6. Гороховский Г.А., Дмитриева Т.В., Граевская Л.М. Встречные процессы механодеструкции и механополимеризации, сопровождающие механообработку системы ПММА-А и ММА-А // Укр.хим.журн. 1979. Т.43, №6. С.618-621.
7. Гороховский Г.А., Граевская Л.М. К вопросу о циклической прочности металлопластов // Докл. АН УРСР. Сер. Б. 1980. №3. С.34-36.
8. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия. 1974. Т.2. 1030 с.
9. Шелимов К.Б., Бутягин П.Ю. О взрывном механохимическом синтезе тугоплавких соединений // ДАН СССР. 1991. Т. 316. № 6. С. 1439-1443.

Ягофаров В.Ю., Назаренко А.А., Титова В.А., Козловский Р.А., Рева В.П.
Синтез карбида при вибрационной обработке гафния и сажи в углеводородных атмосферах

*ФГАОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет»
(Россия, Владивосток)*

doi: 10.18411/lj-11-2019-21

idsp: ljjournal-11-2019-21

Аннотация

Рассматривается механохимический синтез карбида гафния в процессе вибрационной обработки смеси порошков гафния и аморфного углерода в присутствии различных атмосфер. Представлено исследование фазового состава, фракционного и химического состава синтезированных продуктов. Установлено, что использование различных углеводородных атмосфер не препятствуют механохимическому синтезу высокодисперсного карбида гафния.

Ключевые слова: вибрационная обработка, механоактивация, механохимический синтез, карбид гафния, углеводородная атмосфера.

Abstract

The mechanochemical synthesis of hafnium carbide during vibration processing of a mixture of hafnium and amorphous carbon powders in the presence of various atmospheres is considered. The study of the phase composition, fractional and chemical composition of the synthesized products is presented. It has been established that the use of various hydrocarbon atmospheres does not interfere with the mechanochemical synthesis of highly dispersed hafnium carbide.

Key words: vibration processing, mechanical activation, mechanochemical synthesis, hafnium carbide, hydrocarbon atmosphere.

Карбид гафния (HfC) интенсивно исследовался в последние годы в связи с его огромным потенциалом для применения при сверхвысоких температурах, благодаря его высокой температуре плавления (3959 ± 84 °C), фазовой стабильности, а также хорошим термомеханическим и термохимическим свойствам [1,2]. Карбид гафния является перспективным материалом для производства огнеупорных, жаропрочных и абразивных материалов, твердых сплавов с повышенными прочностными характеристиками, стержней ядерных реакторов, а также в качестве легирующего материала для дисперсионного упрочнения сплавов [3].

Традиционный способ получения карбида гафния основан на твердофазной реакции при нагреве порошкообразного гафния или его оксида в присутствии сажи. Одним из альтернативных способов получения карбида гафния является механохимический синтез в планетарной [4], либо вибрационной мельнице [5,6].

Настоящую работу проводили с целью исследования специфики механохимического синтеза карбида, реализуемого в условиях вибрационной

обработки порошка гафния совместно с аморфным углеродом в присутствии углеводородных атмосфер.

В качестве исходных материалов использовали порошок гафния, полученный кальциетермическим восстановлением, марки ГФМ-1 с дисперсностью ≤ 50 мкм и чистотой 98,7%, а также технический углерод марки П-803.

Порошки гафния и сажи перед использованием термически обрабатывались при температуре 150 °С в течение 3 ч в сушильном шкафу. Расчет компонентов для механохимического синтеза карбида гафния осуществляли, исходя из стехиометрии $\text{HfC}_{0,8}$. Активацию исходных компонентов и механохимический синтез карбида гафния осуществляли в герметичном контейнере (механореакторе) энергонапряженной вибромельницы, работающей при частоте колебаний контейнера 750 мин⁻¹ и амплитуде 90 мм. Виброобработка смеси «Hf+C» осуществлялась в атмосфере ацетилена (C_2H_2), смеси газов (пропан+бутан+изобутан), пропана (C_3H_8), воздуха.

Ранее было установлено, что использование размольных шаров из твердого сплава в условиях интенсивной вибрационной обработки нецелесообразно, ввиду их сильного износа и трудоемкости процесса рафинирования синтезированного HfC [10], поэтому в качестве размольных тел использовались шары из стали ШХ15 диаметром 14 мм. Интенсивность измельчения (отношение массы исходных материалов к массе размольных тел) составляла 1:30, время размола 30 мин. Для воспроизводимости начальных условий вибрационной обработки, механореактор с исходными компонентами предварительно помещался в сушильный шкаф и выдерживался в течение 2 ч при температуре 25°С.

Регистрацию изменения температуры в механореакторе осуществляли на внешней стенке механореактора с помощью инфракрасного лазерного пирометра С-20.1.

Фазовый состав порошковых продуктов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker, Германия) в $\text{Cu K}\alpha$ -излучении по стандартной методике. Идентификация соединений, входящих в состав исследуемых образцов, выполнялась в автоматическом режиме поиска EVA с использованием банка порошковых данных PDF-2. Распределение размера частиц, гранулометрический состав устанавливали с помощью лазерного анализатора частиц «Анализетте 22» NanoTec/MikroTec/XT фирмы Fritsch (Германия).

Представлены результаты РФА порошковых продуктов, синтезированных в результате механоактивации (МА) смеси «Hf+C» в исследуемых атмосферах (рис. 1 а – г). Как видно, в присутствии всех видов атмосфер после 30 минут механической активации, образование карбида гафния проходит в полном объеме. Во всех порошковых композициях регистрируется Fe, что указывает на абразивный износ размольных тел в процессе механообработки.

Рис 1. Дифрактограммы порошка после МА смеси «Hf + C» в течение 30 мин в атмосфере: а – ацетилен; б – пропан+бутан+изобутан; в – пропан; г – воздух

Фазовый состав смеси «Hf+C» после механоактивации в течение 30 мин в атмосферах углеводородов, а также в воздушной атмосфере с использованием в качестве углеродного сырья сажи марки П-803 приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Фазовый состав смеси «Hf+C» в зависимости от атмосферы при механоактивации

Атмосфера	Химический элемент (соединение), %		
	Hf	HfC	Fe
Ацетилен	-	83,6	16,4
Пропан + бутан + изобутан	-	86,9	13,1
Пропан	-	91,6	8,4
Воздух	-	84,4	15,6

Наибольшей дисперсностью обладает порошок, полученный после 30 мин МА смеси «Hf + C» в атмосфере пропана, при этом около 65 % частиц порошка имеют размер менее 5 мкм (рис. 2г). В свою очередь, все представленные образцы являются достаточно дисперсными и их размер не превышает 20 мкм, также во всех образцах присутствуют ультрадисперсные частицы (менее 0,5 мкм), количество которых не превышает 13 % от общего объема синтезированной композиции.

Рис 2. Гистограмма порошка после МА смеси «Hf + C» в течение 30 мин в атмосфере: а – ацетилен; б – пропан+бутан+изобутан; в – пропан; г – воздух

Механическая активация смеси порошков гафния и сажи в атмосферах ацетилена, смеси газов (пропан+бутан+изобутан), пропана и воздуха способствует механохимическому синтезу HfC. Максимальное количество карбида гафния при наименьшем намоле размоленных тел наблюдается при механоактивации смеси «Hf + C» в атмосфере пропана и составляет 91,6 % HfC и 8,4 % Fe. Порошок карбида гафния, полученный при МА смеси «Hf + C» с использованием пропана в качестве атмосферы при механоактивации, является высокодисперсным продуктом с приемлемым химическим составом для применения в традиционной и порошковой металлургии, а также для производства огнеупорных и абразивных материалов.

1. Cedillos-Barraza O., Manara D., Boboridis K. et al. Investigating the highest melting temperature materials: A laser melting study of the TaC–HfC system // *Scientific Reports*. 2016. Vol. 6. P. 1–11.
2. Mechanical, thermal, and oxidation properties of refractory hafnium and zirconium compounds / M.M. Opeka, I.G. Talmy, E.J. Wuchina, J.A. Zaykosi, S.J. Causey // *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 – 1999 – P. 2405–2414.
3. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений : справочник / под ред. Т.Я. Косолаповой. М. : Металлургия, 1986. 928 с.
4. Получение карбида гафния методами механохимии и радиационного воздействия / Т.Ф. Григорьева, Б.П. Толочко, П.В. Логачева, А.И. Анчаров, С.В. Восмерилов, Е.Т. Девяткина, Т.А. Удалова, И.А. Ворсина, Э.А. Пастухов, Н.З. Ляхов // *Расплавы*. – 2017. – №. 4. – С. 302-308.
5. Popovich A.A., Reva V.P., Vasilenko V.N., Belous O.A. Mechanochemical technology of synthesis of refractory compounds and alloys based upon them // *Materials Science Forum*. 1992. Vol. 88. P. 737-744.
6. Reva V.P., Yagofarov V.Y., Filatenkov A.É., Nazarenko A.A. Mechanochemical Synthesis of Carbide Under Conditions of Vibration Treatment of Powders of Hafnium and Carbon Black // *Refractories and Industrial Ceramics*. 2018. Vol. 59. Issue 2. P.184–189.

Komlev G.V., Mitrofanova A.S.

Thrust measurement of liquid propulsion thruster

*Reshetnev Siberian State University of Science and Technology
(Russia, Krasnoyarsk)*

doi: 10.18411/lj-11-2019-22

idsp: lj-11-2019-22

Аннотация

Одной из важнейших характеристик любого реактивного двигателя, в том числе и жидкостного ракетного двигателя малой тяги является его удельная тяга. Измерение