

К. т. н. **В. П. Рева** (✉), **В. Ю. Ягофаров**, **А. Э. Филатенков**, **А. А. Назаренко**

ФГАОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет»,
г. Владивосток, Россия

УДК 546.82'261:66.091

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КАРБИДА В УСЛОВИЯХ ВИБРАЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ ПОРОШКОВ ГАФНИЯ И САЖИ

Представлены результаты исследований механоактивации смеси порошков гафния и сажи в условиях интенсивной вибрационной обработки с использованием помольных тел из твердого сплава ВК6 и стали ШХ15. Показано, что вибрационная обработка исходных компонентов начиная с первых секунд активации приводит к механохимическому синтезу карбида гафния. Причем в предлагаемых условиях обработки предпочтительно использование стальных помольных тел.

Ключевые слова: вибрационная обработка, механоактивация (МА), карбид гафния, механохимический синтез.

ВВЕДЕНИЕ

Карбид гафния обладает высокой температурой плавления (3959 ± 84) °С и является самым тугоплавким материалом из известных [1], что предопределяет его использование для производства огнеупорных, жаропрочных и абразивных материалов, для дисперсионного упрочнения сплавов. Карбид гафния применяется также для изготовления регулирующих стержней ядерных реакторов, твердых сплавов с повышенными прочностными характеристиками, а также для плазменного напыления покрытий.

Распространенным способом получения карбида гафния является твердофазная реакция при нагревании порошкообразного гафния или его оксида в присутствии сажи. Скорость твердофазной реакции при термической активации низкая, так как определяется скоростью диффузионных процессов [2]. Химическое взаимодействие между твердыми реагентами можно существенно ускорить за счет применения механической активации (МА). При механохимическом синтезе твердофазная реакция протекает во время механической обработки исходных компонентов [3, 4]. В последние десятилетия механохимическим синтезом создан широкий ряд химических соединений [5–10].

Настоящую работу проводили с целью исследования специфики механохимического синтеза карбида в процессе вибрационной обработки порошка гафния в присутствии углерода.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Гафний использовали в виде порошка, полученного кальцийтермическим восстановлением, марки ГФМ-1 дисперсностью менее 50 мкм и чистотой 98,7 %. В качестве углеродсодержащего материала применяли сажу марки П-803. Порошок гафния перед использованием термообрабатывали при 150 °С в течение 3 ч в сушильном шкафу BINDER VD 53/115, Германия. В системе Hf–C образуется карбид гафния HfC с широкой областью гомогенности [11, 12]. Расчет компонентов для механохимического синтеза HfC осуществляли, исходя из стехиометрии HfC_{0,8}. Активацию исходных компонентов и механохимический синтез осуществляли в герметичном контейнере (механореакторе) энергонапряженной вибромельницы [13], работающей при частоте колебаний контейнера 750 мин⁻¹ и амплитуде 90 мм.

Виброобработку смеси Hf + C осуществляли в воздушной атмосфере. В качестве помольных тел применяли шары диаметром 14 мм из твердого сплава ВК-6 (94 % WC + 6 % Co) либо из стали ШХ15. Интенсивность измельчения (отношение массы исходных материалов к массе помольных шаров) составляла 1 : 30, длительность помола 0,5–45 мин. Для воспроизводимости начальных условий виброобработки механореактор с исходными компонентами предварительно помещали в сушильный шкаф и выдерживали в течение 2 ч при температуре 25 °С. О прохождении механохимических процессов судили по изменению температуры в механореакторе, измеряемой на его внешней стенке с помощью инфракрасного лазерного пирометра С-20.1.

Фазовый состав порошковых продуктов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker, Германия) в Си K_α-излучении по стандартной методике. Идентификацию соединений, входящих в состав исследуе-



В. П. Рева
E-mail: festurvp@mail.ru

мых образцов, выполняли в автоматическом режиме поиска EVA с использованием банка порошковых данных PDF-2. Распределение частиц по размерам, гранулометрический состав устанавливали с помощью лазерного анализатора частиц Analysette 22 NanoTec/MikroTec/XT фирмы Fritsch, Германия. Морфологию поверхности, форму и размер частиц порошков исследовали с помощью растрового электронного микроскопа Ultra plus (Carl Zeiss, Германия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На начальном этапе исследования вибрационную обработку исходных компонентов осуществляли в механореакторе с использованием помольных

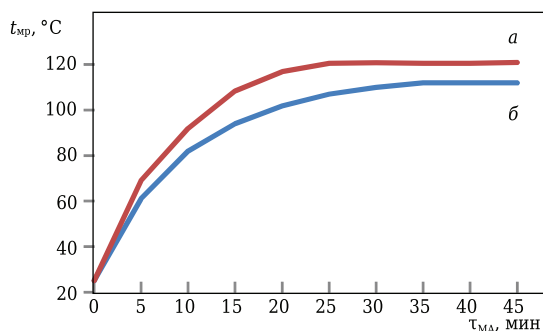


Рис. 1. Температура механореактора $t_{мр}$ в зависимости от длительности МА $\tau_{МА}$: а — смесь Hf + C; б — порошок гафния; помольные тела из твердого сплава ВК-6

шаров из твердого сплава ВК-6. Представлено изменение температуры механореактора $t_{мр}$ в зависимости от длительности МА $\tau_{МА}$ порошка гафния в присутствии сажи и без нее (рис. 1): $t_{мр}$ при МА системы Hf–C на 10–15 °C выше, чем при обработке порошка гафния без добавки углерода, что свидетельствует о возникновении ме-ханохимических реакций, сопровождающихся значительным экзотермическим тепловым эффектом. При этом $t_{мр}$ стабильно возрастает до 25 мин МА, а затем стабилизируется и остается на одном уровне вплоть до 45 мин МА.

Результаты РФА порошковых продуктов, полученных в результате МА смеси Hf + C, показаны на рис. 2. На дифрактограмме смеси Hf + C, подвергшейся МА в течение 0,5 мин, регистрируются реф-лексы гафния, а также карбидов гафния и воль-фрама. Очевидно, что карбид гафния образовался в результате механохимического взаимодействия гафния с углеродом. Присутствие на дифракто-грамме рефлексов карбида вольфрама является следствием интенсивного микроабразивного износа и выкрашивания материала помольных шаров при заданных режимах вибрационной об-работки. Содержание намолотого материала по-мольных шаров составляло от 10 до 40 % от массы обрабатываемой смеси при $\tau_{МА}$ от 0,5 до 45 мин. При этом максимальный намол, определяемый взвешиванием помольных шаров до и после окон-чания МА смеси Hf + C, наблюдался в первые

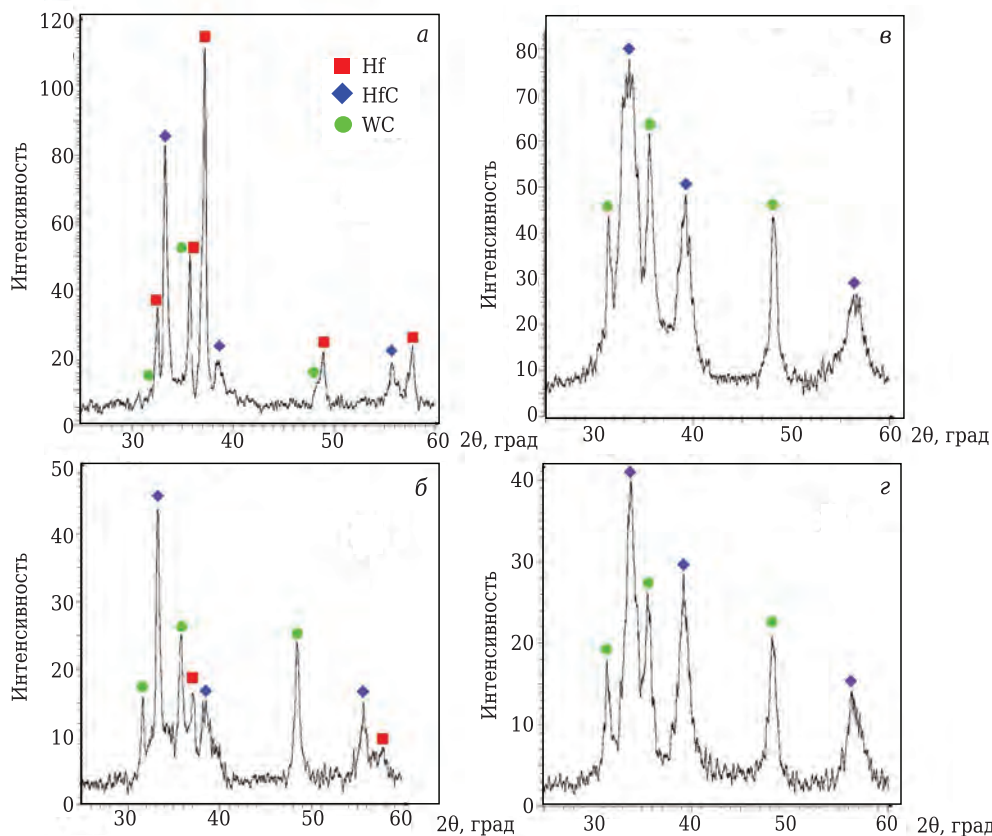


Рис. 2. Дифрактограммы порошка после МА смеси Hf + C в течение 0,5 (а), 5 (б), 25 (в) и 45 мин (г); помольные тела из твердого сплава ВК6

15 мин и составлял до 75–80 % от потери массы шаров при 45-мин виброобработке. При МА порошка гафния без добавки углерода максимальное содержание намолотого материала не превышало 7 % от массы обрабатываемого порошка.

Увеличение $\tau_{\text{МА}}$ до 5 мин приводит к снижению содержания гафния, и при 25-мин обработке на дифрактограмме регистрируются только реф-

лексы HfC и WC (рис. 2, б, в). Дальнейшее увеличение $\tau_{\text{МА}}$ до 45 мин приводит к снижению интенсивности и увеличению ширины рефлексов карбида гафния, что свидетельствует о повышении его дисперсности и согласуется с морфологией частиц синтезируемых продуктов (рис. 3) и результатами их исследования на лазерном анализаторе частиц (рис. 4). Наибольшей дисперсностью обла-

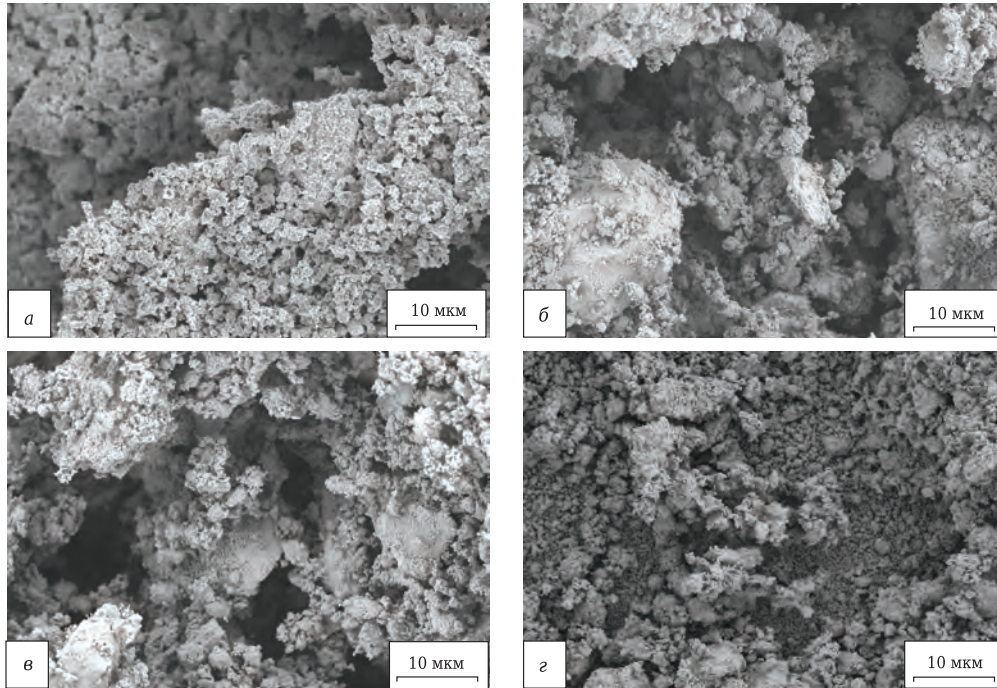


Рис. 3. Морфология частиц порошка после МА смеси $\text{Hf} + \text{C}$ в течение 5 (а), 15 (б), 25 (в) и 45 мин (г). $\times 5000$

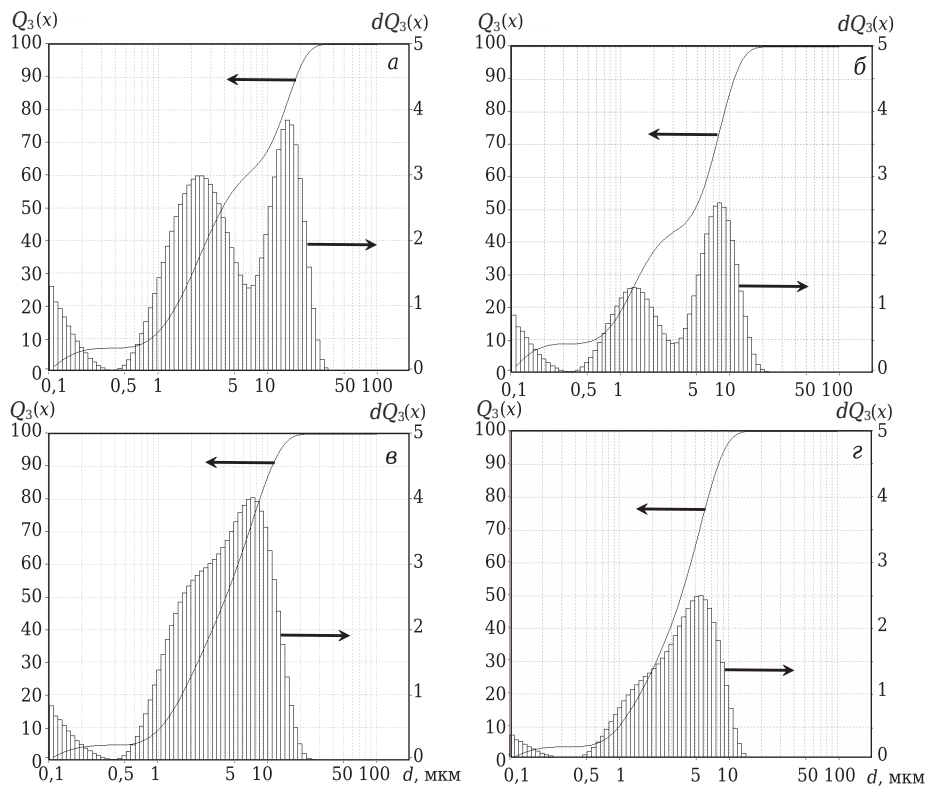


Рис. 4. Гистограмма порошка после МА смеси $\text{Hf} + \text{C}$; $\tau_{\text{МА}}$, мин: а – 5; б – 15; в – 25; г – 45; помольные тела из твердого сплава ВК6

дает порошок, полученный после 45-мин МА смеси Hf + C; при этом 95 % частиц порошка имеют размер менее 10 мкм. Присутствие в порошках, обработанных в течение 5–15 мин, порядка 7–9 % частиц размерами менее 0,5 мкм обусловлено появлением части непрореагировавшего углерода, что визуально фиксировалось при разгрузке механореактора после окончания МА. В порошках, подвергнутых вибрационной обработке в течение 25–45 мин, присутствие свободного углерода не наблюдалось. Таким образом, МА смеси Hf + C в течение 25–45 мин с использованием помольных шаров из твердого сплава приводит к формированию карбидного композита HfC + WC.

Дальнейшее исследование процессов МА смеси Hf + C в условиях вибрационной обработки

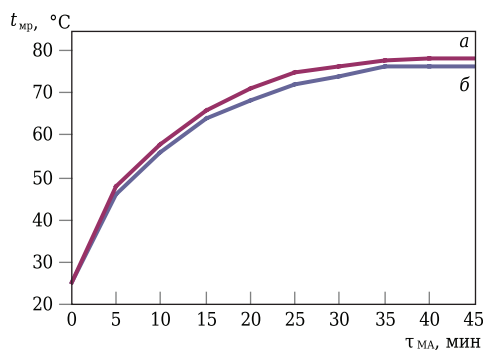


Рис. 5. Температура механореактора $t_{\text{мр}}$ в зависимости от $\tau_{\text{МА}}$: а — смесь Hf + C; б — порошок гафния; помольные тела из стали ШХ15

проводили с использованием в качестве помольных тел шаров из стали ШХ15. Термограмма процесса МА порошка гафния в присутствии сажи и без нее показана на рис. 5. В данном случае разница $t_{\text{мр}}$ при МА порошка гафния и системы Hf–C не превышала 3 °C. По сравнению с температурой, фиксируемой при вибрационной обработке смеси Hf + C и чистого порошка гафния с применением помольных шаров из твердого сплава (см. рис. 1), снижение составило соответственно 46 и 35 °C при $\tau_{\text{МА}} = 25$ мин.

Результаты РФА порошковых продуктов, полученных в результате МА смеси Hf + C в течение 0,5 мин (рис. 6, а), показали присутствие на дифрактограмме рефлексов гафния и карбидов гафния; при этом содержание HfC составляло порядка 40 %. Увеличение $\tau_{\text{МА}}$ приводит к снижению содержания гафния и повышению доли HfC (рис. 6, б, в). При $\tau_{\text{МА}} = 15$ мин дополнительно регистрируются рефлексы железа, что свидетельствует о намоле материала помольных тел, фиксируемом РФА. При $\tau_{\text{МА}} = 25$ мин на дифрактограмме наблюдаются только рефлексы HfC и железа; при этом содержание последнего составляет порядка 13 %. Увеличение $\tau_{\text{МА}}$ до 45 мин приводит к дальнейшему повышению содержания железа. При этом начиная от $\tau_{\text{МА}} = 15$ мин вплоть до окончания МА происходит снижение дисперсности частиц (рис. 7), обусловленное формированием микроагрегатов, состоящих из частиц HfC и же-

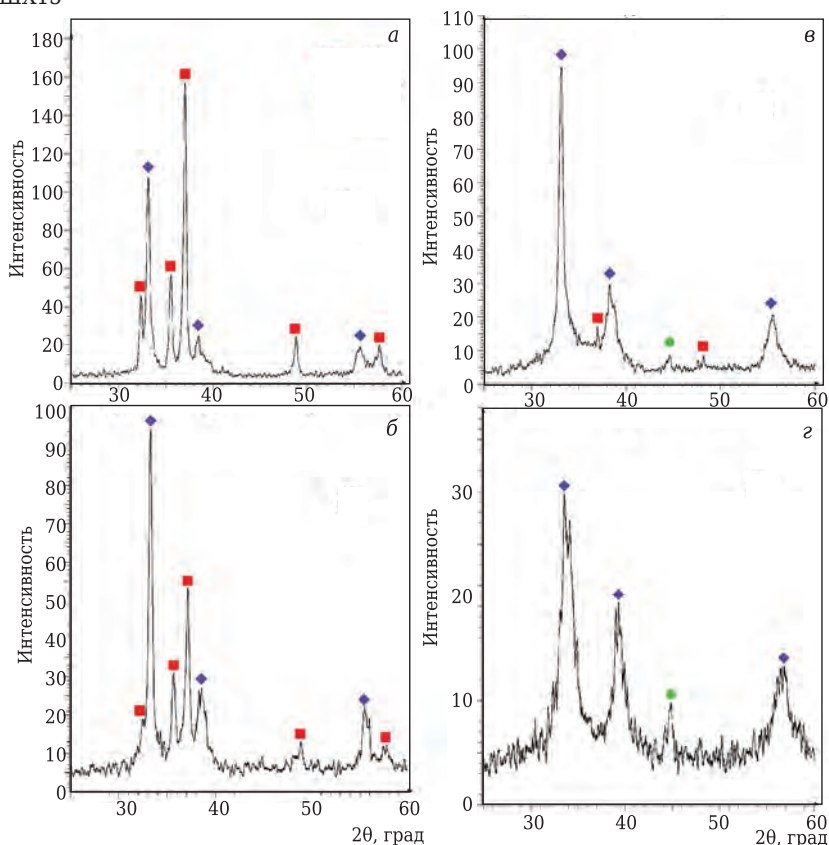


Рис. 6. Дифрактограммы порошка после МА смеси Hf + C в течение 0,5 (а), 5 (б), 15 (в) и 45 мин (г): ■ — Hf; ◆ — HfC; ● — Fe; помольные тела из стали ШХ15

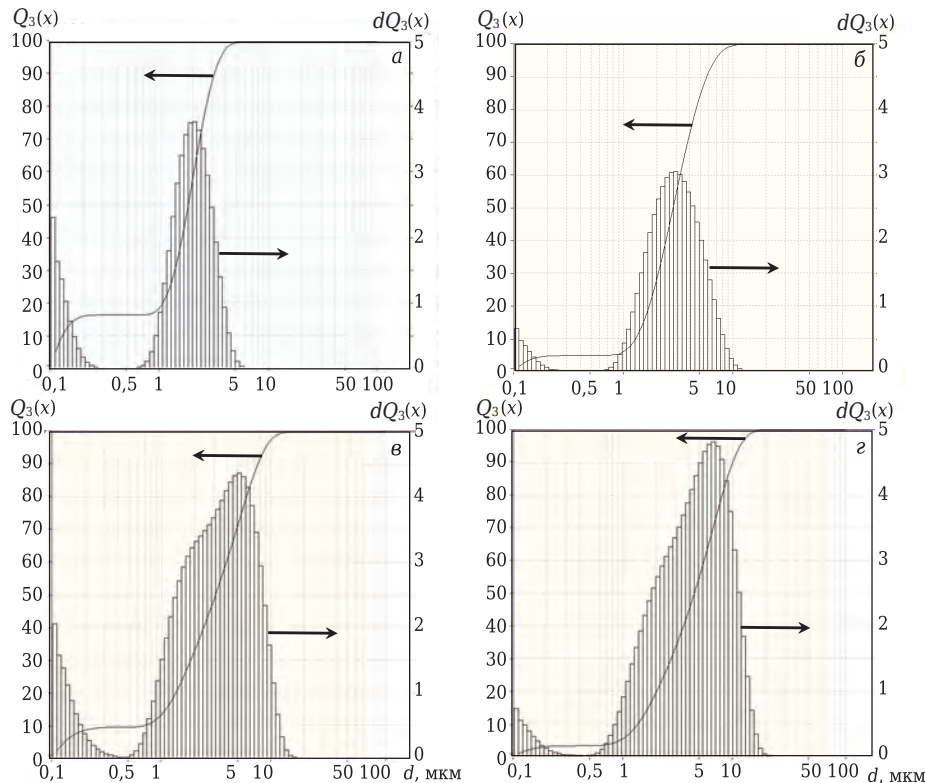


Рис. 7. Гистограмма порошка после МА смеси Hf + C; $\tau_{\text{МА}}$, мин: а — 5; б — 15; в — 25; г — 45; помольные тела из стали ШХ15

Фазовый состав смеси Hf + C в зависимости от $\tau_{\text{МА}}$, мин, с использованием помольных шаров из ВК6 / ШХ15

Компонент	Содержание компонента, %, при $\tau_{\text{МА}}$, мин				
	0,5	5	15	25	45
Hf	46 / 60	17 / 35	8 / 12	0 / 0	0 / 0
HfC	34 / 40	54 / 65	61 / 83	65 / 87	62 / 78
WC	20 / 0	29 / 0	31 / 0	35 / 0	38 / 0
Fe	0 / 0	0 / 0	0 / 5	0 / 13	0 / 22

леза. Сравнительный состав продуктов МА смеси Hf + C в зависимости от материала применяемых помольных шаров приведен в таблице.

Таким образом, появление механохимических реакций в смеси Hf + C начинается при $\tau_{\text{МА}} = 0,5 \div 25$ мин независимо от материала помольных шаров. Намол твердосплавных шаров значительно превышает намол стальных, что связано с низкой пластичностью твердого сплава и его выкрашиванием в процессе соударения шаров друг с другом и со стенками механореактора в условиях энергонапряженной вибрационной обработки.

Высказано предположение [14] о механизме механохимических реакций в смеси Hf + C при ее МА в высокоэнергетической шаровой планетарной мельнице. Механохимическое взаимодействие протекает с образованием на первом этапе композита Hf/C, последующим плавлением гафния, растеканием его по поверхности частиц сажи и кристаллизацией HfC. Обработка

в течение 2 мин приводит к образованию композита Hf/C, увеличение $\tau_{\text{МА}}$ способствует формированию смеси HfC и непрореагировавшего Hf. Завершение механохимической реакции с образованием чистого HfC происходит при $\tau_{\text{МА}} = 8$ мин.

По данным электронной микроскопии и лазерного анализа частиц, в условиях интенсивной вибрационной обработки исходных компонентов этап предварительного формирования композита Hf/C не выявлен. Очевидно, в рассматриваемых условиях МА механохимический синтез HfC реализуется в микрообъемах смеси Hf + C локально в зонах контакта соударяющихся помольных тел начиная с момента запуска вибрационной обработки исходных компонентов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Механическая активация смеси порошков гафния и сажи в процессе обработки в энергонапряженной вибрационной мельнице способствует механохимическому синтезу HfC. Использование помольных шаров из твердого сплава в условиях интенсивной вибрационной обработки нецелесообразно ввиду их сильного износа и трудоемкости процесса рафинирования синтезированного HfC. Порошок карбида гафния, полученный при МА смеси Hf + C с использованием стальных помольных тел, обладает приемлемым составом для применения в порошковой и традиционной металлургии, а также для производства огнеупорных и абразивных материалов.

Библиографический список

1. **Cedillos-Barraza, O.** Investigating the highest melting temperature materials: A laser melting study of the TaC–HfC system / O. Cedillos-Barraza, D. Manara, K. Boboridis [et al.] // Scientific Reports. — 2016. — Vol. 6. — P. 1–11. DOI: 10.1038/srep37962.
2. **Третьяков, Ю. Д.** Твердофазные реакции / Ю. Д. Третьяков. — М. : Химия, 1978. — 360 с.
3. **Аввакумов, Е. Г.** Механические методы активации химических процессов / Е. Г. Аввакумов. — Новосибирск : Наука, 1986. — 303 с.
4. **Болдырев, В. В.** Реакционная способность твердых веществ / В. В. Болдырев. — Новосибирск : Изд-во СО РАН, 1997. — 303 с.
5. **Попович, А. А.** Механохимический синтез тугоплавких соединений / А. А. Попович. — Владивосток : ДВГТУ, 2003. — 201 с.
6. **Болдырев, В. В.** Механохимия и механическая активация твердых веществ / В. В. Болдырев // Успехи химии. — 2006. — Т. 75, № 3. — С. 203–216.
7. **Григорьева, Т. Ф.** Механический синтез в металлических системах / Т. Ф. Григорьева, А. П. Баринаева, Н. З. Ляхов. — Новосибирск : Параллель, 2008. — 312 с.
8. **Аввакумов, Е. Г.** Перспективы мягкого механохимического синтеза / Е. Г. Аввакумов // Химия в интересах устойчивого развития. — 2014. — Т. 22, № 4. — С. 359–369.
9. **Рева, В. П.** Формирование твердого сплава VK8 с использованием порошка карбида вольфрама, синтезированного по механохимической технологии / В. П.

Рева, Д. В. Онищенко, В. В. Петров [и др.] // Новые огнеупоры. — 2013. — № 7. — С. 39–43.

Reva, V. P. Formation of hard alloy VK8 using tungsten carbide powder synthesized by mechanochemical technology / V. P. Reva, D. V. Onishchenko, V. V. Petrov [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2013. — Vol. 54, № 4. — P. 295–298.

10. **Рева, В. П.** Приоритетные критерии механохимического синтеза карбидов титана и вольфрама с участием различных углеродных компонентов / В. П. Рева, Д. В. Онищенко, В. Г. Курявый // Металлург. — 2012. — № 12. — С. 41–46.

11. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений : справочник ; под ред. Т. Я. Косолаповой. — М. : Металлургия, 1986. — 928 с.

12. Диаграммы состояния двойных металлических систем : справочник. В 3 т. Т. 1 ; под общ. ред. Н. П. Лякишева. — М. : Машиностроение, 1997. — 1024 с.

13. **Popovich, A. A.** Mechanochemical method for obtaining powders of refractory compounds / A. A. Popovich, V. P. Reva, V. N. Vasilenko [et al.] // Poroshkovaya Metallurgiya. — 1993. — № 2. — P. 37–43.

14. **Григорьева, Т. Ф.** Получение карбида гафния методами механохимии и радиационного воздействия / Т. Ф. Григорьева, Б. П. Толочко, П. В. Логачев [и др.] // Расплавы. — 2017. — № 4. — С. 302–308. ■

Получено 18.10.17

© В. П. Рева, В. Ю. Ягофаров, А. Э. Филатенков, А. А. Назаренко, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

19-й ВСЕМИРНЫЙ КОНГРЕСС ПО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЮ

19TH WORLD CONGRESS ON MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

11–13 июня 2018 г. г. Барселона, Испания

Theme: Science and Technology of Materials from Nano to Macro level

<https://materialsscience.conferenceseries.com/europe/>