Ti}_{0.27}\text{C}$ с субмикронной структурой.

4.4 Выводы по главе

Изучено влияние длительности механической активации на формирование фазового состава, микроструктуры и физико-механические свойства карбидной керамики $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{C}$, полученной методом электротеплового взрыва под давлением. При использовании реакционной смеси $(0,55\text{Ti}+0,45\text{Zr}+\text{C})$, механически активированной в течение 20 минут, формируется карбидная керамика $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{C}$, содержащая три фазы, в течение 40 минут – одну фазу, а в течение 90 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.

ГЛАВА 5. СВС-КОМПАКТИРОВАНИЕ И БАРОТЕРМИЧЕСКОЕ УПЛОТНЕНИЕ КАРБИДНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Ti–Zr–C

5.1 СВС-компактирование карбидной керамики $Ti_{1-x}Zr_xC$

Методом ЭТВ под давлением были синтезированы карбидные керамики $Ti_{1-x}Zr_xC$ с высокими физико-механическими характеристиками, но с недостаточно высокой плотностью ($\approx 90\%$). С целью синтеза карбидной керамики с более высокой плотностью были проведены исследования по СВС-компактированию с использованием механически активированной реакционной смеси (Ti+Zr+C). Механическую активацию реакционной смеси проводили по методике, описанной в разделе 2.3. В таблице 18 представлены характеристики используемых в исследованиях смесей Ti+Zr+C.

Таблица 18 – Характеристики реакционных смесей

Смесь	t_{MA} , мин	H, масс. %	C, масс. %	d , мкм
«1»	5	0,27	0,51	30
«2»	20	0,45	1,2	23
«3»	40	0,71	3,2	18
«4»	60	0,98	4,26	3,4

После механической активации реакционной смеси был проведен синтез карбидных керамик $Ti_{1-x}Zr_xC$ методом СВС-компактирования. На рисунках 37–40 представлены рентгенограммы синтезированных карбидных керамик $Ti_{1-x}Zr_xC$. На рентгенограммах карбидных керамик, синтезированных из смесей «1» – «3» (Рисунок 37 – Рисунок 39), видны три набора рефлексов. Угловые положения рефлексов карбидных керамик находятся между соответствующими линиями фаз чистых карбидов титана и циркония. Напротив, рентгенограмма карбидной керамики «4» содержит два набора рефлексов, соответствующих карбидным керамикам с высоким содержанием Ti и Zr (Рисунок 40).

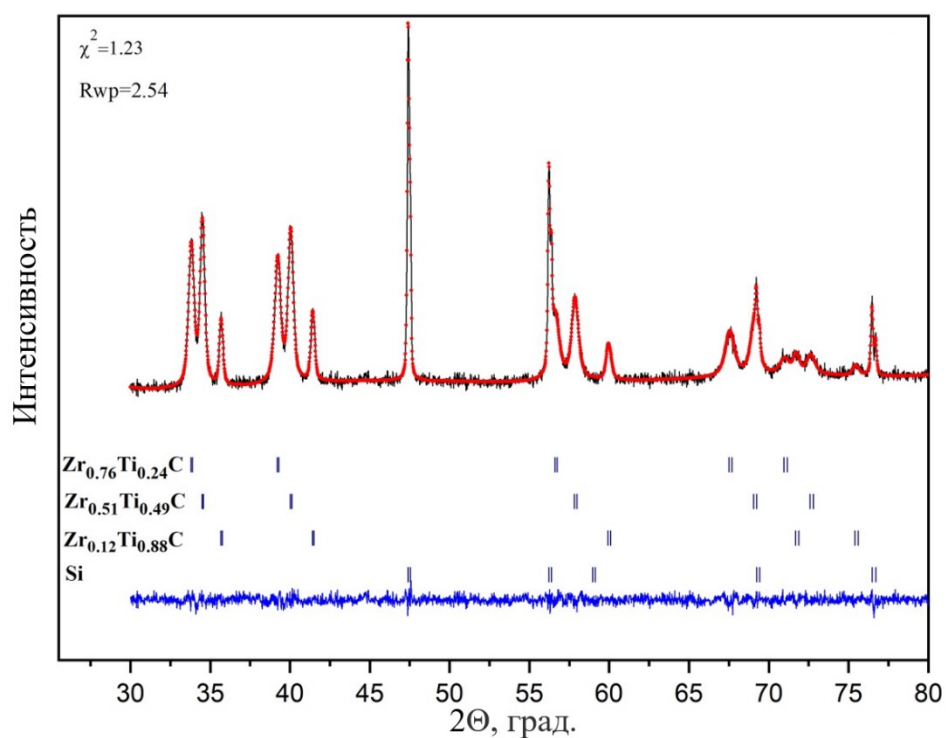


Рисунок 37 – Экспериментальная (черная кривая), теоретическая (красная кривая) и разностная (синяя кривая) рентгенограммы карбидной керамики

$Ti_{1-x}Zr_xC$, синтезированной из смеси «1»

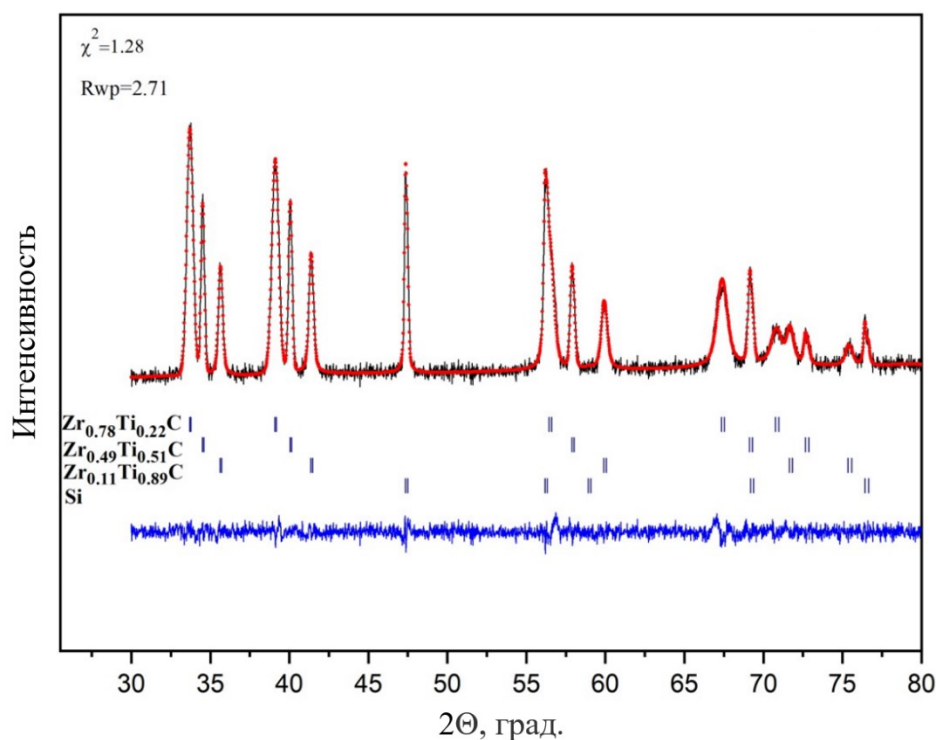


Рисунок 38 – Экспериментальная (черная кривая), теоретическая (красная кривая) и разностная (синяя кривая) рентгенограммы карбидной керамики

$Ti_{1-x}Zr_xC$, синтезированной из смеси «2»

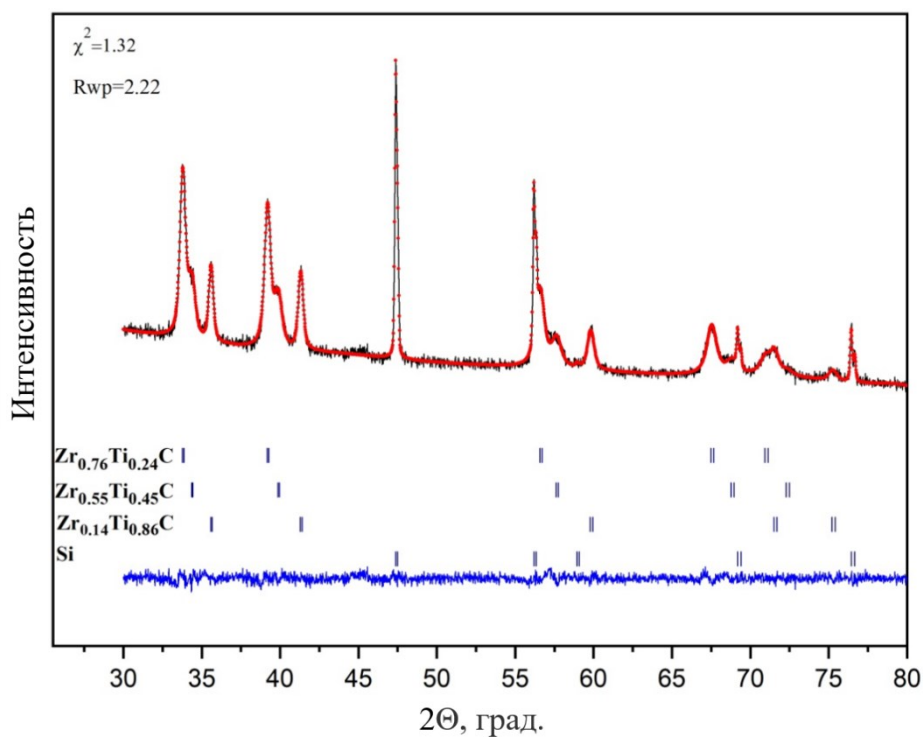


Рисунок 39 – Экспериментальная (черная кривая), теоретическая (красная кривая) и разностная (синяя кривая) рентгенограммы карбидной керамики

$\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{C}$, синтезированной из смеси «3»

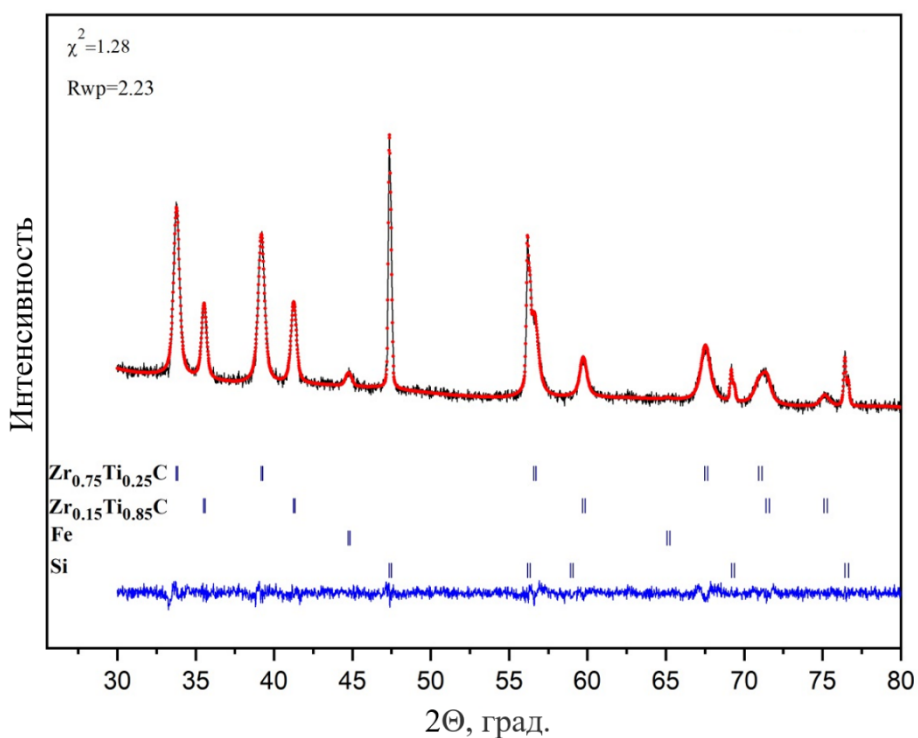


Рисунок 40 – Экспериментальная (черная кривая), теоретическая (красная кривая) и разностная (синяя кривая) рентгенограммы карбидной керамики

$\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{C}$, синтезированной из смеси «4»

В соответствии с правилом Вегарда размер элементарной ячейки в ряду $Ti_{1-x}Zr_xC$ изменяется линейно [178]. На основе расчетных значений параметров ячейки определяли составы синтезированных карбидов (таблица 19). Коэффициент расхождения (R_{wp}) для всех составов составляет менее 3 %, что свидетельствует о высокой точности расчетов.

В таблице 19 представлены расчетные параметры элементарных ячеек и составы синтезированных карбидных керамик $Ti_{1-x}Zr_xC$. Видно, что карбидные керамики, приготовленные из смесей «1» - «3», содержат три фазы: $Zr_{0.51}Ti_{0.49}C$, $Zr_{0.76}Ti_{0.24}C$ и $Ti_{0.88}Zr_{0.12}C$. С увеличением продолжительности МА интенсивность рефлексов фазы $Zr_{0.51}Ti_{0.49}C$ снижается. Карбидная керамика, синтезированная из смеси «4», содержит две фазы: $Zr_{0.76}Ti_{0.24}C$ и $Ti_{0.88}Zr_{0.12}C$.

Таблица 19 – Фазовый состав и параметры решетки синтезированных карбидных керамик $Ti_{1-x}Zr_xC$

Карбидная керамика	Состав	Содержание, масс. %	Параметр решетки, Å	R_{wp}
«1*»	$Zr_{0.76}Ti_{0.24}C$	36,8(4)	4,604	2,67
	$Zr_{0.51}Ti_{0.49}C$	44,4(2)	4,513	
	$Ti_{0.88}Zr_{0.12}C$	18,8(2)	4,369	
«2*»	$Zr_{0.76}Ti_{0.24}C$	46,4(4)	4,611	2,76
	$Zr_{0.51}Ti_{0.49}C$	23,3(8)	4,506	
	$Ti_{0.88}Zr_{0.12}C$	30,3(3)	4,368	
«3*»	$Zr_{0.76}Ti_{0.24}C$	44,5(9)	4,603	2,17
	$Zr_{0.51}Ti_{0.49}C$	24,8(4)	4,527	
	$Ti_{0.88}Zr_{0.12}C$	30,7(9)	4,376	
«4*»	$Zr_{0.76}Ti_{0.24}C$	60,7(6)	4,602	2,28
	$Ti_{0.88}Zr_{0.12}C$	39,3(6)	4,381	

Рентгенофазовый анализ показал, что МА влияет на фазовый состав полученных карбидных керамик. Обнаружено, что карбидные керамики, синтезированные из смесей «1» - «3», содержат три фазы, а карбидные керамики, синтезированные из смеси «4» - две. Важно отметить, 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». Однако фаза $\text{Zr}_{0.51}\text{Ti}_{0.49}\text{C}$ образуется при использовании смесей «1» – «3» и не образуется при использовании смеси «4». Полученный результат можно объяснить разницей температур горения смеси «1» (2800 °C) и смеси «4» (1400 °C). Это связано с длительным временем охлаждения массивного образца (диаметр 58 мм, высота 20 мм), помещенного в химическую печь. При охлаждении высокотемпературная фаза $\text{Zr}_{0.51}\text{Ti}_{0.49}\text{C}$ частично распадалась на вторичные фазы $\text{Zr}_{0.76}\text{Ti}_{0.24}\text{C}$ и $\text{Ti}_{0.88}\text{Zr}_{0.12}\text{C}$.

При этом следует отметить, что температура горения смеси «1» выше, а температура горения смеси «4» ниже температуры предела смешиваемости на фазовой диаграмме системы TiC–ZrC (Рисунок 41, красная линия).

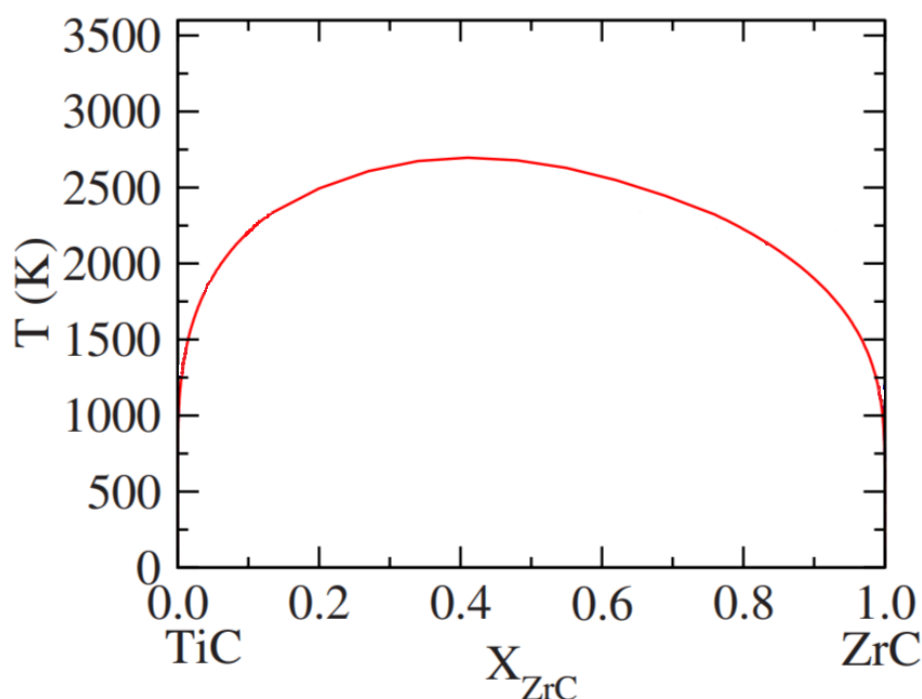


Рисунок 41 – Диаграмма разрыва смешиваемости в системе TiC–ZrC, рассчитанная в [108]

Следовательно, в карбидной керамике «1*» фаза $Zr_{0.51}Ti_{0.49}C$ присутствует, а в карбидной керамике «4*» отсутствует. Массовое содержание фазы $Zr_{0.51}Ti_{0.49}C$ зависит от скорости охлаждения синтезированной карбидной керамики. Наибольшее количество фазы $Zr_{0.51}Ti_{0.49}C$ в карбидных керамиках, полученных методом СВС, будет образовываться при высокой скорости охлаждения, а минимальное - при низкой скорости охлаждения.

Микроструктуры полученных карбидных керамик $Ti_{1-x}Zr_xC$ представлены на рисунках 42–45. Видно, что карбидная керамика «1*» содержит фазу $Zr_{0.51}Ti_{0.49}C$ с размером зерен 10 мкм и фазы $Zr_{0.76}Ti_{0.24}C$ и $Ti_{0.88}Zr_{0.12}C$ с размером зерен 0,1 мкм. Увеличение продолжительности МА привело к уменьшению в карбидной керамике «2*» размеров участков с крупными частицами фазы $Zr_{0.51}Ti_{0.49}C$. Карбидные керамики «3*» и «4*» формируются 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.

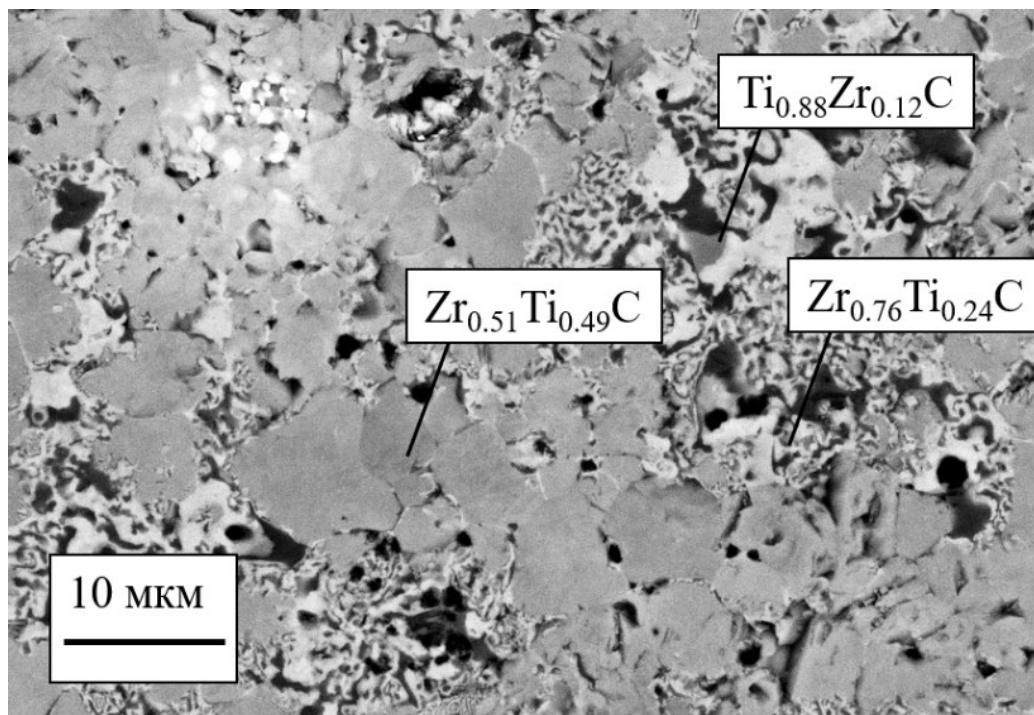


Рисунок 42 – Микроструктура карбидной керамики $Ti_{1-x}Zr_xC$, синтезированной из механически активированной смеси «1»

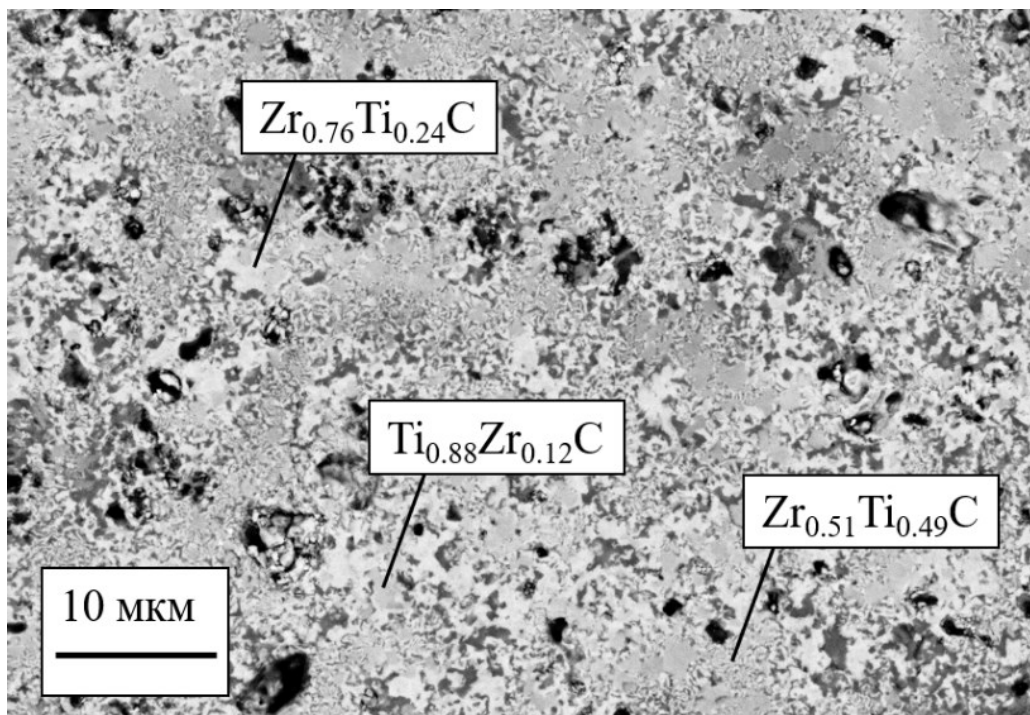


Рисунок 43 – Микроструктура карбидной керамики $Ti_{1-x}Zr_xC$ синтезированной из механически активированной смеси «2»

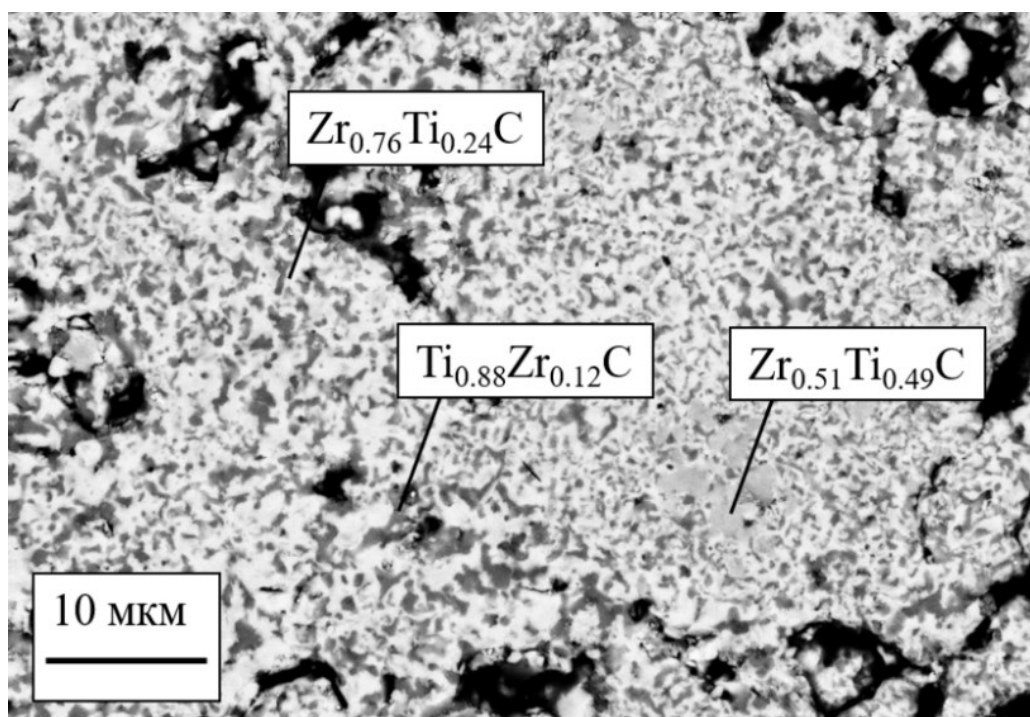


Рисунок 44 – Микроструктура карбидной керамики $Ti_{1-x}Zr_xC$ синтезированной из механически активированной смеси «3»

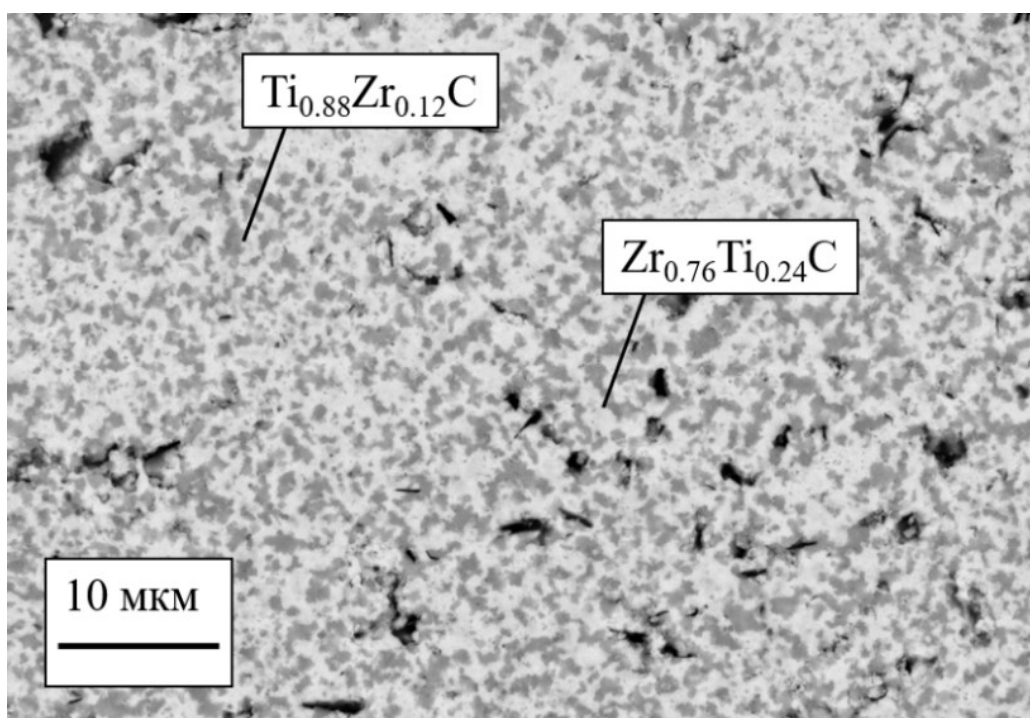


Рисунок 45 – Микроструктура карбидной керамики $Ti_{1-x}Zr_xC$ синтезированной из механически активированной смеси «4»

В таблице 20 представлены физико-механические характеристики карбидных керамик $Ti_{1-x}Zr_xC$. Формирование субмикронной структуры (Рисунок 45) приводит к наибольшему значению микротвердости. Несмотря на дополнительный нагрев реакционных смесей химическими печами, максимальная относительная плотность синтезированных карбидных керамик составляет 91,2%. На рисунке 46 представлена фотография синтезированного образца $Ti_{1-x}Zr_xC$.



Рисунок 46 – Фотография синтезированного образца $Ti_{1-x}Zr_xC$

Таблица 20 – Температура горения и характеристики карбидных керамик $Ti_{1-x}Zr_xC$

Карбидная керамика	$T_{\text{синтеза}}, ^\circ\text{C}$	$\rho_{\text{отн}}, \%$	$P_3, \%$	$D, \text{мкм}$	$HV, \text{ГПа}$
«1*»	2800	91,2	8,3	5-7	11,3
«2*»	2500	91,2	8,6	3-5	13,2
«3*»	2400	89,56	9,6	1-2	16,4
«4*»	1400	85,96	10,5	0,1-0,2	18,5

5.2 Баротермическое уплотнение карбидной керамики $Ti_{1-x}Zr_xC$, синтезированной методом СВС-компактирования

Для снижения остаточной пористости синтезированные карбидные керамики подвергали баротермическому уплотнению в газостате при 160 МПа и 1600 °С в течение 2,5 часов [184]. На рисунке 47 представлена фотография образца после баротермического уплотнения.



Рисунок 47 – Фотография образца $Ti_{1-x}Zr_xC$ после баротермического уплотнения

На рисунках 48–51 представлены рентгенограммы карбидных керамик $Ti_{1-x}Zr_xC$, полученных методом СВС-компактирования и подвергнутых баротермическому уплотнению. Видно, что карбидные керамики («1*» – «3*»), содержащие три фазы преобразовались в карбидные керамики («1**» – «3**»), содержащие две фазы.

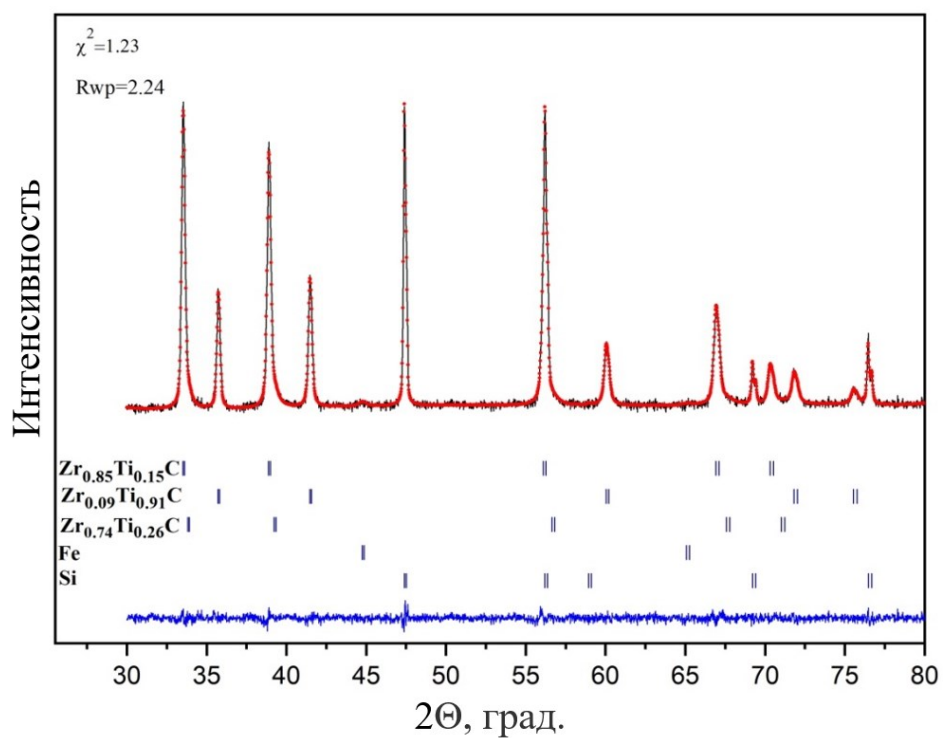


Рисунок 48 – Рентгенограмма карбидной керамики $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{C}$ «1**» после баротермического уплотнения

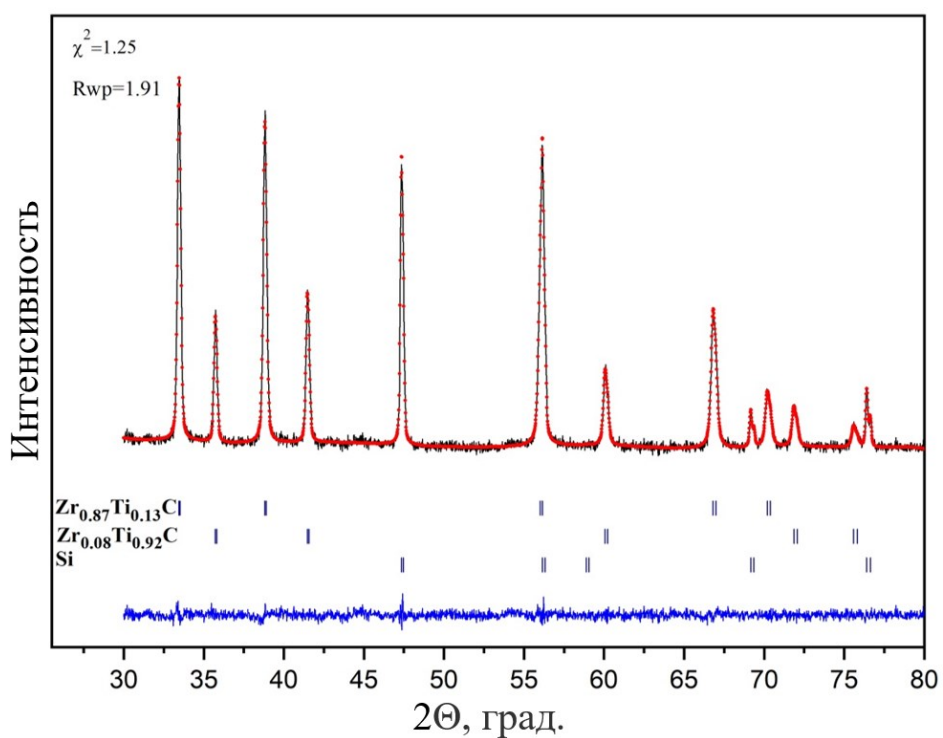


Рисунок 49 – Рентгенограмма карбидной керамики $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{C}$ «2**» после баротермического уплотнения

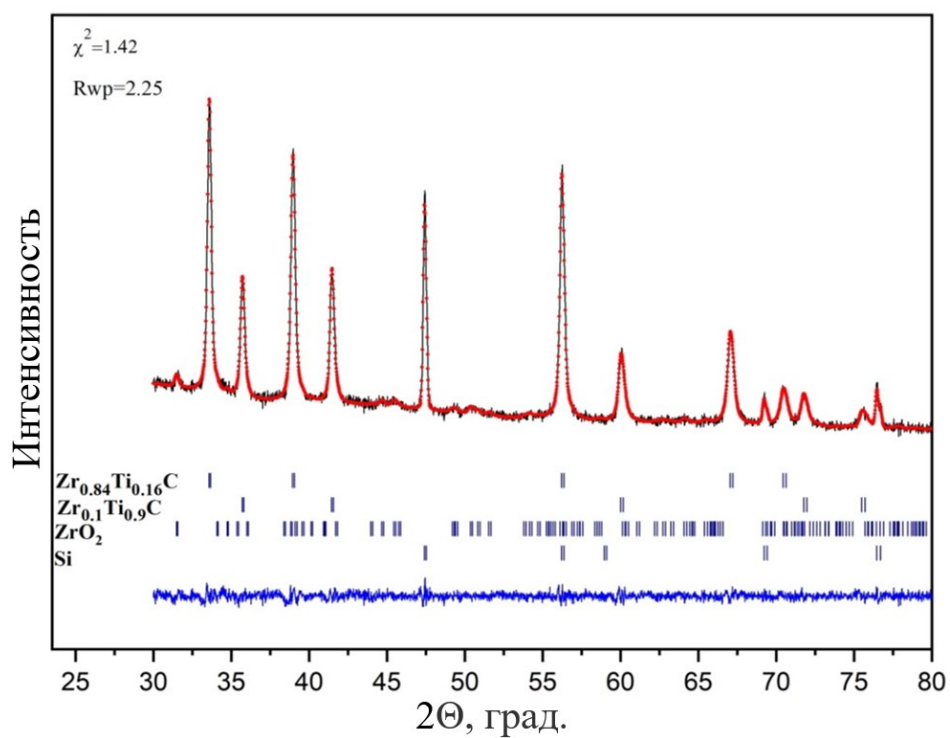


Рисунок 50 – Рентгенограмма карбидной керамики $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{C}$ «3**» после баротермического уплотнения

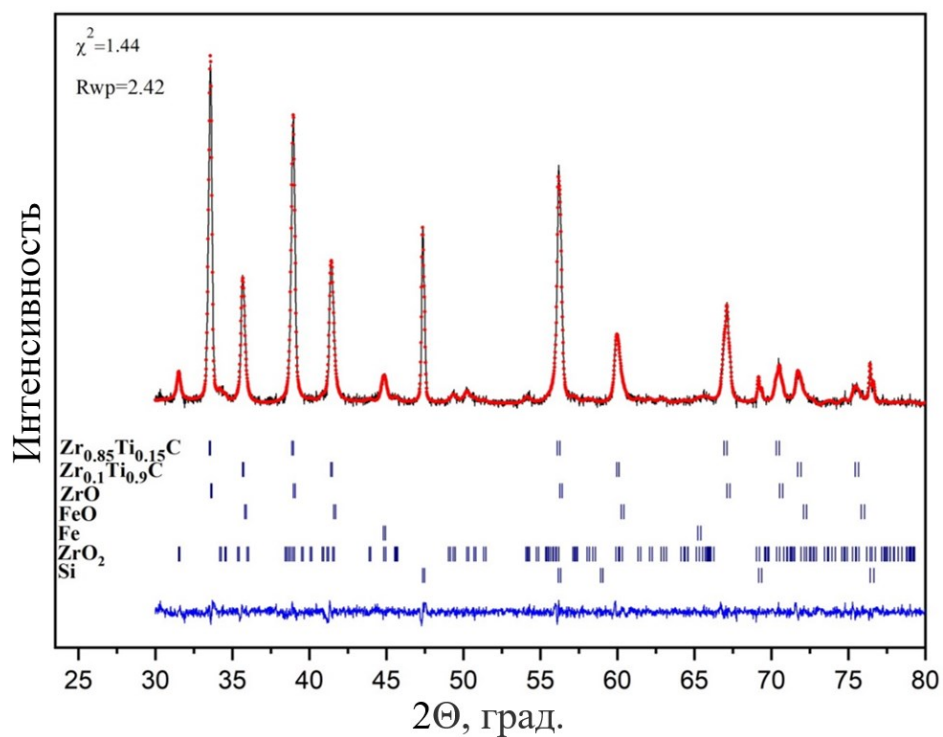


Рисунок 51 – Рентгенограмма карбидной керамики $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{C}$ «4**» после баротермического уплотнения

Анализ показал, что карбидные керамики $Ti_{1-x}Zr_xC$, подвергнутые баротермическому уплотнению в газостате, имеют одинаковый фазовый состав: $Zr_{0.85}Ti_{0.15}C$ ($53,1 \pm 3,0$ мас. %) и $Ti_{0.92}Zr_{0.08}C$ ($44,2 \pm 3,0$ мас. %). Здесь отметим, что на рентгенограммах отсутствует фаза $Zr_{0.49}Ti_{0.51}C$, так как она распалась при баротермическом уплотнении. Рефлексы термообработанных фаз на рентгенограммах сместились в сторону чистых карбидов циркония и титана.

Микроструктура карбидных керамик $Ti_{1-x}Zr_xC$ после баротермического уплотнения представлена на рисунках 52-55. Видно, что, несмотря на равные условия баротермического уплотнения, карбидные керамики формировались с совершенно различной микроструктурой. Так карбидная керамика «1*» со средним размером зерна ≈ 10 мкм (Рисунок 47) преобразовалась в карбидную керамику «1**» с субмикронным размером зерна $\approx 0,1$ мкм, (Рисунок 52). И, наоборот, карбидная керамика «4*» с размером зерна $\approx 0,1$ мкм (Рисунок 45) преобразовалась в карбидную керамику «4**» с размером зерна 2–3 мкм (Рисунок 55).

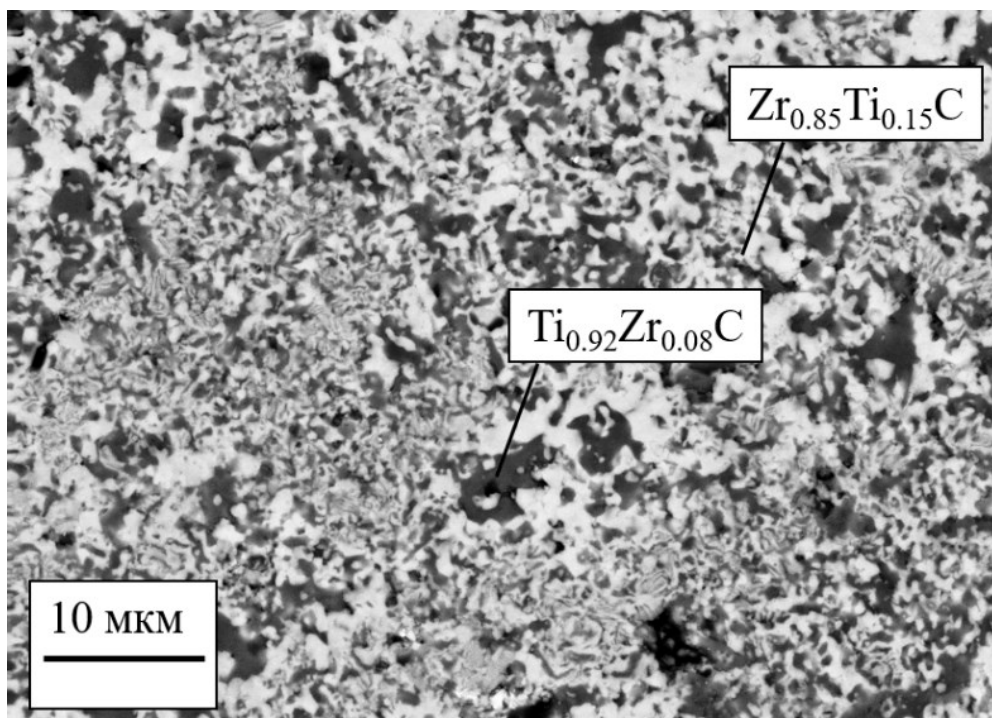


Рисунок 52 – Микроструктура карбидной керамики $Ti_{1-x}Zr_xC$ «1**» после баротермического уплотнения

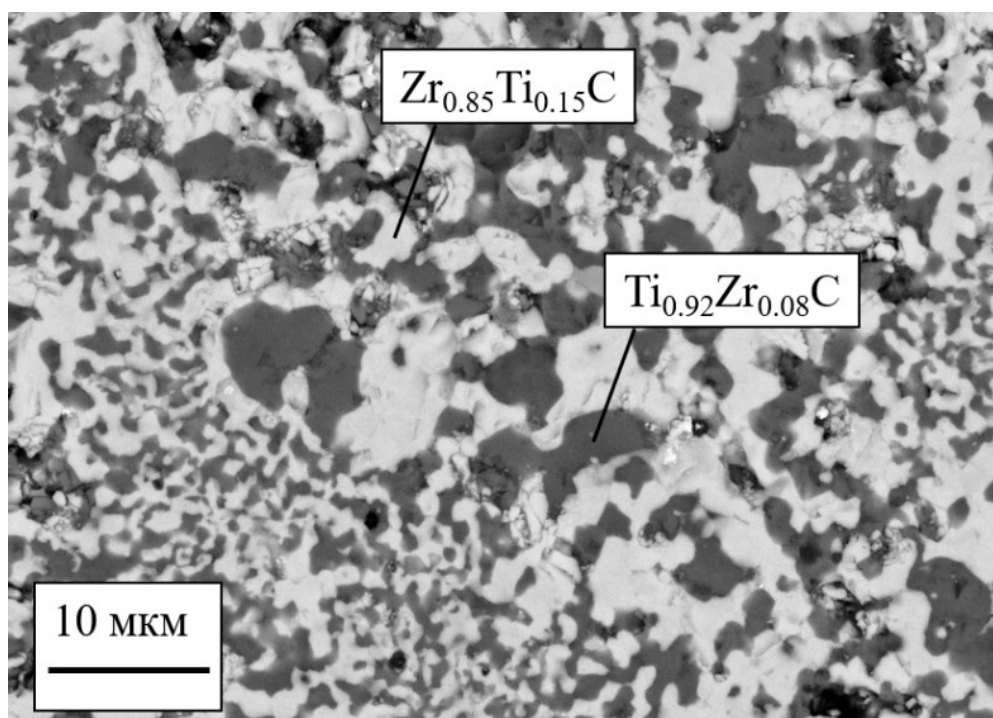


Рисунок 53 – Микроструктура карбидной керамики $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{C}$ «2**» после баротермического уплотнения

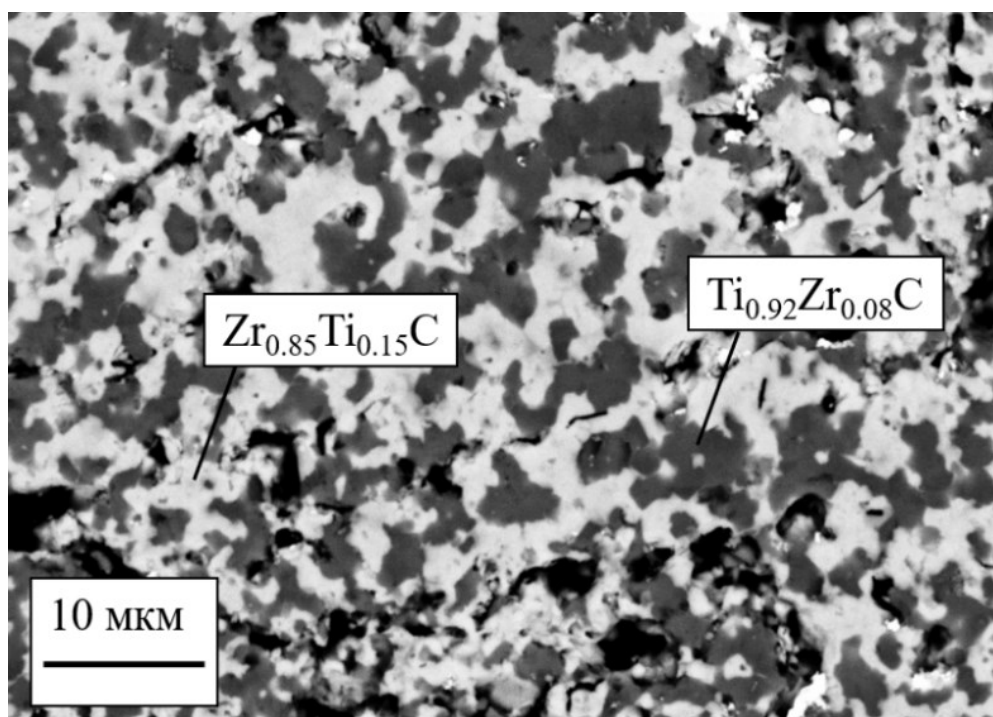


Рисунок 54 – Микроструктура карбидной керамики $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{C}$ «3**» после баротермического уплотнения

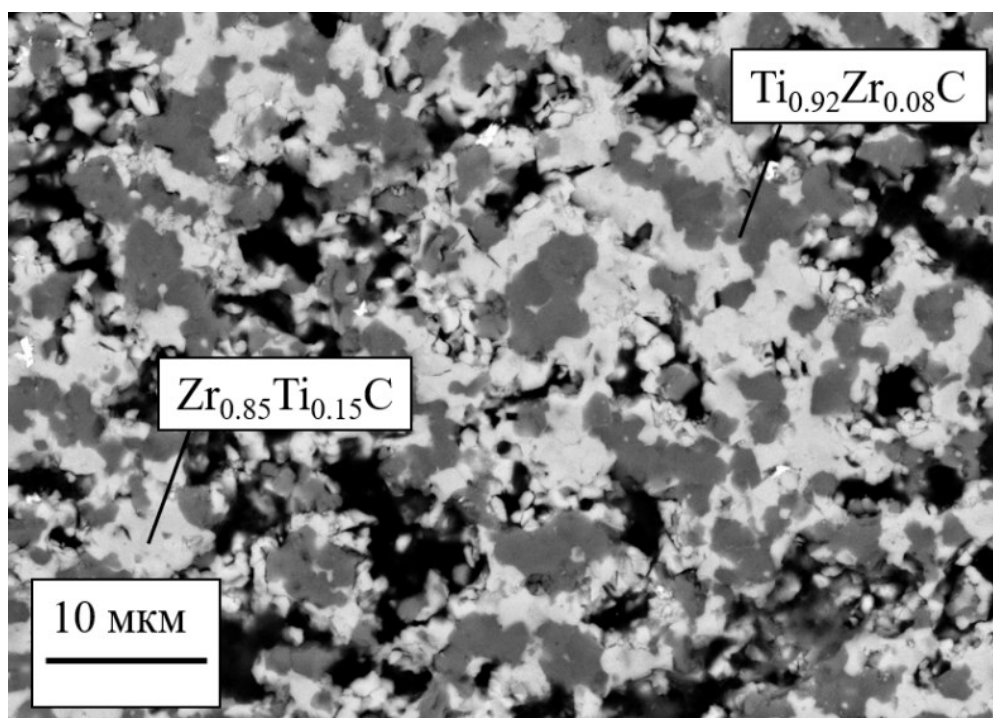


Рисунок 55 – Микроструктура карбидной керамики $Ti_{1-x}Zr_xC$ «4**» после баротермического уплотнения

В таблице 21 представлены физико-механические характеристики карбидных керамик $Ti_{1-x}Zr_xC$, после баротермического уплотнения. Видно, что при термической обработке 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. Микротвердость карбидной керамики «1*» была меньше, чем двойного карбида «4*». Поэтому скорость консолидации карбидной керамики «1*» при термообработке была выше, чем у карбидной керамики «4*». В результате плотность карбидной керамики «1*» увеличилась, а плотность карбидной керамики «4*» практически не изменилась.

Таблица 21 – Физико-механические характеристики термически обработанных карбидных керамик $Ti_{1-x}Zr_xC$

Карбидная керамика	$\rho_{отн}, \%$	$d, \text{мкм}$	HV, ГПа	$K_{Ic}, \text{МПа} \times \text{м}^{1/2}$
«1**»	99,2	0,1-0,2	20,9	12,53
«2**»	99,2	1,0-2,0	18,4	10,74
«3**»	85,7	3,0-3,5	10,6	-
«4**»	80,4	3,0-5,0	7,68	-

На рисунке 56 представлена микроструктура термически обработанной карбидной керамики $Ti_{1-x}Zr_xC$ «1**» с отпечатками индентора при нагрузке 100 Н.

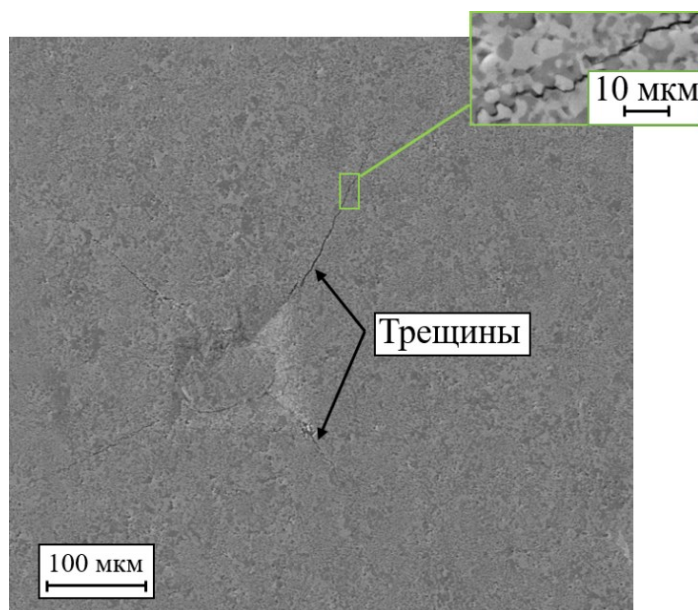


Рисунок 56 – Микроструктура карбидной керамики $Ti_{1-x}Zr_xC$ «1**» с отпечатками индентора при нагрузке 100 Н

Видно, что при вдавливании индентора в углах отпечатков образовались трещины. Средняя длина трещин в отпечатках составляет 110,4 мкм. При внедрении индентора в карбидный слой на основе $Ti_{1-x}Zr_xC$ в углах отпечатка пирамиды Виккерса в области максимальных растягивающих напряжений образовались радиальные трещины.

Наблюдается образование магистральных, сопутствующих трещин, их ветвление, а также слияние трещин с микронеоднородностями структуры. Прямолинейный характер распространения трещин указывает на высокую хрупкость материала. Обращает на себя внимание тот факт, что трещины распространяются как через зерна, так и огибают их. Рассчитанный по методу Палмквиста коэффициент трещиностойкости K_{Ic} составляет 10,74 – 12,53 МПа·м^{1/2}.

5.3 Влияние баротермического уплотнения на состав карбидной керамики $Ti_{1-x}Zr_xC$

Сопоставим фазовые составы карбидных керамик $Ti_{1-x}Zr_xC$, синтезированных методом СВС-компактирования, с фазовыми составами ультратугоплавких карбидных керамик $Ti_{1-x}Zr_xC$, синтезированных методом ИПС. В таблице 22 показано, что карбидная керамика $Ti_{0.9}Zr_{0.1}C$ была получена при температуре спекания 2000 °С, а карбидная керамика, содержащая фазы $Ti_{0.46}Zr_{0.54}C$ и $Ti_{0.35}Zr_{0.65}C$ была получена при температуре 2200 °С. В ходе последующей термообработки в течение 50 часов фаза $Ti_{0.9}Zr_{0.1}C$ разделялась при температуре 1300 °С, а фазы $Ti_{0.46}Zr_{0.54}C$ и $Ti_{0.35}Zr_{0.66}C$ не полностью распадались при температуре 1600 °С, несмотря на очень длительное время выдержки (500 часов). Наличие нескольких высокотемпературных фаз как в синтезированных, так и в термообработанных карбидных керамиках, полученных методом ИПС, указывает на образование неравновесных продуктов.

Составы карбидных керамик, полученных методом СВС-компактирования, существенно отличаются от составов, полученных методом ИПС. Так, карбидные керамики, полученные методом СВС, приготовленные из смеси «1» – «3», содержат одну высокотемпературную и две низкотемпературные фазы. Карбидная керамика, синтезированная из смеси «4» содержит только две низкотемпературные фазы. Фаза $Zr_{0.51}Ti_{0.49}C$ образовалась при максимальной температуре горения смесей «1» – «3»,

превышающей 2200 °С. На фазовой диаграмме системы TiC–ZrC температура соответствует условиям образования карбидных керамик, содержащих одну высокотемпературную фазу.

Согласно фазовой диаграмме TiC–ZrC, рассчитанной из первых принципов [108], представленной на рисунке 57, при температуре выше точки излома максимальной смешиваемости в равновесии может находиться только одна фаза, а при температуре ниже точки излома максимальной смешиваемости – две фазы находятся в равновесии.

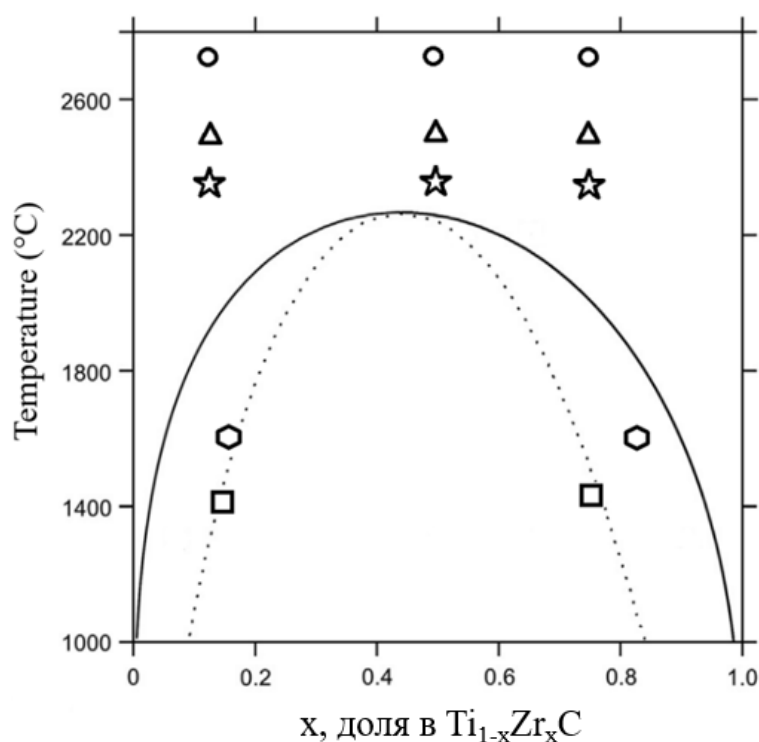


Рисунок 57 – Диаграмма разрыва смешиваемости в системе TiC–ZrC, рассчитанная в [108], где символами (s) обозначены карбидные керамики Ti_{1-x}Zr_xC, синтезированные в настоящей работе: ● - карбидная керамика «1», ▲ - карбидная керамика «2*», ☆ - карбидная керамика «3*», ■ - карбидная керамика «4*», ⬡ - карбидная керамика «1**» – «4**»

Наличие высокотемпературной фазы указывает на синтез карбидных керамик Ti_{1-x}Zr_xC неравновесного состава. Рассчитанные по правилу Вегарда [178] составы равновесных фаз, образовавшиеся в результате фазового

разделения, соответствуют фазам $Ti_{0.98}Zr_{0.02}C$ и $Ti_{0.05}Zr_{0.95}C$. При отжиге карбидных керамик «1*» – «4*» фаза $Zr_{0.51}Ti_{0.49}C$ полностью разделилась на две вторичные фазы: $Ti_{0.15}Zr_{0.85}C$ ($53,1 \pm 3,0$ мас. %) и $Ti_{0.92}Zr_{0.08}C$ ($44,2 \pm 3,0$ мас. %).

Таблица 22 – Фазовые составы карбидных керамик $Ti_{1-x}Zr_xC$, синтезированных различными авторами

№	Состав керамики	$T_{\text{синтеза}}, ^\circ C$	Состав термообработанной керамики	$T_{\text{отж}}, ^\circ C$	$t_{\text{отж}}, \text{ часов}$	Метод
1	$Ti_{0.9}Zr_{0.1}C$	2000	$Ti_{0.98}Zr_{0.02}C$ $Ti_{0.90}Zr_{0.10}C$ $Ti_{0.11}Zr_{0.89}C$	1300	1	ИПС [116]
	$Ti_{0.9}Zr_{0.1}C$	2000	$Ti_{0.98}Zr_{0.02}C$ $Ti_{0.11}Zr_{0.89}C$	1300	50	
2	$Ti_{0.35}Zr_{0.65}C$ $Ti_{0.46}Zr_{0.54}C$	2200	$Ti_{0.08}Zr_{0.92}C$ $Ti_{0.33}Zr_{0.67}C$ $Ti_{0.49}Zr_{0.51}C$ $Ti_{0.91}Zr_{0.09}C$	1300	100	ИПС [107]
	$Ti_{0.35}Zr_{0.65}C$ $Ti_{0.46}Zr_{0.54}C$	2200	$Ti_{0.11}Zr_{0.89}C$ $Ti_{0.34}Zr_{0.66}C$ $Ti_{0.55}Zr_{0.45}C$ $Ti_{0.95}Zr_{0.05}C$	1300	500	
3	$Ti_{0.34}Zr_{0.66}C$ $Ti_{0.50}Zr_{0.50}C$	2200	$Ti_{0.09}Zr_{0.91}C$ $Ti_{0.34}Zr_{0.66}C$ $Ti_{0.50}Zr_{0.50}C$ $Ti_{0.87}Zr_{0.13}C$	1150	10	ИПС [183]
	$Ti_{0.34}Zr_{0.66}C$ $Ti_{0.50}Zr_{0.50}C$	2200	$Ti_{0.06}Zr_{0.94}C$ $Ti_{0.34}Zr_{0.66}C$ $Ti_{0.50}Zr_{0.50}C$ $Ti_{0.90}Zr_{0.10}C$	1400	10	
	$Ti_{0.34}Zr_{0.66}C$	2200	$Ti_{0.09}Zr_{0.91}C$ $Ti_{0.31}Zr_{0.69}C$	1400	100	

	$\text{Ti}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}\text{C}$		$\text{Ti}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}\text{C}$ $\text{Ti}_{0.91}\text{Zr}_{0.09}\text{C}$			
	$\text{Ti}_{0.34}\text{Zr}_{0.66}\text{C}$ $\text{Ti}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}\text{C}$	2200	$\text{Ti}_{0.10}\text{Zr}_{0.90}\text{C}$ $\text{Ti}_{0.32}\text{Zr}_{0.68}\text{C}$ $\text{Ti}_{0.48}\text{Zr}_{0.52}\text{C}$ $\text{Ti}_{0.89}\text{Zr}_{0.11}\text{C}$	1600	10	
	$\text{Ti}_{0.34}\text{Zr}_{0.66}\text{C}$ $\text{Ti}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}\text{C}$	2200	$\text{Ti}_{0.11}\text{Zr}_{0.89}\text{C}$ $\text{Ti}_{0.32}\text{Zr}_{0.68}\text{C}$ $\text{Ti}_{0.48}\text{Zr}_{0.52}\text{C}$ $\text{Ti}_{0.86}\text{Zr}_{0.14}\text{C}$	1800	10	
	$\text{Ti}_{0.34}\text{Zr}_{0.66}\text{C}$ $\text{Ti}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}\text{C}$	2200	$\text{Ti}_{0.14}\text{Zr}_{0.86}\text{C}$ $\text{Ti}_{0.34}\text{Zr}_{0.66}\text{C}$ $\text{Ti}_{0.52}\text{Zr}_{0.48}\text{C}$ $\text{Ti}_{0.81}\text{Zr}_{0.19}\text{C}$	1800	20	
	$\text{Ti}_{0.34}\text{Zr}_{0.66}\text{C}$ $\text{Ti}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}\text{C}$	2200	$\text{Ti}_{0.14}\text{Zr}_{0.86}\text{C}$ $\text{Ti}_{0.30}\text{Zr}_{0.70}\text{C}$ $\text{Ti}_{0.86}\text{Zr}_{0.14}\text{C}$	1800	30	
	$\text{Ti}_{0.34}\text{Zr}_{0.66}\text{C}$ $\text{Ti}_{0.50}\text{Zr}_{0.50}\text{C}$	2200	$\text{Ti}_{0.14}\text{Zr}_{0.86}\text{C}$ $\text{Ti}_{0.34}\text{Zr}_{0.66}\text{C}$ $\text{Ti}_{0.52}\text{Zr}_{0.48}\text{C}$ $\text{Ti}_{0.81}\text{Zr}_{0.19}\text{C}$	2000	7	
4	$\text{Ti}_{0.24}\text{Zr}_{0.76}\text{C}$ $\text{Ti}_{0.49}\text{Zr}_{0.51}\text{C}$ $\text{Ti}_{0.88}\text{Zr}_{0.12}\text{C}$	2800	$\text{Ti}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{C}$ $\text{Ti}_{0.92}\text{Zr}_{0.08}\text{C}$	1600	2,5	СВС (настоящая работа)
	$\text{Ti}_{0.24}\text{Zr}_{0.76}\text{C}$ $\text{Ti}_{0.49}\text{Zr}_{0.51}\text{C}$ $\text{Ti}_{0.88}\text{Zr}_{0.12}\text{C}$	2500	$\text{Ti}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{C}$ $\text{Ti}_{0.92}\text{Zr}_{0.08}\text{C}$	1600	2,5	
	$\text{Ti}_{0.24}\text{Zr}_{0.76}\text{C}$ $\text{Ti}_{0.49}\text{Zr}_{0.51}\text{C}$ $\text{Ti}_{0.88}\text{Zr}_{0.12}\text{C}$	2400	$\text{Ti}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{C}$ $\text{Ti}_{0.92}\text{Zr}_{0.08}\text{C}$	1600	2,5	
	$\text{Ti}_{0.24}\text{Zr}_{0.76}\text{C}$ $\text{Ti}_{0.49}\text{Zr}_{0.51}\text{C}$ $\text{Ti}_{0.88}\text{Zr}_{0.12}\text{C}$	1400	$\text{Ti}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{C}$ $\text{Ti}_{0.92}\text{Zr}_{0.08}\text{C}$	1600	2,5	

Результаты экспериментов показали, что составы термообработанных ИПС-сплавов изменяются медленнее, чем СВС-сплавы (таблица 22). Здесь важно отметить, что в обоих случаях фазовое расслоение протекает по механизму спинодального распада. В обоих случаях на ранней стадии разделения на границах зерен высокотемпературной фазы образуются богатые Ti и Zr низкотемпературные фазы, а полукогерентные границы фаз содержат дислокации несоответствия [114]. Затем ламели из низкотемпературных фаз прорастают в зерна высокотемпературной фазы. Однако по мере удаления от границы зерна скорость роста ламелей замедляется. На это указывает клиновидная форма ламелей, в которых толщина слоя вблизи границы зерна больше толщины слоя в глубине высокотемпературной фазы. По-видимому, это связано с тем, что разрушение зерна под действием возникающих напряжений происходит более эффективно вблизи границы зерна, чем внутри нее.

Карбидные керамики, полученные методом СВС-компактирования, отличаются от карбидных керамик, полученных методом ИПС не только формированием различной микроструктуры, но и высокой скоростью фазового разделения при термической обработке. В отличие от ламинатной структуры карбидных керамик, полученных методом ИПС, карбидные керамики, полученные методом СВС-компактирования, состоят из керамической матрицы $Ti_{0.49}Zr_{0.51}C$ и субмикронных круглых зерен. Эти различия можно объяснить тем, что МА смеси, использованные для синтеза карбидных керамик, содержали наноразмерные кристаллиты зародыши карбидных фаз, которые образовались на стадии механической активации. Наночастицы имеют округлую форму и высокоугловые границы.

5.4 Выводы по главе

1. 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 $12,53 \text{ МПа} \times \text{м}^{1/2}$.

2. 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 $Zr_{0.85}Ti_{0.15}C$.

ОБЩИЕ 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 – $Ta_{0.93}Hf_{0.07}C$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. McHale, A.E. Phase Diagrams for Ceramists Volume X: Borides, Carbides, and Nitrides [Текст] / McHale A.E.: The American Ceramic Society, 1994 — 475 p.
2. Opeka, M.M. Mechanical, thermal, and oxidation properties of refractory hafnium and zirconium compounds / M.M. Opeka, I.G. Talmy, E.J. Wuchina, J. Zaykoski, S. Causey // J. Eur. Ceram. Soc. – 1999. – Vol. 19. – P. 2405–2414.
3. Cotton, J. Ultra-high-temperature ceramics / J. Cotton // Adv. Mater. Process. – 2010. – Vol. 168. – P. 26–28.
4. Fahrenholtz, W.G. Refractory diborides of zirconium and hafnium / W.G. Fahrenholtz, G.E. Hilmas, I.G. Talmy, J.A. Zaykoski // J. Am. Ceram. Soc. – 2007. – Vol. 90. – P. 1347–1364.
5. Самсонов, Г.В. Тугоплавкие соединения. Справочник по свойствам и применению [Текст] / Г.В. Самсонов. – М.: Metallurgizdat, 1963 – 400 с.
6. Savino, R. Arc-jet testing on HfB₂ and HfC-based ultra-high temperature ceramic materials / R. Savino, M. De Stefano Fumo, L. Silvestroni, D. Sciti // J. Eur. Ceram. Soc. – 2008. – Vol. 28 – № 9 – P. 1899–1907.
7. Саалиева, Н.Дж. Термическое разложение нитрида кремния в атмосфере азота / Н.Дж. Саалиева, В.С. Энгельшт, В.П. Макаров // Вестник КРСУ. – 2003. – № 5. – С. 34–37.
8. Zou, J. Strong ZrB₂–SiC–WC Ceramics at 1600°C / J. Zou, G.-J. Zhang, C.-F. Hu, T. Nishimura, Y. Sakka, J. Vleugels, O. Van der Biest // J. Am. Ceram. Soc. – 2012. – Vol. 95. – P. 874–878
9. Самсонов, Г.В. Физико-химические свойства окислов [Текст] / Г.В. Самсонов, А.Л. Борисова, Т.Г. Жидкова. – М.: Metallurgiya, 1978 – 465 с.
10. Бакунов, В.С. Керамика из высокоогнеупорных окислов / В.С. Бакунов, В.Л. Балкевич, А.С. Власов. – М.: Metallurgiya. – 1977. – 304 с.

11. Самсонов, Г.В. Бориды / Г.В. Самсонов, Т.И. Серебрякова, В.И. Неронов. – М.: Атомиздат, 1975. – 376 с.
12. Самсонов, Г.В. Нитриды / Г.В. Самсонов. - Киев: Наукова думка, 1969. – 380 с.
13. Самсонов, Г.В. Физическое материаловедение карбидов / Г.В. Самсонов, Г.Ш. Упадхья, В.С. Нешпор. – Киев: Наукова думка, 1974. – 455 с.
14. Tallon, C. Near-net-shaping of ultra-high temperature ceramics / C. Tallon, G.V. Frank // *Ultra-High Temp. Ceram.* – 2014. – P. 83–111.
15. Gaballa, O. Reduced-temperature processing and consolidation of ultra-refractory Ta₄HfC₅ / O. Gaballa, B.A. Cook, A.M. Russell // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* – 2013. – Vol. 41. – P. 293–299.
16. Ghafari, S.A. Diffusion and solid solution formation between the binary carbides of TaC, HfC and ZrC / S.A. Ghafari, M.A. Faghihi-Sani, F. Golestani-Fard, M. Nojabayy // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* – 2013. – Vol. 41. – P. 180–184.
17. Nakamura, K. Crystal structure of NaCl-type transition metal monocarbides MC (M=V, Ti, Nb, Ta, Hf, Zr), a neutron powder diffraction study / K. Nakamura, M. Yashima // *Mater. Sci. Eng. B* – 2008. – Vol. 148. – P. 69–72.
18. Liu, Y.Z. First principles study the stability and mechanical properties of MC (M = Ti, V, Zr, Nb, Hf and Ta) compounds / Y.Z. Liu, Y.H. Jiang, R. Zhou, J. Feng // *J. Alloy. Compd.* – 2014. – Vol. 582. – P. 500–504.
19. Lu, X.G. Calculations of thermophysical properties of cubic carbides and nitrides using the Debye-Gruneisen model / X.G. Lu, M. Selleby, B. Sundman // *Acta Materialia* – 2007. – Vol. 55. – № 4. – P. 1215–1226.
20. Srivastava, A. Elastic and thermodynamic properties of divalent transition metal carbides MC (M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta) / A. Srivastava, B.D. Diwan // *Can. J. Phys.* – 2012. – Vol. 90. – № 4. – P. 331–338.

21. Berger, L.M. On the mechanism of carbothermal reduction processes of TiO_2 and ZrO_2 / L.M. Berger, W. Gruner, E. Langholf, S. Stolle // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* – 1999. – Vol. 17. – P. 235–243.
22. Xing, Z. A Brief Review of Metallothermic Reduction Reactions for Materials Preparation / Z. Xing, J. Lu, X. Ji // *Small Methods* – 2018. – P. 1800062.
23. Holt, J.B. Combustion synthesis of titanium carbide: Theory and experiment / J.B. Holt, Z.A. Munir // *J. Mater. Sci.* – 1986. – Vol. 21. – P. 251–259.
24. Амосов, А.П. Приемы регулирования дисперсной структуры СВС-порошков: от монокристалльных зерен до наноразмерных частиц / А.П. Амосов, И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов, А.Е. Сычев // *Изв. вузов. Цветн. металлургия* – 2006. – № 5. – С. 9–22.
25. Preiss, H. Synthesis of polymeric titanium and zirconium precursors and preparation of carbide fibres and films / H. Preiss, E. Schierhorn, K.W. Brzezinka // *J. Mater. Sci.* – 1998. – Vol. 33. – P. 4697–4706.
26. Gusev, A.I. Disorder and Order in Strongly Nonstoichiometric Compounds: Transition Metal Carbides, Nitrides and Oxides / A.I. Gusev, A.A. Rempel, A.J. Magerl – Berlin: Springer-Verlag. – 2001.
27. Lee, D.W. Synthesis of Nano-Structured Titanium Carbide by Mg-Thermal Reduction / D.W. Lee, B.K. Kim // *Scr. Mater.* – 2003. – Vol. 48. – P. 1513–1518.
28. Симоненко, Е.П. Ультравысокотемпературные керамические материалы: современные проблемы и тенденции [Текст] / Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов – М.: ИП Коняхин А.В. – 2020. – 324 с.
29. Мержанов, А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: Двадцать лет поисков и находок [Текст] / А.Г. Мержанов. – Черноголовка: ИСМАН. – 1989. – 91 с.

30. Мержанов, А.Г. Твердопламенное Горение [Текст] / А.Г. Мержанов, А.С. Мукасян. – М: ТОРУС ПРЕСС. – 2007. – 336 с.
31. Крутский, Ю.Л. Карбиды некоторых переходных металлов. Свойства, области применения и методы получения. Часть 1. Карбиды титана и ванадия (обзор) / Ю.Л. Крутский, Т.С. Гудыма, И.Д. Кучумова, Р.Р. Хабиров, К.А. Антропова // Изв. вузов. Черн. металлургия – 2022. – Т. 65. – № 5. – С. 305–322
32. Hassine, N.A. Synthesis of refractory metal carbide powders via microwave carbothermal reduction / N.A. Hassine, J.G.P. Binner, T.E. Cross // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 1995. – Vol. 13. – P. 353–358.
33. Lin, H. Using a cobalt activator to synthesize titanium carbide (TiC) nanopowders / H. Lin, B. Tao, J. Xiong, Q. Li // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 2013. – Vol. 41. – P. 363–365.
34. Wang, J. A new method of fabrication of TiC by employing pyrolytic carbon black and titanium / J. Wang, D.N.Y. Gao, C. Lu, Z. Fang, Z. Xu // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 2014. – Vol. 45. – P. 137–140.
35. Mohapatra, S. Fabrication of Al-TiC composites by hot consolidation technique: its microstructure and mechanical properties / S. Mohapatra, A.K. Chaubey, D.K. Mishra, S.K. Singh // J. Mater. Res. Technol. – 2015. – Vol. 175. – P. 6.
36. Zalite, I. Synthesis and characterization of nanosized titanium carbide by carbothermal reduction of precursor gels / I. Zalite, A. Letlena // Mater. Sci. Medziagotyra – 2012. – Vol. 18. – P. 75–78.
37. Ren, X.T. The Synthesis of TiC Powders by Carbothermal Reduction Method in Vacuum / X.T. Ren, Y.C. Liu, S.H. Chen, L.G. Hou, G.L. Wang, Y.C. Teng // Adv. Mater. Res. – 2014. – Vol. 1064. – P. 62–65.
38. Nersisyan, H.H. Self-propagating high-temperature synthesis of nano-sized titanium carbide powder / H.H. Nersisyan, J.H. Lee, C.W. Won // J. Mater. Res. – 2002. – Vol. 17. – P. 2859–2864

39. Амосов, А.П. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов [Текст] / А.П. Амосов, И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов. – М: Машиностроение-1, 2007 — 567 с.
40. Богатов, Ю.В. СВС-компактирование керметов на основе TiC с использованием механически активированных смесей / Ю.В. Богатов, В.А. Щербаков // Изв. вузов. Порошк. мет. и функц. покр. – 2021. – Т.4. – С. 12–19.
41. Vecchio, K.S. Microstructural characterization of self-propagating high-temperature synthesis dynamically compacted and hot-pressed titanium carbides / K.S. Vecchio, J.C. Laslvia, M.A. Meyers // Metall. Trans. A – 1992. – Vol. 23. – P. 87–97.
42. Munir, Z.A. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method / Z.A. Munir // J. Mater. Sci. – 2006. – Vol. 41. – № 3. – P. 763–777.
43. Богатов, Ю.В. Влияние механической активации смесей титана с углеродом на параметры СВС-прессования и микроструктуру консолидированного карбида титана / Ю.В. Богатов, В.А. Щербаков, И.Д. Ковалев // Изв. вузов. Порошк. мет. и функц. покр. – 2021. – Т. 15. – С. 38–46.
44. El-Eskandarany, M.S. Mechanically induced self-propagating reaction and consequent consolidation for the production of fully dense nanocrystalline $Ti_{55}C_{45}$ bulk material / M.S. El-Eskandarany, A. Al-Hazza // Mater. Charact. – 2014. – Vol. 97. – P. 92–100.
45. Maglia, F. Role of mechanical activation in SHS synthesis of TiC / F. Maglia, U. Anselmi-Tamburini, C. Deidda, F. Delogu, G. Cocco, Z.A. Munir // J. Mater. Sci. – 2004. – Vol. 39. – P. 5227–5230.
46. Krasnenko, V. First-principles calculations of hydrostatic pressure effects on the structural, elastic and thermodynamic properties of cubic monocarbides XC (X = Ti, V, Cr, Nb, Mo, Hf) / V. Krasnenko, M.G. Brik // Solid State Sci. – 2012. – Vol. 14. – № 10. – P. 1431–1444.

47. Li, Y.H. Elastic and thermodynamic properties of TiC from first-principles calculations / Y.H. Li, W.F. Wang, B. Zhu, M. Xu, J. Zhu, Y. Hao, W.H. Li, X.J. Long // *Sci. China Phys. Mech. Astron.* – 2011. – Vol. 54. – № 12. – P. 2196–2201.
48. Yang, Y. First-principles calculations of mechanical properties of TiC and TiN / Y. Yang, H. Lu, C. Yu // *J. Alloys Compd.* – 2009. – Vol. 485. – P. 542–547.
49. Mallick, A.R. Synthesis and consolidation of ZrC based ceramics: a review / A.R. Mallick, S. Chakraborty, P.K. Das // *Rev. Adv. Mater. Sci.* – 2016. – Vol. 44. – P. 109–133.
50. Tenney D.R. Materials and Structures for Hypersonic Vehicles / Tenney D.R., Lisagor W.B., Dixon S.C. – Hampton: ICAS, 1988 – 48 pp.
51. Vasile, B.S. Ceramic Composite Materials Obtained by Electron-Beam Physical Vapor Deposition Used as Thermal Barriers in the Aerospace Industry / B.S. Vasile, A.C. Birca, V.A. Surdu, I.A. Neacsu, A.I. Nicoară // *Nanomaterials* – 2020. – Vol. 10. – № 2. – P. 370.
52. Крутский Ю.Л. Карбиды некоторых переходных металлов: свойства, области применения и методы получения. Часть 2. Карбиды хрома и циркония / Ю.Л. Крутский, Т.С. Гудыма, Т.М. Крутская, А.О. Семенов, А.В. Уткин // *Изв. вузов. Черн. металлургия* – 2023. – Т. 66. – № 4. – С. 445–458.
53. Katoh, Y. Properties of zirconium carbide for nuclear fuel applications / Y. Katoh, G. Vasudevamurthy, T. Nozawa, L.L. Snead // *J. Nucl. Mater.* – 2013. – Vol. 441. – P. 718–742.
54. Harrison, R.W. Processing and properties of ZrC, ZrN and ZrCN ceramics: A review / R.W. Harrison, W.E. Lee // *Adv. Appl. Ceram.* – 2016. – Vol. 115. – P. 294–307.
55. Preiss, H. Synthesis of polymeric titanium and zirconium precursors and preparation of carbide fibres and films / H. Preiss, E. Schierhorn, K.W. Brzezinka // *J. Mater. Sci.* – 1998. – Vol. 33. – P. 4697–4706.

56. Mahday, A.A. Mechanically induced solid state carburization for fabrication of nanocrystalline ZrC refractory material powder / A.A. Mahday, M.S. El-Eskandarany, H.A. Amed, A.A. Amer // *J. Alloys Compd.* – 2000. – Vol. 299. – P. 244–253.
57. Wang, S.L. Ablation behavior of CVD-ZrC coating under oxyacetylene torch environment with different heat fluxes / S.L. Wang, K.Z. Li, H.J. Li, Y.L. Zhang, W.Y. Zhang // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* – 2015. – Vol. 48. – P. 108.
58. Song, M. In situ Synthesis of ZrC Particles and Its Formation Mechanism by Self-propagating Reaction from Al-Zr-C Elemental Powders / M. Song, B. Huang, M. Zhang, J. Li // *Powder Technol.* – 2009. – Vol. 191. – P. 34–38.
59. Yan, Y. Carbothermal synthesis of ultra-fine zirconium carbide powders using inorganic precursors via sol–gel method / Y. Yan, Z. Huang, X. Liu, D. Jiang // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 2007. – Vol. 44. – P. 81–85.
60. Li, J. Preparation of ZrC by self-propagating high-temperature synthesis / J. Li, Z.Y. Fu, W.M. Wang, H. Wang, S.H. Lee, K. Niihara // *Ceram. Int.* – 2010. – Vol. 36. – P. 1681.
61. Preiss H. Thermal treatment of binary carbonaceous/zirconia gels and formation of Zr(C,O,N) solid solutions / H. Preiss, L.-M. Berger, K. Szulzewsky // *Carbon* – 1996. – Vol. 34. – № 1. – P. 109–119.
62. Yang, X.Y. Mechanical, electronic, and thermodynamic properties of zirconium carbide from first-principles calculations / X.Y. Yang, Y. Lu, F.W. Zheng, P. Zhang // *Chin. Phys. B* – 2015. – Vol. 24. – P. 116301.
63. Cheng, D.Y. First-principles calculations of the elastic properties of ZrC and ZrN / D.Y. Cheng, S.Q. Wang, H.Q. Ye // *J. Alloys Compd.* – 2004. – Vol. 377. – P. 221–224.
64. Zhu, J. Thermodynamic properties of cubic ZrC under high pressure from first-principles calculations / J. Zhu, B. Zhu, Y.J. Qu, Q.Q. Gou, F. Chen // *Sci. China Ser. G-Phys. Mech. Astron.* – 2009. – Vol. 52. – P. 1039–1042.

65. Sani, E. Ultra-High Temperature Ceramics for solar receivers: spectral and high-temperature emittance characterization / E. Sani, L. Mercatelli, D. Jafrancesco, J.L. Sans, D. Sciti // J. Eur. Opt. Soc. Rap. Public – 2012. – Vol. 7. – P. 12052.
66. Wuchina, E. UHTCs Ultra-High Temperature Ceramic Materials for Extreme Environment Applications / E. Wuchina, E. Opila, M. Opeka, W. Fahrenholtz, I. Talmy // ECS Interface – 2007. – Vol. 16. – P. 30–36.
67. Okamoto, H. Bull. Alloy Phase Diag. – 1990. – Vol. 11. – № 5. – P. 513–519.
68. Cahn, R.W. Binary Alloy Phase Diagrams / R.W. Cahn – Second edition. – Ohio: ASM International, 1991 — 3589 p.
69. Feng, L. Synthesis and densification of nano-crystalline hafnium carbide powder / L. Feng, S.H. Lee, H. Wang, H.S. Lee // J. Eur. Ceram. Soc. – 2015. – Vol. 35. – P. 4073–4081.
70. Réjasse, F. TEM study of the reaction mechanisms involved in the carbothermal reduction of hafnia / F. Réjasse, G. Trolliard, O. Rapaud, A. Maître, J. David // RSC Adv. – 2015. – Vol. 5, № 56. – P. 45341–45350.
71. Weisenseel, B. Enhancement of the Carbothermal Reduction of Hafnium Oxide by Silicon: Enhancement of the Carbothermal Reduction of HfO_2 / B. Weisenseel, J. Harris, M. Stempf, S.E. Wolf, T. Fey, P. Greil // Adv. Eng. Mater. – 2017. – Vol. 19, № 1. – P. 1600377.
72. Желанкин, В.И. Условия образования карбида гафния при восстановлении HfO_2 углеродом / В.И. Желанкин, В.С. Куцев, Б.Ф. Ормонт // Ж. неорг. химии – 1962. – Т. 7, № 8. – С. 1762–1764.
73. Sacks M.D. Carbothermal reduction synthesis of nanocrystalline zirconium carbide and hafnium carbide powders using solution-derived precursors / Sacks M.D., Wang C.-A., Yang Z., Jain A. // J. Mater. Sci. – 2004. – Vol. 39, № 19 – P. 6057–6066.

74. Zhang, J. Temperature-dependent mechanical properties of ZrC and HfC from first principles / J. Zhang, J.M. McMahon // J. Mater. Sci. – 2021. – Vol. 56. – P. 4266–4279.

75. Silvestroni, L. Microstructure and properties of HfC and TaC-based ceramics obtained by ultrafine powders / L. Silvestroni, A. Bellosi, C. Melandri, D. Sciti, J.X. Liu, G.J. Zhang // J. Eur. Ceram. Soc. – 2011. – Vol. 31. – P. 619–627.

76. Лякишев, Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем [Текст] / Н.П. Лякишев. – М.: Машиностроение. – 2001. – С. 872.

77. Симоненко, Е.П. Карботермическое получение порошка высокодисперсного монокарбида тантала / Е.П. Симоненко, Н.А. Игнатов, Ю.С. Ежов, В.Г. Севастьянов, В.П. Мешалкин, Н.Т. Кузнецов // Вестн. Самар. гос. аэрокосм. ун-та – 2011. – Т. 1. – № 25. – С. 93–100.

78. Hassine, N.A. Synthesis of refractory metal carbide powders via microwave carbothermal reduction / N.A. Hassine, J.G.P. Binner, T.E. Cross // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 1995. – Vol. 13, № 6. – P. 353–358.

79. Kwon, D.H. Fabrication of ultrafine TaC powders by mechanochemical process / D.H. Kwon, S.H. Hong, B.K. Kim // Mater. Lett. – 2004. – Vol. 58. – № 30. – P. 3863–3867.

80. Ma, M. Synthesis of TaC nanopowders by liquid precursor route / M. Ma, W. Shen, P. Zhang, J. Zhang, Q. Wang, C. Ge // Mater. Lett. – 2011. – Vol. 65. – № 1. – P. 96–99.

81. Шкиро, В.М. Исследование закономерностей горения смесей тантала с углеродом / В.М. Шкиро, Г.А. Нерсисян, И.П. Боровинская // Физика горения и взрыва – 1978. – Т. 4. – С. 58–64.

82. Мержанов, А.Г. О роли газофазного переноса при горении системы тантал-углерод / А.Г. Мержанов, А.С. Рогачев, А.С. Мукасян, Б.М. Хусид, И.П. Боровинская, Б.Б. Хина // Инж.-физ. журн. – 1990. – Т. 59. – № 1. – С. 5–13.

83. Liu, H. Temperature-dependent mechanical properties of TaC and HfC / H. Liu, K. Tong, X. Feng et al. // J. Mater. Sci. – 2023. – Vol. 58. – P. 157–169.
84. Bellosi, A. Fast Densification of ultra-high-temperature ceramics by spark plasma sintering / A. Bellosi, F. Monteverde, D. Sciti // Int. J. Appl. Ceram. Technol. – 2006. – Vol. 3. – P. 32–40.
85. Sarian, S. Diffusion of ^{44}Ti in TiC_x / S. Sarian // J. Appl. Phys. – 1969. – Vol. 40. – P. 3515–3520.
86. Korchagin, M.A. The effect of mechanical treatment on the rate and limits of combustion in SHS processes / M.A. Korchagin, T.F. Grigorieva, A.P. Barinova, N.Z. Lyakhov // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. – 2000. – Vol. 9. – P. 307–320.
87. Denton, A.R. Vegard's law / A.R. Denton, N.W. Ashcroft // Phys. Rev. A – 1991. – Vol. 43. – № 6. – P. 3161–3164.
88. Valencia, D.P. High Electrocatalytic Response of Ultra-refractory Ternary Alloys of Ta-Hf-C Carbide toward Hydrogen Evolution Reaction in Acidic Media / D.P. Valencia, L. Yate, W. Aperador, Y. Li, E. Coy // J. Phys. Chem. C – 2018. – Vol. 122. – № 44. – P. 25433–25440.
89. Coy, E. Study of nanostructured ultra-refractory Tantalum-Hafnium-Carbide electrodes with wide electrochemical stability window / E. Coy, V. Babacic, L. Yate, K. Zaleski, Y. Kim, J.S. Reparaz, B. Dorling, B. Graczykowski, I. Iatsunskyi, K. Siuzdak // Chem. Eng. J. – 2021. – Vol. 415. – P. 128987.
90. Lavrentyev, A.A. Electronic structure of cubic $\text{Hf}_x\text{Ta}_{1-x}\text{C}_y$ carbides from X-ray spectroscopy studies and cluster self-consistent calculations / A.A. Lavrentyev, B.V. Gabrelian, V.B. Vorzhev, I.Ya. Nikiforov, O.Yu. Khyzhun, J.J. Rehr // J. Alloys Compd. – 2008. – Vol. 462. – № 1–2. – P. 4–10.
91. Cedillos-Barraza, O. Sintering behaviour, solid solution formation and characterisation of TaC, HfC and TaC–HfC fabricated by spark plasma sintering / O. Cedillos-Barraza, S. Grasso, N. Al Nasiri, D.D. Jayaseelan, M.J. Reece, W.E. Lee // J. Eur. Ceram. Soc. – 2016. – Vol. 36. – No 7. – P. 1539–1548.

92. Savvatimskiy, A.I. Thermophysical properties of the most refractory carbide $Ta_{0.8}Hf_{0.2}C$ under high temperatures (2000–5000 K) / A.I. Savvatimskiy, S.V. Onufriev, S.A. Muboyadzhyan // J. Eur. Ceram. Soc. – 2019. – Vol. 39. – № 4. – P. 907-914.
93. Fischer, J.J. Hot-pressing mixed carbides of Ta, Hf, and Zr / J.J. Fischer // Am. Ceram. Soc. Bull. – 1964. – Vol. 43. – № 3. – P. 183–185.
94. Kurbatkina, V.V. SHS processing and consolidation of Ta–Ti–C, Ta–Zr–C, and Ta–Hf–C carbides for ultra-high-temperatures application / V.V. Kurbatkina, E.I. Patsera, E.A. Levashov, S. Vorotilo // Adv. Eng. Mater. – 2018. – Vol. 20. – P. 1701075.
95. Симоненко, Е.П. Золь-гель синтез высокодисперсного карбида тантала-гафния Ta_4HfC_5 / Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, М.И. Петричко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // Ж. неорг. химии – 2019. – Т. 64. – № 11. – С. 1127–1135.
96. Zhang, C. Solid solution synthesis of tantalum carbide-hafnium carbide by spark plasma sintering / C. Zhang, A. Gupta, S. Seal, B. Boesl, A. Agarwal // J. Am. Ceram. Soc. – 2017. – Vol. 100. – P. 1853–1862.
97. Ha, D. Synthesis and properties of $(Hf_{1-x}Ta_x)C$ solid solution carbides / D. Ha, K. Kim, J. Han, S. Kang // Ceram. Int. – 2018. – Vol. 44. – P. 19247–19253.
98. Gasch, M.J. Ultra High Temperature Ceramic Composites / M.J. Gasch, D.T. Ellerby, S.M. Johnson // Handbook of Ceramic Composites, ed. N.P. Bansal. — Dordrecht: Springer, 2005. – P. 197-224.
99. Shabalin, I.L. Ultra-High Temperature Materials II. Refractory Carbides I (Ta, Hf, Nb and Zr Carbides) [Текст] / I.L. Shabalin. – Dordrecht: Springer. – 2019. — 755 p.
100. Adamovskii, A.A. Carbides of transition metals in abrasive machining (Review) / A.A. Adamovskii // Powder Metall. Met. Ceram. – 2007. – Vol. 46. – P. 595–607.

101. Barnier, P. Hot-pressing kinetics of zirconium carbide / P. Barnier, C. Brodhag, F. Thevenot // J. Mater. Sci. – 1986. – Vol. 21. – № 7. – P. 2547–2552.
102. Landwehr, S.E. Microstructure and mechanical characterization of ZrC–Mo cermets produced by hot isostatic pressing / S.E. Landwehr, G.E. Hilmas, W.G. Fahrenholtz, I.G. Talmy, S.G. DiPietro // Mater. Sci. Eng. A – 2008. – Vol. 497. – № 1. – P. 79–86.
103. Song, G.M. Elevated temperature ablation resistance and thermophysical properties of tungsten matrix composites reinforced with ZrC particles / G.M. Song, Y.J. Wang, Y. Zhou // J. Mater. Sci. – 2001. – Vol. 36. – № 19. – P. 4625–4631.
104. Lidman, W.G. Reactions during sintering of a zirconium carbide-niobium cermet / W.G. Lidman, H.J. Hamjian // J. Am. Ceram. Soc. – 1952. – Vol. 35. – P. 236–240.
105. Тот, Л. Карбиды и нитриды переходных металлов [Текст] / Л. Тот. – М.: Мир. – 1974. – 294 с.
106. Knotek, O. On spinodal decomposition in magnetron-sputtered (Ti,Zr) nitride and carbide thin films / O. Knotek, A. Barimani // Thin Solid Films – 1989. – Vol. 174. – № 1. – P. 51–56.
107. Ma, T. Effect of synthesis temperature and aging on the microstructure and hardness of Ti-Zr-C / T. Ma, P. Hedström, J. Odqvist // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 2018. – Vol. 73. – P. 99–105.
108. Adjaoud, O. First-principles phase diagram calculations for the HfC–TiC, ZrC–TiC, and HfC–ZrC solid solutions / O. Adjaoud, G. Steinle-Neumann, B.P. Burton, A. van de Walle // Phys. Rev. B – 2009. – Vol. 80. – № 13. – P. 134112.
109. Mroz, C. Processing TiZrC and TiZrB₂ / C. Mroz // Mater. Sci. Eng. – 1994. – Vol. 73. – № 4. – P. 78–81.
110. Guo, X.J. High hardness (TiZr)C ceramic with dislocation networks / X.J. Guo, X.T. Xin, W. Bao, X.G. Wang, Q.Q. Yang, Y. Zeng, G.J. Zhang, F. Xu // J. Am. Ceram. Soc. – 2022. – Vol. 105. – P. 5984–5993.

111. Li, Y. Consolidation of titanium carbide with zirconium carbide by spark plasma sintering / Y. Li, H. Katsui, T. Goto // Key Eng. Mater. – 2014. – Vol. 616. – P. 52–55.
112. Li, Y. Spark plasma sintering of TiC–ZrC composites / Y. Li, H. Katsui, T. Goto // Ceram. Int. – 2015. – Vol. 41. – P. 7103–7108.
113. Kurbatkina, V.V. Part 2. Structure, mechanical and thermophysical properties of consolidated ceramics based on (Hf,Ta)B₂ / V.V. Kurbatkina, E.I. Patsera, E.A. Levashov, A.N. Timofeev // Ceram. Int. – 2018. – Vol. 44. – P. 4320–4329.
114. Kurbatkina, V.V. Conditions for fabricating single-phase (Ta,Zr)C carbide by SHS from mechanically activated reaction mixtures / V.V. Kurbatkina, E.I. Patsera, S.A. Vorotilo, E.A. Levashov, A.N. Timofeev // Ceram. Int. – 2016. – Vol. 42. – № 13 – P. 16491–16498.
115. Fu, Z. Composites fabricated by self-propagating high-temperature synthesis / Z. Fu, H. Wang, W. Wang, R. Yuan // J. Mater. Process. Technol. – 2003. – Vol. 137. – P. 30–34.
116. Li, Y. Phase decomposition of TiC–ZrC solid solution prepared by spark plasma sintering / Y. Li, H. Katsui, T. Goto // Ceram. Int. – 2014. – Vol. 41. – P. 14258–14262.
117. Li, Y. Effect of heat treatment on the decomposition of TiC–ZrC solid solutions by spark plasma sintering / Y. Li, H. Katsui, T. Goto // J. Eur. Ceram. Soc. – 2016. – Vol. 36. – P. 3795–3800.
118. Pande, C.S. Nanomechanics of Hall-Petch relationship in nanocrystalline materials / C.S. Pande, K.P. Cooper // Prog. Mater. Sci. – 2009. – Vol. 54. – P. 689–706.
119. Ma, T. Self-organizing nanostructured lamellar (Ti,Zr)C - A superhard mixed carbide / T. Ma, P. Hedström, V. Strom, A. Masood, I. Borgh, A. Blomqvist, J. Odqvist // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 2015. – Vol. 51. – P. 25–28.

120. Babu, R.P. A transmission electron microscopy study of discontinuous precipitation in the high misfit system (Ti,Zr)C / R.P. Babu, T. Ma, P. Hedström, J. Odqvist // Mater. Today Commun. – 2020. – Vol. 25. – P. 101281.

121. Xiang, J.Y. Mechanochemically activated synthesis of zirconium carbide nanoparticles at room temperature: a simple route to prepare nanoparticles of transition metal carbides / J.Y. Xiang, S.C. Liu, W.T. Hu, Y. Zhang, C.K. Chen, P. Wang, J.L. He, D.L. Yu, B. Xu, Y.F. Lu, Y.J. Tian, Z.Y. Liu // J. Eur. Ceram. Soc. – 2011. – Vol. 31. – P. 1491–1496.

122. Xiang, J.Y. Spark plasma sintering of the nonstoichiometric ultrafine-grained titanium carbides with nano superstructural domains of the ordered carbon vacancies / J.Y. Xiang, W.T. Hu, S.C. Liu, C.K. Chen, Y. Zhang, P. Wang, H.T. Wang, F.S. Wen, B. Xu, D.L. Yu, J.L. He, Y. Tian, Z. Liu // Mater. Chem. Phys. – 2011. – Vol. 130. – P. 352–360.

123. Liu, S. Mechanical properties of nanocrystalline TiC–ZrC solid solutions fabricated by spark plasma sintering / S. Liu, W. Hu, J. Xiang, F. Wen, B. Xu, D. Yu, J. He, Y. Tian, Z. Liu // Ceram. Int. – 2014. – Vol. 40. – P. 10517–10522.

124. Teber, A. The effect of Ti substitution by Zr on the microstructure and mechanical properties of the cermet $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{C}$ sintered by SPS / A. Teber, F. Schoenstein, F. Têtard, M. Abdellaoui, N. Jouini // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 2012. – Vol. 31. – P. 132–137.

125. Teber, A. Fabrication, microstructure and mechanical properties of novel bulk binderless $(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})\text{C}$ carbides prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering / A. Teber, F. Schoenstein, M. Abdellaoui, N. Jouini // Ceram. Int. – 2012. – Vol. 38. – P. 4929–4933.

126. Levashov, E.A. Structure and properties of precipitation-hardening ceramic Ti–Zr–C and Ti–Ta–C materials / E.A. Levashov, V.V. Kurbatkina, A.A. Zaitsev, S.I. Rupasov, E.I. Patsera, A.A. Chernyshev, Ya.V. Zubavichus, A.A. Veligzhanin // Phys. Met. Metallogr. – 2010. – Vol. 109. – P. 95–105.

127. Patsera, E.I. Production of ultra-high temperature carbide (Ta,Zr)C by self-propagating high-temperature synthesis of mechanically activated mixtures / E.I. Patsera, E.A. Levashov, V.V. Kurbatkina, D.Yu. Kovalev // *Ceram. Int.* – 2015. – Vol. 41. – P. 8885–8893.
128. Li, H. Near-Infrared Emission Property of ZrC–TiC Solid Solution Prepared by Combustion Synthesis / H. Li, S. Shuang, G. He, Z. Yang, J. Li // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* – 2019. – Vol. 678. – P. 012123.
129. Niu, B. Effect of solid solution formation on densification of spark plasma sintered ZrC ceramics with TiC as sintering aid / B. Niu, F. Zhang, W. Ji, J. Zhang, H. Wang, W. Weimin // *Adv. Appl. Ceram.* – 2015. – Vol. 115. – P. 55–59.
130. Shaocun, L. Mechanical properties of nanocrystalline TiC–ZrC solid solutions fabricated by spark plasma sintering / L. Shaocun, H. Wentao, X. Jianyong, W. Fusheng, X. Bo, Y. Dongli, H. Julong, T. Yongjun, L. Zhongyuan // *Ceram. Int.* – 2014. – Vol. 40. – P. 10517–10522.
131. Bernard, F. Mechanical alloying in SHS research / F. Bernard, E. Gaffet // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* – 2001. – Vol. 10. – P. 109–132.
132. Широков, Ю.Г. Механохимия в технологии катализаторов [Текст] / Ю.Г. Широков. – Иваново: Изд. ИГХТУ, 2005. – 350 с.
133. Ivanov, E. Materials and Process Design through Mechanochemical Route / E. Ivanov, C. Suryanarayana // *J. Mater. Synth. Process.* – 2000. – Vol. 8. – P. 235–244.
134. Khoa, H.X. Planetary Ball Mill Process in Aspect of Milling Energy / H.X. Khoa, S. Bae, S. Bae, B. Kim, J.S. Kim // *J. Korean Powder Metall. Inst.* – 2014. – Vol. 21. – P. 155–164.
135. Chuev, I.I. Effects of titanium high energy ball milling on the solid-phase reaction $\text{Ti} + \text{C}$ / I.I. Chuev, D.Yu. Kovalev // *Mater. Chem. Phys.* – 2022. – Vol. 283. – P. 126025.

136. Grigorieva T. Combination of SHS and mechanochemical synthesis for nanopowder technologies / T. Grigorieva, M. Korchagin, N. Lyakhov // KONA Powder Part. – 2002. – № 20. – P. 144–158.

137. Гусев, А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии [Текст] / А.И. Гусев. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. – 416 с.

138. El-Eskandarany, M.S. Mechanically induced carbonization for formation of nanocrystalline TiC alloy / M.S. El-Eskandarany, M. Omori, T. Kamiyama, T. Konno // Sci. Rep. Res. Inst. – 1997. – Vol. 43. – P. 181–193.

139. Landwehr, S.E. Processing of ZrC–Mo cermets for high temperature applications, part II: pressureless sintering and mechanical properties / S.E. Landwehr, G.E. Hilmas, W.G. Fahrenholtz, I.G. Talmy // J. Am. Ceram. Soc. – 2008. – Vol. 91. – № 3. – P. 873–878.

140. Мержанов, А.Г. Процессы горения и синтез материалов [Текст] / А.Г. Мержанов. – Черноголовка: ИСМАН, 1998. – 511 с.

141. Мержанов, А.Г. Твердопламенное Горение [Текст] / А.Г. Мержанов, А.С. Мукасян. – М: Торус Пресс, 2007. – 336 с.

142. Рогачев, А.С. Горение для синтеза материалов: введение в структурную макрокинетику [Текст] / А.С. Рогачев, А.С. Мукасян. – М.: Физматлит, 2012. – 398 с.

143. Телепа, В.Т. Получение композита TiC–30 вес.% Fe методом электротеплового взрыва под давлением / В.Т. Телепа, В.А. Щербаков, А.В. Щербаков // Письма о материалах – 2016. – Т. 6. – № 4. – С. 286–289.

144. Князик, В.А. Макрокинетика высокотемпературного взаимодействия титана с углеродом в условиях электротеплового взрыва / В.А. Князик, А.Г. Мержанов, В.Б. Соломонов, А.С. Штейнберг // Физика горения и взрыва – 1985. – Т. 2, № 3. – С. 69–73.

145. Бостанджиян, С.А. Моделирование электротеплового взрыва в безгазовых системах, помещенных в электропроводную среду / С.А. Бостанджиян, И.С. Гордополова, В.А. Щербаков // Физика горения и взрыва – 2013. – Т. 49. – № 6. – С. 53–61.

146. Левашов, Е.А. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [Текст] / Е.А. Левашов, А.С. Рогачев, В.И. Юхвид, И.П. Боровинская. – М: Издательство БИНОМ, 1999. – 176 с.
147. Vorotilo, S. SHS of Silicon-Based Ceramics for the High-Temperature Applications / S. Vorotilo, A.Y. Potanin, I.V. Iatsyuk, E.A. Levashov // Adv. Eng. Mater. – 2018. – Vol. 20. – № 8. – P. 1800200.
148. Мержанов, А.Г. Силовое компактирование и высокотемпературная реодинамика / А.Г. Мержанов, А.М. Столин // Инж.-физ. журн. – 1992. – Т. 63. – № 5. – С. 515–516.
149. Shteinberg, A.S. Macrokinetics of high-temperature heterogeneous reaction: SHS aspects / A.S. Shteinberg, V.A. Knyazik // Pure Appl. Chem. – 1992. – Vol. 64. – P. 965–976.
150. Knyasik, V.A. High-Temperature Interaction in the Ta-C System under Electrothermal Explosion Conditions / V.A. Knyasik, A.S. Shteinberg // J. Mater. Synth. Process. – 1993. – Vol. 1. – No. 2. – P. 85–92.
151. Князик, В.А. Автоматическая установка для изучения реакционной кинетики самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / В.А. Князик, А.Е. Денисенко, Е.А. Черноморская, А.С. Штейнберг // Приборы и техника эксперимента – 1991. – Т. 34. – № 4. – С. 164–167.
152. Shteinberg, A.S. Macrokinetics of high-temperature heterogeneous reaction: SHS aspects / A.S. Shteinberg, V.A. Knyazik // Pure Appl. Chem. – 1992. – Vol. 64. – No. 7. – P. 965–976.
153. Щербаков, А.В. Макрокинетика электротеплового взрыва в системах Ti–C и Ta–C в условиях квазиизостатического сжатия: дис. канд. физ.-мат. наук: 1.3.17. – ИСМАН, Черногоровка, 2021.
154. Knyazik, V.A. Thermal analysis of high-speed high-temperature reactions of refractory carbide synthesis / V.A. Knyazik, A.S. Shteinberg, V.I. Gorovenko // J. Therm. Anal. Calorim. – 1993. – Vol. 40. – No. 1. – P. 363–371.

155. Щербаков, В.А. Ультратугоплавкий композит Hf_4ZrC_5 , полученный электротепловым взрывом под давлением / В.А. Щербаков, А.Н. Грядунов, М.И. Алымов // Докл. РАН. Химия, науки о материалах – 2021. – Т. 496. – С. 44–47.
156. Щербаков, В.А. Экзотермический синтез и консолидация однофазного ультратугоплавкого композита Ta_4ZrC_5 / В.А. Щербаков, А.Н. Грядунов, С.Г. Вадченко, М.И. Алымов // Докл. Акад. наук – 2019. – Т. 488. – № 2. – С. 153–156.
157. Shiryayev, A. Thermodynamics of SHS processes: an advanced approach / A. Shiryayev // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. – 1995. – Vol. 4. – No. 4. – P. 351–362.
158. Padalko, A.G. Differential barothermal analysis (DBA) of Ni-base alloys / A.G. Padalko, A.N. Veselov, S.P. Avduhin, G.D. Nipan, V.P. Sanygin // J. Therm. Anal. Calorim. – 2003. – Vol. 72. – P. 791–799.
159. Самохин А.В. Плазменная установка для сфероидизации металлических порошков в потоке термической плазмы / А.В. Самохин, А.А. Фадеев, Д.Е. Кирпичёв, Н.В. Алексеев, В.И. Берестенко, А.Г. Асташов, И.Д. Завертяев // Патент РФ RU2756327 C1. – 2021.
160. Самохин А. Плазменная сфероидизация микропорошков жаропрочного сплава на основе моноалюминиды никеля / А. Самохин, Ю. Цветков, Н. Алексеев, А. Фадеев, М. Синайский, Е. Левашов, Ю. Капланский // Докл. Акад. наук – 2018. – № 483 (4). – С. 403–408.
161. Криштал, М.М. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ в примерах практического применения [Текст] / М.М. Криштал. – М.: Техносфера, 2009. – 208 с.
162. Боуэн, Д.К. Высокора разрешающая рентгеновская дифрактометрия и топография [Текст] / Д.К. Боуэн. – М.: Наука, 2002. – 273 с.
163. Богдан, Т.В. Основы рентгеновской дифрактометрии [Текст] / Т.В. Богдан. – М.: Изд-во МГУ, 2012. – 64 с.

164. ГОСТ 9450-76. Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников. – М.: Издательство стандартов, 1976. – 35 с.

165. ГОСТ 20018–74. Сплавы твердые спеченные. Метод определения плотности. – М.: Издательство стандартов, 1986. – 14 с.

166. 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.

167. 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.

168. Еремина, М.А. Синтез карбогидрида титана при механоактивации в жидком углеводороде / М.А. Еремина, С.Ф. Ломаева, И.Н. Бурнышев, Д.Г. Калюжный, Г.Н. Коньгин // Журнал неорг. химии – 2018. – Т. 63. – С. 1257–1265.

169. Kozawa, T. Effect of ball collision direction on a wet mechanochemical reaction / T. Kozawa, K. Fukuyama, K. Kushimoto et al. // Sci. Rep. – 2021. – Vol. 11. – P. 210.

170. 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.

171. 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.

172. Kurbatkina, V.V. Self-propagating high-temperature synthesis of single-phase binary tantalum-hafnium carbide $(Ta,Hf)C$ and its consolidation by

hot pressing and spark plasma sintering / V.V. Kurbatkina, E.I. Patsera, E.A. Levashov, A.N. Timofeev // *Ceram. Int.* – 2018. – Vol. 44. – № 4. – P. 4320–4329.

173. Andrievskii, R.A. Melting point in systems ZrC–HfC, TaC–ZrC, TaC–HfC / R.A. Andrievskii, N.S. Strel'nikova, N.I. Poltoratskii, E.D. Kharkhardin, V.S. Smirnov // *Powder Metall. Met. Ceram.* – 1967. – Vol. 6. – P. 65–67.

174. Симоненко, Е.П. Синтез высокодисперсных сверхтугоплавких карбидов тантала-циркония Ta_4ZrC_5 и тантала-гафния Ta_4HfC_5 через золь-гель технику / Е.П. Симоненко, Н.А. Игнатов, Н.П. Симоненко, Ю.С. Ежов, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов // *Ж. неорг. химии* – 2011. – Т. 56. – № 11. – С. 1763–1769.

175. Jiang, J. Preparation and Characterization of UltraHigh-Temperature Ternary Ceramics Ta_4HfC_5 / J. Jiang, S. Wang, W. Li // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2016. – Vol. 99. – № 100. – P. 3198–3201.

176. Wang, B. Microstructural evolution and mechanical properties of in situ nano Ta_4HfC_5 reinforced SiBCN composite ceramics / B. Wang, D. Li, Z. Yang, D. Jia, J. Guan, H. Peng, D. Cai, P. He, X. Duan, Y. Zhou, T. Zhang, C. Gao // *J. Adv. Ceram.* – 2020. – Vol. 9. – P. 739–748.

177. Simonenko, E.P. Effect of nanocrystalline SiC addition on reactive SPS and oxidation resistance of Ta_4HfC_5 ceramics / E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, E.K. Papynov, O.O. Shichalin, A.A. Belov, I.A. Nagornov, P.Yu. Gorobtsov, N.T. Kuznetsov // *Ceram. Int.* – 2023. – Vol. 49. – № 6. – P. 9691–9701.

178. Vegard, L. VI. Results of crystal analysis / L. Vegard // *Philos. Mag. J. Sci.* – 1916. – Vol. 32. – P. 65–96.

179. 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.

180. 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.
181. Елманов, Г.Н. Физика твердого тела. Физическое материаловедение Т. 1 [Текст] / Г.Н. Елманов, А.Г. Залужный, В.И. Скрытний, Е.А. Смирнов, В.Н. Яльцев. – М.: МИФИ, 2021. – 764 с.
182. Jiang, M. A comparative study of the mechanical and thermal properties of defective ZrC, TiC and SiC / M. Jiang, J.W. Zheng, H.Y. Xiao, Z.J. Liu, X.T. Zu // *Sci. Rep.* – 2017. – Vol. 7. – № 1.
183. Ma, T. Microstructure evolution during phase separation in Ti–Zr–C / T. Ma, R. Borrajo-Pelaez, P. Hedstrom, I. Borgh, A. Blomqvist, S. Norgen, J. Odqvist // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* – 2016. – Vol. 61. – P. 238–248.
184. 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.

ПРИЛОЖЕНИЕ

