

Б. Мехдихан¹ (✉), Г. Х. Борхани¹, С. Р. Бахши¹, Х. Р. Бахарванди²

¹ Технологический университет Малик аль-Аштар, отделение материаловедения, г. Исфахан, Иран

² Технологический университет Малик аль-Аштар, отделение материаловедения, г. Тегеран, Иран

УДК 666.3:[546.883*261+546.883*171]:621.039.542.33(55)

ВЛИЯНИЕ ПОМОЛА И ТЕМПЕРАТУРЫ СПЕКАНИЯ TaC-TaV₂-КОМПОЗИТА НА ПАРАМЕТРЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ И СООТНОШЕНИЕ C/Ta

Изучены параметры кристаллической решетки порошкообразного материала TaC-TaV₂, который был получен механохимическим способом и плазменно-искровым спеканием. Порошок TaC-V₄C измельчали в течение 3, 6, 9 и 12 ч и спекали в искровой плазме. Параметры кристаллической решетки TaC-TaV₂ и соотношение C/Ta рассчитывали методом Нельсона - Рили (Nelson - Riley) и по уравнению Штормса (Storms). Компоненты порошка TaC-V₄C вступали в реакцию, в результате чего получали композит TaC-TaV₂. Образование фаз и морфологию порошка в процессе измельчения и спекания исследовали с применением рентгеновского дифрактометра (XRD) и растрового электронного микроскопа FE-SEM. Параметры кристаллической решетки порошков увеличивались по мере их измельчения и повышения температуры спекания.

Ключевые слова: механохимический процесс (MCP), плазменно-искровое спекание (SPS), карбид тантала, параметр кристаллической решетки, соотношение C/Ta.

ВВЕДЕНИЕ

Тантало-углеродистую систему исследовали многие авторы в течение последних пятидесяти лет. Точка плавления TaC достигает 4000 °C (рис. 1). Это один из самых высоких известных показателей [1]. Карбид тантала представляет коммерческий интерес, поскольку имеет высокую точку плавления, повышенный предел прочности при растяжении, большую твердость, высокую химическую стойкость и т. д. Благодаря этим свойствам TaC используется в качестве усиливающей фазы в композитах и сверхпрочных сплавах [1–5]. Карбид тантала является также прочным огнеупорным материалом, обладающим повышенной температурной стабильностью, поэтому его можно использовать в соплах ракет [2]. Кроме того, TaC применяется в качестве стойкого к износу и к абразивному истиранию материала при изготовлении режущего инструмента, шлифовальных кругов и т. д. [1, 6]. К сожалению, монокристаллический TaC трудно уплотнить из-за его высококовалентного связующего характера, низкого коэффициента самодиффузии и высокой энергии активации вязкого потока [7, 8]. Авторы статьи [9] использовали C и V₄C в качестве спекающей добавки для улучшения уплотнения TaC [9]. При этом в результате высокотемпературного

спекания, низкого давления и механохимического процесса происходит частичное разложение TaC на Ta₂C и TaC_x (0,83 ≤ x ≤ 0,94). Авторы настоящей статьи получили TaC-TaV₂ с помощью спекания. Были использованы TaC и V₄C по стехиометрической реакции [9]:



$$\Delta H_{298}^0 = -59,67 \text{ кДж/моль.}$$

Цель исследования — обнаружение карбидных фаз при различных соотношениях C/Ta и

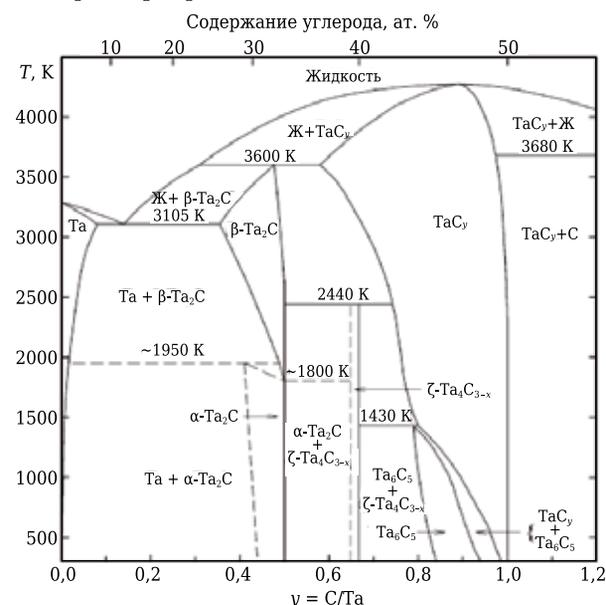


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы Ta-C [12]

✉
Б. Мехдихан
E-mail: beh_mehdikhani@yahoo.com

определение механических свойств образующихся однофазных карбидов или многофазных композитов [10].

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Штиниц (Stienitz) [11] изучал механические свойства композитов с C/Ta = 0,91, TaC (0,8 и 0,81) и TaC_{0,45}. В составах с C/Ta 0,91 и 0,81 использовали крупнозернистый порошок тантала, который образует однородную микроструктуру; в нашем исследовании он не рассматривается. Гемикарбид (hemicarbid) тантала TaC_{0,45} обладает самыми высокими показателями вязкости разрушения и прочности при очень низкой твердости, состав TaC_{0,8} — самыми низкими показателями вязкости разрушения и прочности при очень высокой твердости. Микротвердость по Виккерсу измеряли под нагрузкой 1 Н на приборе компании «Shimadzu», Япония. Испытание проводили при комнатной температуре. Предел прочности при изгибе определяли на приборе Волперта (Wolpert) при 3-точечном изгибе не менее семи брусков размерами 10 × 4 мм.

Обнаружено, что показатель C/Ta связан с параметром кристаллической решетки a_0 линейной зависимостью. Параметр кристаллической решетки (при C/Ta = -25,641 + 5,9757 a_0) рассчитывали по уравнению Штормса [13] (рис. 2); $a_0_{\text{TaC}_{0,99}} = 4,4565 \text{ \AA}$, что близко к результату, полученному при исследовании на рентгеновском дифрактометре ($a_0 = 4,4155 \text{ \AA}$). Поскольку точка плавления TaC составляет примерно 3900 °C [14], трудно получить точный результат при измерении температуры плавления, так как при очень высокой температуре происходит быстрое испарение углерода, а в результате испарения углерода наблюдается изменение составов. Неравновесная фаза ξ между Ta₂C и TaC_{0,7} была обнаружена при исследованиях Лессера и Бантера (Lesser and Banter) и подтверждена другими исследователями [10].

Авторами настоящей статьи доказано влияние процесса образования TaC–TaB₂ в ходе механохимического процесса на соотношение C/Ta. Особое внимание уделено влиянию высокотемпературного спекания композита TaC–TaB₂ на отношение C/Ta.

ХОД ЭКСПЕРИМЕНТА

Сырьевые материалы

Характеристика сырья приведена в табл. 1. Содержание TaC в порошке TaC составило более 99 %. Основные примеси, мас. %: Nb 0,3, Fe 0,1, O 0,20, свободный углерод 0,15, N 0,05, а также Al, Ca, K, Na, Ti — в общем количестве менее 0,05 мас. %. Степень чистоты В₄С менее 95 мас. %, а примеси в нем присутствовали в виде свободного углерода. Количество примеси кислорода в исходном порошке TaC составило 0,15 %. Кислород

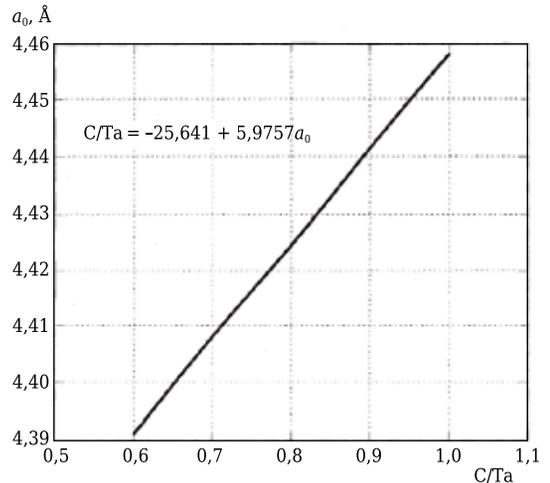


Рис. 2. Параметр кристаллической решетки a_0 TaC как функция соотношения C/Ta [15]

Таблица 1. Характеристики сырьевых материалов

Материал	Степень чистоты, %	Размер частиц	Производитель
TaC	99	1,25 мкм	Ningxia Orient
В ₄ С	>95	300 нм	Jingangzuan

присутствует либо в виде поверхностного оксидного слоя, либо в виде кислорода, растворенного в кристаллической решетке TaC. Концентрация кислорода в образцах, подвергнутых плазменно-искровому спеканию (SPS), снизилась, поскольку он вступает в реакцию со свободным углеродом, содержащимся либо в исходном TaC, либо в добавке В₄С.

Изготовление порошка

В цилиндре из полиамида (250 мл) смешивали 25 г TaC и 2,0 мас. % В₄С. В качестве мелющих тел использовали 150 г мелющих шаров белого корунда. Порошок измельчали в планетарной шаровой мельнице при комнатной температуре в атмосфере *n*-гексана и аргона. Соотношение масс шаров и порошка составляло 20 : 1, частота вращения емкости 250 об/мин. Продолжительность измельчения 3, 6, 9 и 12 ч. Процесс измельчения прерывался при отборе небольших проб порошка для проведения анализа.

Плазменно-искровое спекание

Плазменно-искровое спекание было применено для объединения порошков TaC–В₄С и TaC–TaB₂. Спекание проводили в среде аргона при 1900 °C и давлении 30 МПа. Скорость нагрева 100 °C/мин. После достижения максимальной температуры продолжительность выдержки составила 10 мин. Образцы толщиной 4–5 и диаметром 15 мм были изготовлены с применением графитовых штампов и пресс-форм. Теоретическая плотность спеченных композитов была определена с помощью закона смесей. Кажущуюся плотность измеряли методом Архимеда; были определены также отно-

сительная плотность и открытая пористость. Фазовый состав анализировали на рентгеновском дифрактометре (XRD).

Результаты анализа на XRD

Фазовый состав в ходе измельчения определяли на дифрактометре марки «Philips X'PERT MPD» с использованием отфильтрованного $\text{Cu K}\alpha$ -излучения ($\lambda = 0,1506 \text{ нм}$). Параметр кристаллической решетки вещества с кубической симметрией a прямо пропорционален постоянной величине d кристаллической решетки в любой кристаллографической плоскости [15]:

$$a = \frac{d}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \tag{2}$$

где h, k, l — коэффициенты Миллера (Miller).

Метод Нельсона – Рили использовали для того, чтобы минимизировать ошибки, вызванные отклонением вариации 2θ . Параметр кристаллической решетки a TaC был рассчитан по не менее чем трем пикам по уравнению [16]

$$F(\theta) = \frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right). \tag{3}$$

Силиконовый образец с крупными зернами и без дефектного уширения использовали в качестве стандарта для того, чтобы повысить точность аппаратурного уширения. Затем ошибка дифрактометра была устранена с помощью уравнения [16]

$$b = b_{\text{size}} + b_{\text{strain}} = \sqrt{b_0^2 - b_s^2}, \tag{4}$$

где b_s — длительность импульса на уровне половины амплитуды (FWHM) основного пика стандартного силиконового образца ($2\theta = 28,5^\circ$), использованного для калибровки; b_0 — длительность импульса на уровне половины амплитуды (FWHM) пиков TaC; b_s и b_0 были рассчитаны с помощью программы X-Pert High Score.

Размер кристаллитов и внутреннюю деформацию образцов μ рассчитывали по расширению пиков рентгеновской дифракции с помощью метода Уиллиамсона – Холла (Williamson – Hall) [17]:

$$\beta \cos \theta = k \lambda / d + 2 \epsilon \sin \theta, \tag{5}$$

где β — ширина пика дифракции при интенсивности в половину максимума; θ — угол дифракции Брэгга (Bragg); k — постоянная величина (со значением 0,9); λ — длина волны используемого излучения; d — средний размер кристаллита; ϵ — поверхностное натяжение порошка.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ методом рентгеновской дифракции

Программу HSC Chemistry использовали для обнаружения возможной реакции с помощью термодинамических данных. На рис. 3 показаны графики рентгеновской дифракции порошков исходного TaC и TaC–TaB₂ после измельчения в течение разного времени. На рис. 4 показаны графики рентгеновской дифракции порошка TaC–TaB₂, измельченного в течение 12 ч и спеченного при различной температуре (1900–2100 °C). Параметры TaC в процессе измельчения измеряли методом Уиллиамсона – Холла (Williamson – Hall) (см. рис. 4). Длительность импульса на уровне половины амплитуды (FWHM) дифракционного пика становится шире по мере увеличения продолжительности измельчения в результате натяжения и все большей степени измельчения порошка (refinement of powder). На рис. 5 показан график $\beta \cos \theta$ в зависимости от $\sin \theta$ [8]. Средние размеры зерен TaC, рассчитанные по данным анализа методом рентгеновской дифракции, составляли

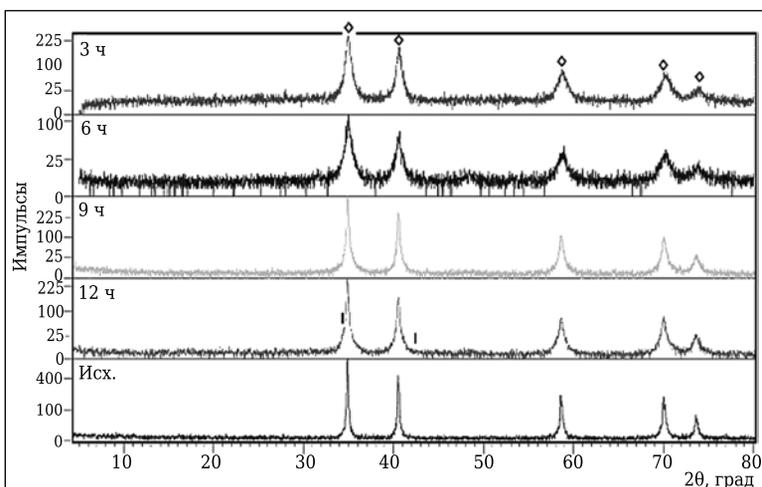


Рис. 3. Рентгенограммы порошков исходного TaC и TaC–B₄C в процессе измельчения: \diamond — TaC; I — TaB₂; на кривых указана длительность измельчения

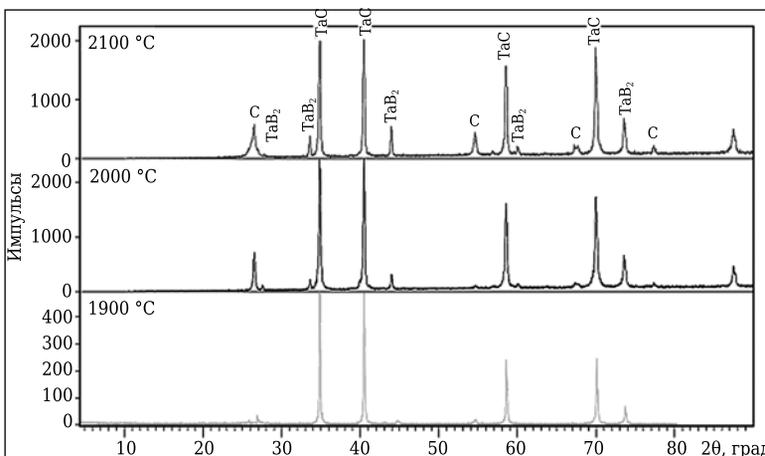


Рис. 4. Рентгенограммы образцов TaC–TaB₂, спеченных при разной температуре (указана на кривых)

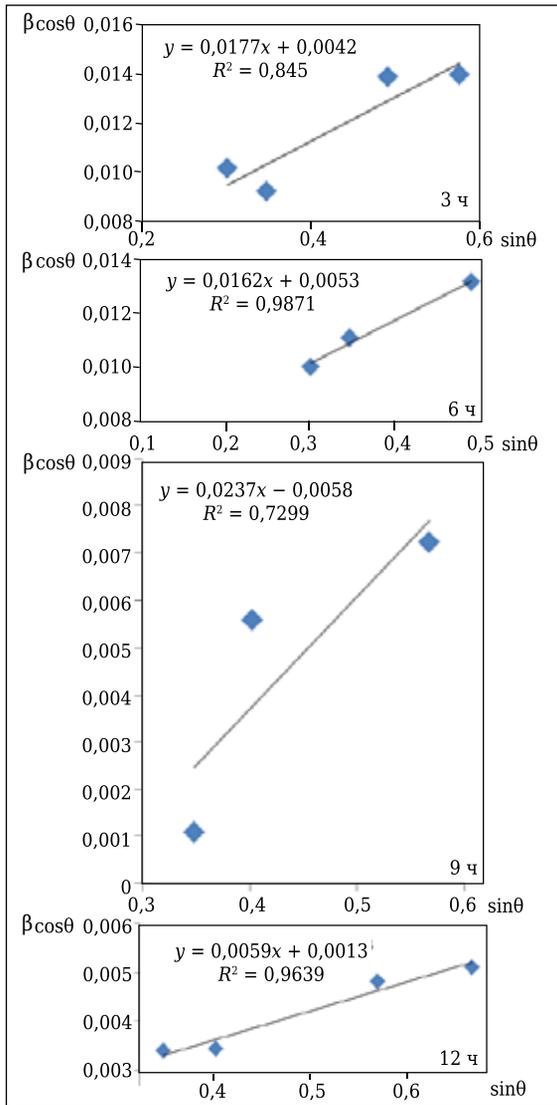


Рис. 5. График $\beta \cos \theta$ в зависимости от $\sin \theta$ для расчета гранулометрического состава с помощью метода Уиллиамсона – Холла

примерно 330, 255, 233 и 123 нм у образцов с продолжительностью измельчения исходных порошков соответственно 3, 6, 9 и 12 ч.

TaC обладает структурой кристалла типа B1 (с гранецентрированной кубической кристаллической решеткой). С помощью метода рентгеновской дифракции было обнаружено, что параметр кристаллической решетки исходного порошка равен 4,4554 Å. Это соответствует TaC_{0,983}, рассчитанному на основе взаимосвязи между параметром решетки и составом, полученным по уравнению Штурмса (2). Параметр кристаллической решетки порошка TaC, полученного после измельчения в течение 3, 6, 9 и 12 ч, был рассчитан методом Нельсона – Рили по анализу рентгеновской дифракции (рис. 6). С помощью этого метода точный параметр кристаллической решетки можно получить путем удлинения функции параметра решетки и его соединения с нулевым содержанием параметра

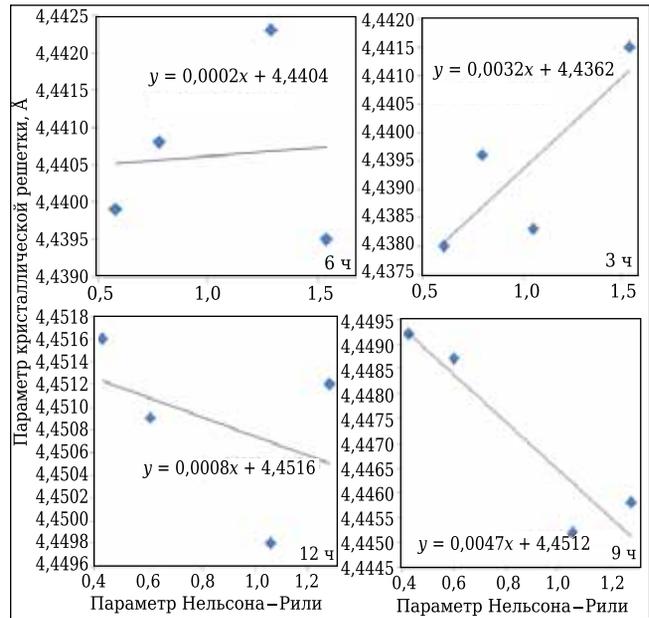


Рис. 6. Анализ спеченных образцов с помощью метода Нельсона – Рили

Нельсона – Рили. Из рис. 6 видно, что параметр решетки увеличивается по мере повышения продолжительности измельчения. Изменение параметра решетки образцов после измельчения в течение 3, 6, 9 и 12 ч приведено в табл. 2.

Метод Нельсона – Рили

Результаты показали, что параметр решетки возрастает по мере увеличения продолжительности измельчения; при этом В₄С разлагается с образованием TaB₂ (см. рис. 1). В табл. 2 представлены показатели соотношения С/Та у TaC_y с кристаллической симметрией в разных образцах. Показатели С/Та увеличиваются по мере продления продолжительности измельчения образцов сырого порошка [16]. Параметр решетки спеченных образцов также был рассчитан с помощью метода Нельсона – Рили. Результаты показаны на рис. 7. Повышение температуры спекания ведет к увеличению параметра кристаллической решетки спеченных образцов.

У исходного TaC показатель С/Та был равен 1,006. Оказалось, что добавка В₄С приводит к снижению соотношения С/Та. Возможно, это происходит потому, что бор попадает в кристаллическую решетку TaC и заменяет часть углерода. В

Таблица 2. Фазовый состав, параметр кристаллической решетки, соотношение С/Та композитов TaC–TaB₂

Продолжительность измельчения порошка, ч	Фазовый состав	Параметр кристаллической решетки, Å	С/Та
3	TaC _y , В ₄ С	4,4362	0,8684
6	TaC _y , В ₄ С	4,4404	0,8934
9	TaC _y , В ₄ С	4,4512	0,9580
12	TaC _y , В ₄ С	4,4516	0,9604

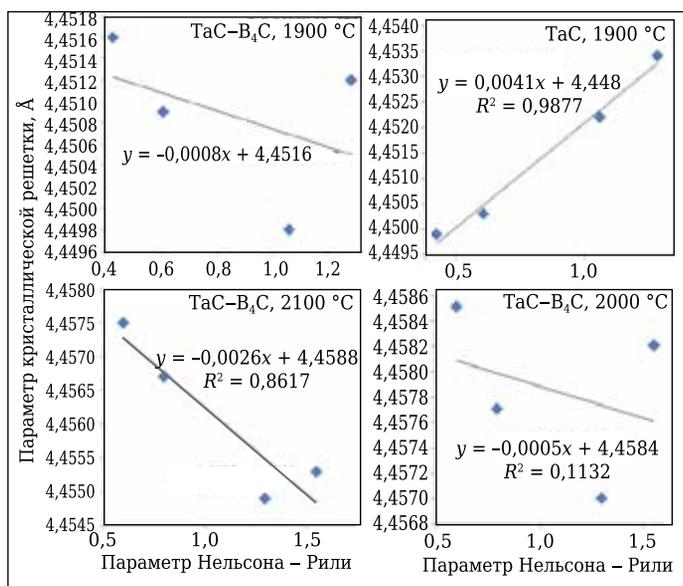
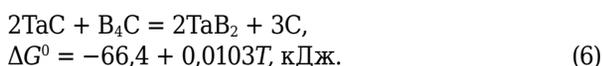


Рис. 7. Исследование образцов, спеченных при разной температуре, с помощью метода Нельсона – Рили

Таблица 3. Фазовый состав и параметр кристаллической решетки композитов ТаС–ТаВ₂

Образец	Фазовый состав	Параметр кристаллической решетки, Å	C/Ta в ТаС _y
TaC (1900 °C)	TaC _y	4,4480	0,9389
TaC–TaB ₂ (1900 °C)	TaC _y , TaB ₂	4,4516	0,9604
TaC–TaB ₂ (2000 °C)	TaC _y , TaB ₂	4,4584	1,001
TaC–TaB ₂ (2100 °C)	TaC _y , TaB ₂	4,4588	1,003

табл. 2 представлены типичные спектры рентгеновской дифракции, фазовый состав и расчетные показатели C/Ta ТаС_y с кубической симметрией в композитах ТаС–ТаВ₂, полученных SPS. Результаты по показателю C/Ta совпадают с результатом Хакетта (Hakett) [18]. Кроме того, у В₄С не обнаруживаются пики рентгеновской дифракции. Это указывает на то, что в системе произошла реакция. Изменение стандартного показателя энергии Гиббса ΔG⁰ указывает на то, что реакция была благоприятна по всему диапазону температур, что, в свою очередь, означает, что В₄С вступил в реакцию с ТаС с образованием ТаВ₂ и С:



Результаты анализа, проведенного на рентгеновском дифрактометре, и термодинамического расчета также совпали с фазовой диа-

граммой Та–В–С [19]. Это означает, что ТаС химически несовместим с В₄С. Что касается всего состава, полученного с добавкой относительно небольших количеств В₄С к ТаС, то по фазовой диаграмме видно, что ТаВ₂ и С были стабильны в присутствии ТаС. Анализ пиков рентгеновской дифракции (см. рис. 3) дает постоянное увеличение количества фазы ТаВ₂, которая образовалась в ходе SPS. Количество образовавшегося ТаВ₂ может достигать 14 мас. % при добавке В₄С в количестве 2 мас. %, если весь имеющийся В₄С был израсходован в ходе реакции (2). На рис. 7 показана свободная энергия реакции как функция температуры. Свободная энергия была рассчитана по базе термодинамических данных в программе HSC. Обнаружено, что свободная энергия реакции отрицательна (–48,0 кДж/моль) при температуре SPS 1900 °C. Это указывает на то, что реакция является не только термодинамически выгодной, но и экзотермической, что способствует дальнейшему уплотнению.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что ТаС–В₄С можно измельчать в течение различных по продолжительности периодов времени. После спекания пики ТаВ₂ становятся интенсивными, а увеличение количества ТаВ₂ ведет к повышению твердости. Благодаря ТаВ₂ улучшается и механическая прочность. Параметр кристаллической решетки достигает 4,4588 Å, а соотношение C/Ta — 1,003 при спекании при 2100 °C и добавке 2,0 мас. % В₄С. Углерод и бор высвободились при высокой температуре из В₄С и растворились в решетке ТаС, так что параметр решетки и показатель C/Ta также увеличились.

Авторы благодарят отделение материаловедения Технологического университета Малик аль-Аштар (Malek-e-Ashtar University of Technology) за предоставление сырьевых материалов для проведения данного исследования, а также отделение строительства Института стандартизации (Standard Research Institute) за предоставление оборудования для проведения экспериментов.

Библиографический список

1. **Squire, T. H.** Material property requirements for analysis and design of UHTC components in hypersonic applications / T. H. Squire, J. Marschall // J. Europ. Ceram. Soc. — 2010. — Vol. 30, № 11. — P. 2239–2251.
2. **Monteverde, F.** Processing and properties of ultra-high temperature ceramics for space applications / F. Monteverde, A. Bellosi, L. Scatteia // Mater. Scien. and Engineering: A. — 2008. — Vol. 485, № 1. — P. 415–421.
3. **Kwon, D.-H.** Fabrication of ultrafine TaC powders by mechano-chemical process / D.-H. Kwon, S.-H. Hong, B.-K. Kim // Materials Letters. — 2004. — Vol. 58, № 30. — P. 3863–3867.
4. **Zhang, X.** Densification and mechanical properties of TaC-based ceramics / X. Zhang, G. E. Hilmas, W. G. Fahrenholtz // Materials Science and Engineering: A. — 2009. — Vol. 501, № 1. — P. 37–43.

5. **Hagemann, G.** Advanced rocket nozzles / *G. Hagemann, H. Immich, T. V. Nguyen, G. E. Dumnov* // *J. Propulsion and Power*. — 1998. — Vol. 14, № 5. — P. 620–634.
6. **Munro, R. G.** Material properties of titanium diboride / *R. G. Munro* // *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*. — 2000. — Vol. 105, № 5. — P. 709–720.
7. **Fahrenholtz, W. G.** Refractory diborides of zirconium and hafnium / *W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas, I. G. Talmy, J. A. Zaykoski* // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 2007. — Vol. 90, № 5. — P. 1347–1364.
8. **Mehdikhani, B.** Synthesis and spark plasma sintering of TaC-TaB₂ nanocomposites / *B. Mehdikhani, S. R. Bakhshi* // *J. Optoelectronics and advanced materials*. — 2014. — Vol. 16, № 11/12. — P. 1311–1316.
9. **Zhang, X.** Hot pressing of tantalum carbide with and without sintering additives / *X. Zhang, G. E. Hilmas, W. G. Fahrenholtz, D. M. Deason* // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 2007. — Vol. 90, № 2. — P. 393–401.
10. **Liu, L.** Microstructure and Mechanical Properties of Spark Plasma Sintered TaC_{0.7} Ceramics / *L. Liu, F. Ye, Y. Zhou* // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 2010. — Vol. 93, № 10. — P. 2945–2947.
11. **Steinitz, R.** Mechanical properties of refractory carbide at high temperature. In *Nuclear Applications of Nonfissionable Ceramics*; ed. by A. Boltax and J. H. Handwerk / *R. Steinitz*. — Amer. Nucl., Hinsdale, IL, 1966. — P. 75–100.
12. **Rudy, E.** Figure 8956-system Ta–C. Phase equilibria diagrams, phase diagrams for ceramics, Vol. X. Boride, Carbides, and Nitrides; ed. by A. E. McHale / *E. Rudy, D. P. Harmon*. — Westerville, OH: The American Ceramic Society, 1994.
13. **Storms, E. K.** The Refractory Carbides; in *Refractory Materials, A Series of Monographs*; ed. by J. L. Margrave / *E. K. Storms*. — New York: Academic Press Inc., 1967. — 94 p.
14. **Zhang, X.** Hot pressing of tantalum carbide with and without sintering additives / *X. Zhang, G. E. Hilmas, W. G. Fahrenholtz, D. M. Deason* // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 2007. — Vol. 90, № 2. — P. 393–401.
15. **Zhang, X.** Densification and mechanical properties of TaC-based ceramics / *X. Zhang, G. E. Hilmas, W. G. Fahrenholtz* // *Materials Science and Engineering: A*. — 2009. — Vol. 501, № 1. — P. 37–43.
16. **Nelson, J. B.** An experimental investigation of extrapolation methods in the derivation of accurate unit-cell dimensions of crystals / *J. B. Nelson, D. Riley* // *Proceedings of the Physical Society*. — 1945. — Vol. 57, № 3. — P. 160.
17. **Williamson, G.** X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram / *G. Williamson, W. Hall* // *Acta Metallurgica*. — 1953. — Vol. 1, № 1. — P. 22–31.
18. **Suryanarayana, C.** X-ray diffraction: a practical approach / *C. Suryanarayana, M. G. Norton*. — New York and London, 1998.
19. **McHale, A. E.** System B–Ta–C. Isothermal Section at 1750 °C. Phase Equilibria Diagrams, Phase Diagrams for Ceramists / *A. E. McHale*. — Westerville, OH: The American Ceramic Society, Vol. X. Borides, Carbides, and Nitrides, 1994. ■

Получено 27.07.15

© Б. Мехдихан, Г. Х. Борхани, С. Р. Бахши,
Х. Р. Бахарванди, 2016 г.
Пер. — С. Н. Клявлина
(ОАО «Комбинат «Магнезит»), 2016 г.



В этом году Научно-технический центр «Бакор» отмечает 25-летие со дня своего официального образования.

За 25 лет работы в НТЦ «Бакор» разработано и освоено более 70 марок огнеупорной, коррозионно-стойкой керамики для высокотемпературных технологических процессов с агрессивной средой, применяемых на участках, подвергающихся высоким химическим, термическим и динамическим нагрузкам. Разработаны и выпускаются в промышленных объемах высокоогнеупорные и теплоизолирующие керамические материалы на основе чистых оксидов для особых условий эксплуатации в тепловых агрегатах атомной промышленности.

* * *

Редколлегия и редакция журнала «Новые огнеупоры» поздравляют коллектив НТЦ «Бакор» с юбилеем, желают компании успехов, процветания и новых достижений в научно-технической деятельности.