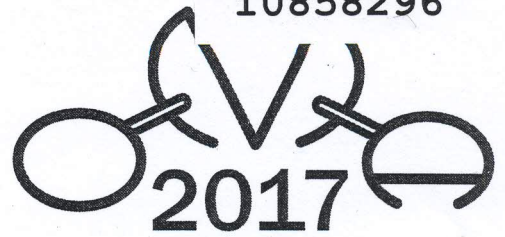




Proceedings of the  
International meeting



# Ordering in Minerals and Alloys

20-th Jubilee International meeting

10-15 of September 2017  
Rostov-on-Don - Yuzhny, Russia

## issue 20, volume I

Упорядочение в минералах и сплавах  
20-й юбилейный международный симпозиум

При поддержке  
Российского фонда  
фундаментальных исследований

10-15 сентября 2017  
г.Ростов-на-Дону - пос.Южный  
(п.Южный), Россия

УДК 536.7: 539.2:548:549  
ББК 22.37

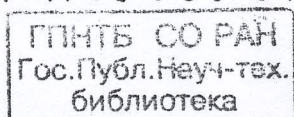
20-й Международный симпозиум «Упорядочение в минералах и сплавах»  
ОМА-20, Ростов-на-Дону – пос. Южный (п. «Южный»), 10-15 сентября 2017г.  
Труды симпозиума. – Ростов-на-Дону, Фонд науки и образования. 2017.  
Выпуск 20. Том 1. 310 с.

ISBN 978-5-9500657-5-0

УДК 536.7: 539.2:548:549  
ББК 22.37

© Научно-исследовательский институт физики  
Южного Федерального университета

КМ-17-18-052846



# О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ РАСПЛАВЛЕННЫХ ТУГОПЛАВКИХ КАРБИДОВ ГАФНИЯ И ТАНТАЛА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ОБРАБОТКИ

**А.И. Анчаров<sup>1,2</sup>, Т.Ф. Григорьева<sup>1</sup>, М.Ю. Косачев<sup>2</sup>, Ю.И. Семенов<sup>2</sup>,  
А.А. Старостенко<sup>2</sup>, Б.П. Толочко<sup>1,2</sup>**

1. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН  
email: [ancharov@mail.ru](mailto:ancharov@mail.ru)  
ул. Кутателадзе 18, г. Новосибирск, Российская Федерация
2. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт ядерной физики им Г.И. Будкера, СО РАН  
пр.Лаврентьева 9, г. Новосибирск, Российская Федерация

Карбиды тантала и гафния являются самыми тугоплавкими материалами. Были проведены исследования возможности получения изделий из плавящихся карбидов методами электронно-лучевой обработки.

## ABOUT THE POSSIBILITY OF RECEIVING PRODUCTS FROM THE MELTED REFRACTORY CARBIDES OF HAFNIUM AND THE TANTALUM BY METHOD OF ELECTRON BEAM PROCESSING

**A.I. Ancharov<sup>1,2</sup>, T.F. Grigoreva<sup>1</sup>, M.Yu. Kosachev<sup>2</sup>, Yu.I. Semenov<sup>2</sup>,  
A.A. Starostenko<sup>2</sup>, B.P. Tolochko<sup>1,2</sup>**

1. Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry of the Siberian Branch of the RAS  
18 Kutateladze str., Novosibirsk, Russian Federation,  
email: [ancharov@mail.ru](mailto:ancharov@mail.ru)
2. Budker Institute of Nuclear Physics of the Siberian Branch of the Russian of Science  
9 Lavrentiev ave., Novosibirsk, Russian Federation.

Tantalum carbides and hafnium are the most refractory materials. Researches of a possibility of receiving products from melted carbides to methods of electron beam processing were conducted.

### ВВЕДЕНИЕ

Карбиды на основе тантала и гафния являются самыми тугоплавкими, из известных на сегодняшний день материалов. По последним данным температура плавления карбида гафния определена как  $3965\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 50^{\circ}\text{C}$ , карбида тантала  $3965\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 50^{\circ}\text{C}$  карбида тантала гафния  $\text{Ta}_4\text{HfC}_5$   $3965\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 50^{\circ}\text{C}$ . Кроме того, они являются и одними из самых твердых материалов. Изделия из карбидов тантала и гафния используются в различных отраслях техники: аэрокосмической, ядерной энергетике и многих других. Получают изделия из карбидов тантала и гафния методом порошковой металлургии. Так как карбиды плохо прессуются, из-за своей высокой твердости, то получаемые при спекании изделия имеют высокую пористость. В настоящее время большинство работ посвящено способам получения карбидов тантала и гафния в высокодисперсном состоянии, что позволило бы уменьшить пористость и улучшить спекание порошка.

Цель работы была в изучении процессов, которые позволили бы получать изделия из карбидов тантала и гафния путем их плавления.

Для решения поставленной задачи было решено использовать метод электронно-лучевой обработки. Поток электронов высокой плотности позволяет быстро разогреть ограниченный объем образца до высокой температуры (свыше  $6000^{\circ}\text{C}$ ). Столь высокие температуры позволяют не только инициировать процесс образования карбидов тантала и гафния, но расплавить их и даже довести до кипения.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕХНИКА

Материалами для получения высокотемпературных карбидов служили порошки тантала, гафния и углерода в виде графита и ламповой сажи. Стехиометрическая смесь порошков, для получения TaC и HfC, проходила механохимическую обработку в шаровой мельнице АГО-2. Время механохимической обработки менялось от 20 сек. до 30 мин. Целью мехактивации было получение механокомпозитов металла с углеродом с увеличенной площадью межфазных границ и создание прекурсоров. По дифракционным данным, полученным на станции «Дифрактометрия при энергии квантов 33.7 кэВ» ЦКП «Сибирский центр синхротронного и терагерцового излучения» было установлено, что реакционная смесь меняет фазовый состав от механокомпозита, до соответствующего карбида. Порошки прекурсоров помещались графитовую лодочку шириной 3 мм и глубиной 1.5 мм. Порошки вручную слегка уплотнялись.

Электронно-лучевая обработка уплотненной реакционной смеси проводилась на установке ЭЛС - В – 60/500. Ускоряющее напряжение составляло 60 кэВ, ток изменялся от 1 до 30 мА, размер фокусного пятна варьировался от 1 до 3 мм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

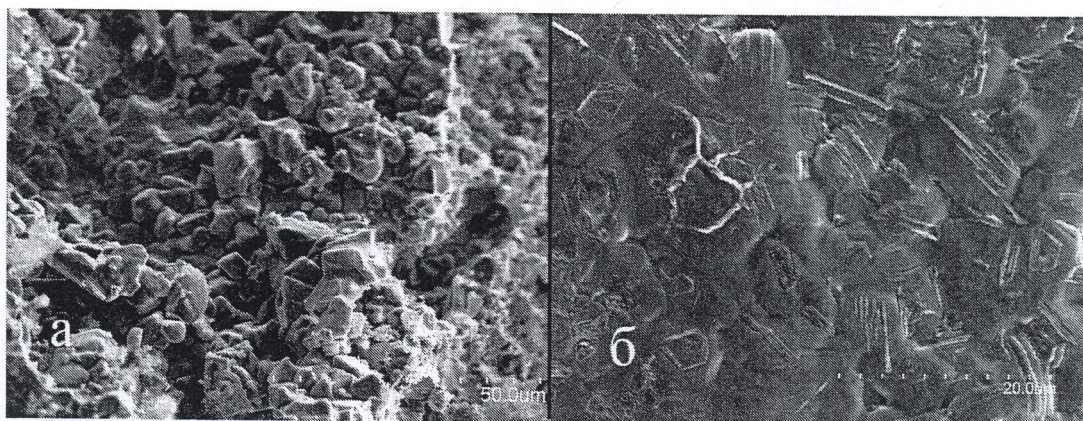
При ударном воздействии потока электронов с прекурсором происходит плавление металла. Процессы взаимодействия соответствующего металла находящегося в жидкой фазе и углерода находящегося в твердой фазе резко ускоряются. Процессы образования карбидов идут с выделением тепла, однако СВС процесс затруднен из-за высокой температуры в зоне реакции и связанными с этим большими потерями на лучеиспускание, которые пропорциональны  $T^4$ . Начавшийся СВС процесс может закончиться без подпитки энергией извне. Если сопровождать фронт процесса электронным пучком, то после прохождения пучка на поверхности прекурсора останется дорожка из плавленого карбида.

В результате проведенных исследований были определены параметры электронно-лучевой обработки, удастся инициировать СВС процесс и получить плавленные карбиды толщиной до 1-2 мм. Сканируя подложку с порошком под электронным пучком, и используя возможности аддитивных технологий, можно получать трехмерные детали из самых тугоплавких материалов, затрачивая значительно меньше энергии, чем по керамической технологии.

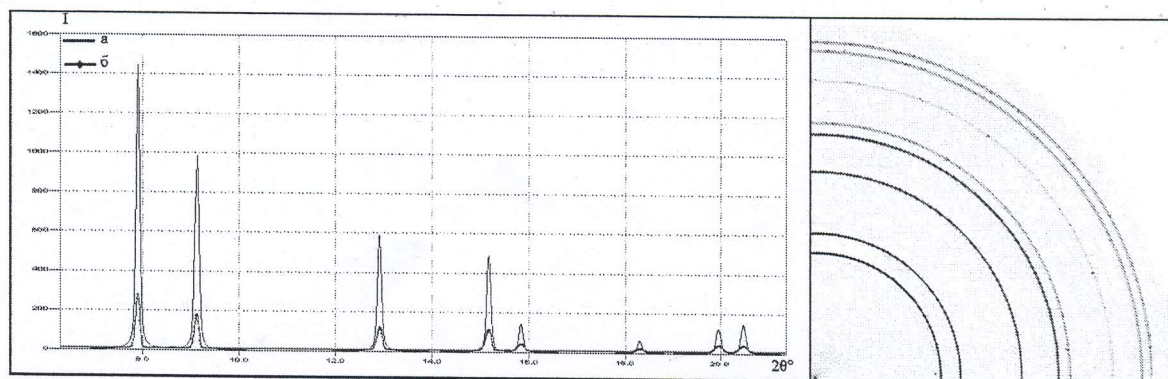
В первых экспериментах образцы помещались в графитовые тигли с внутренним диаметром 4 мм. Фокусное пятно также имело диаметр 4 мм. Ток повышался ступенчато с выдержкой на каждой температуре в течении нескольких минут. В результате получался плохо спеченный карбид гафния, который легко разрушался (рис.1а). При быстром нагреве тем же током локальной области диаметром 1 мм происходило плавление металла, и начиналась реакция образования карбида с выделением энергии. Температура в зоне воздействия пучка электронов повышалась выше 5 тысяч градусов, о чем свидетельствуют каверны, образующиеся из-за кипения карбида. В области граничащей с зоной воздействия пучка электронов наблюдается ровная поверхность расплавленного карбида (рис.1б).

Как показали рентгенодифракционные исследования, фазовый состав образцов является одинаковым. Он соответствует карбиду гафния. Дифрактограмма и фрагмент дифракционной картины от образца карбида гафния представлен на рис.2. Аналогичным образом были получены и образцы карбида тантала.

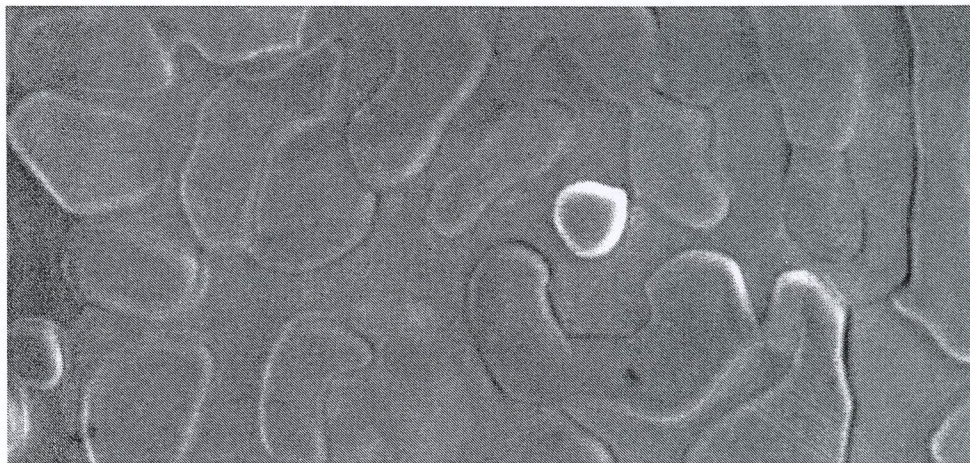
Были проведены эксперименты по сканированию электронным пучком по поверхности порошка механокомпозита. Порошок механокомпозита помещался в лодочку из графита с внутренними размерами 20\*4\*2 мм. В результате сканирования пучка электронов получали полосы карбидов тантала и гафния толщиной от 0.5 до 1 мм. На рис.3 представлено электронно-микроскопическое изображение фрагмента полосы плавленого карбида тантала.



**Рис.1**-Электронно-микроскопическое изображение поверхности образца карбида гафния а: полученного постепенным нагревом образца электронным пучком до температуры 2500 °С; и б: полученного быстрым разогревом локальной области до температуры около 5000 °С.



**Рис.2** - Дифрактограмма (слева) и фрагмент дифракционной картины (справа) от плавленого карбида гафния.



**Рис.3** - Электронно-микроскопическое изображение фрагмента образца плавленного карбида тантала полученного сканированием электронного пучка по поверхности механокомпозита смеси порошков тантала и углерода.

Проведенные эксперименты показали возможность получения изделий из плавленных карбидов тантала и гафния, самых тугоплавких на сегодняшний день материалов. Объединение механохимических, электроннолучевых и аддитивных технологий позволяет с небольшим, относительно керамических технологий, энергопотреблением получать монолитные изделия из плавленных карбидов. Эта технология позволяет получать монолитные изделия из широкого набора карбидов, боридов, и силицидов разных металлов у которых реакции синтеза идут с выделением энергии.

Работа выполнена в рамках Комплексной программы Сибирского отделения РАН № П.2П "Интеграция и развитие" (проект П.2П/V.45-9). Дифракционные и электронно-микроскопические исследования выполнялись с использованием инфраструктуры и оборудования Сибирского центра синхротронного и терагерцового излучения при ИЯФ СО РАН. Электронно-лучевая обработка проводилась на оборудовании ИЯФ СО РАН.

## IN SITU ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ NiH ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ НАВОДОРАЖИВАНИИ НИКЕЛЯ

**М.Р. Шарафутдинов, Б.П. Толочко, А.И. Анчаров, А.Г.Зелинский**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки*

*Институт химии твердого тела и механохимии*

*Сибирского отделения российской академии наук*

*630128, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе 18,*

*e-mail: marat@solid.nsc.ru*

Проблема влияния внедрения водорода в металлы, как конструкционные материалы, актуальна для развития термоядерной энергетики. Разработана ячейка для рентгеноструктурных исследований процессов электрохимического наводороживания. Проведены эксперименты в этой ячейке с использованием никелевой фольги.

## IN SITU STUDY OF NiH FORMATION DURING ELECTROCHEMICAL HYDROGENATION Ni

**M.R. Sharafutdinov, B.P. Tolochko, A.I. Ahcharov, A.G. Zelinsky**

*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry*

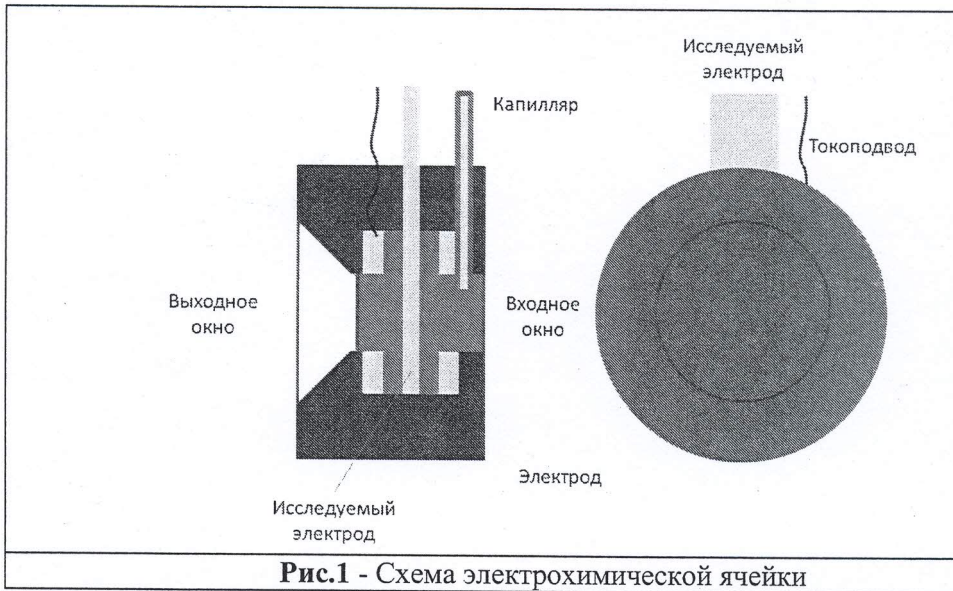
*of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences*

*e-mail: marat@solid.nsc.ru*

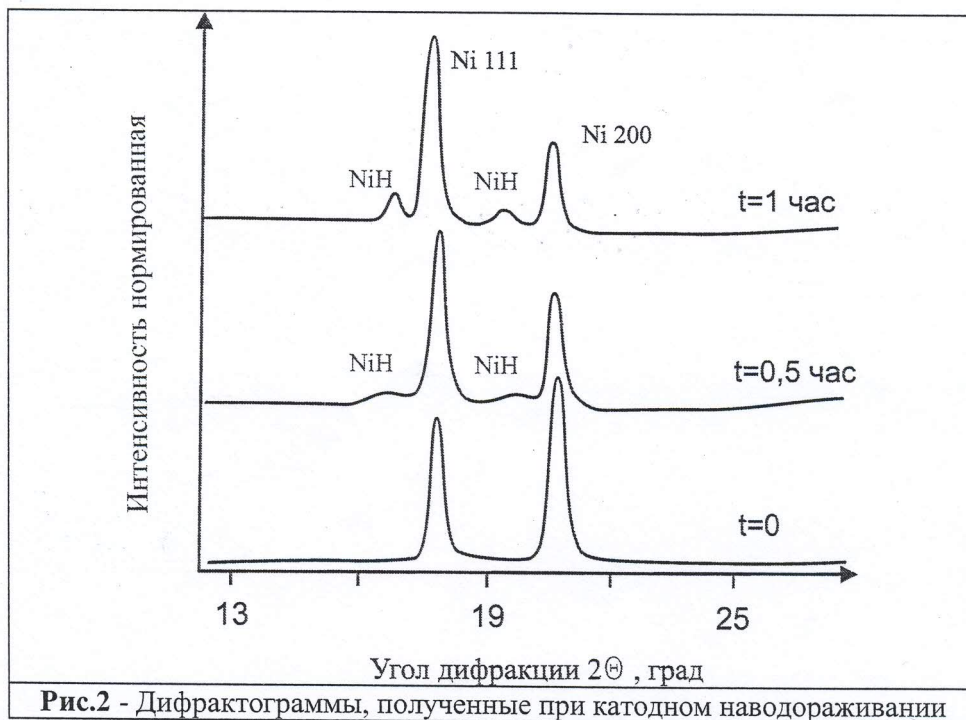
Problem of influence of hydrogen in metals, as constructional materials, is actual for development of thermonuclear power plant. The cell for X-ray diffraction researches of processes of an electrochemical hydrogenation was developed. Experiments in this cell with use of a nickel foil are made.

Термоядерные установки – один из путей решения проблемы получения достаточно экологичной энергии для человечества. В связи с этим возникают вопросы поведения конструкционных материалов внутренних стенок камер ТОКАМАК в условиях эксплуатации. Это высокая температура и газовая атмосфера, состоящая в основном из водорода, который может внедриться в металл с образованием твердых растворов или гидридов, влияя, таким образом, на механические свойства. Моделировать такие процессы предложено электрохимическим внедрением атомов водорода. Для этого была разработана и изготовлена специальная ячейка (рис.1), а структурные параметры получали дифрактометрией синхротронного излучения на канале 4 ВЭПП-3 с использованием двухкоординатного детектора Mar345. Длина волны составляла 0.3685 Å. Большая энергия фотонов и схема экспериментов «на просвет» позволяет получать информацию со всего объема образца, а не только с поверхности. В качестве объекта исследований был выбран никель.

Регистрация рентгенограмм никеля начиналась сразу после установления заданного режима электролиза. По мере проникновения водорода в кристаллическую решетку рефлексы на рентгенограмме смещались со своих равновесных положений, и одновременно происходило изменение их тонкой структуры. Причем рефлексы с различными индексами Миллера на начальных стадиях наводороживания смещались в разные направления. Например, отражение от плоскости (111) — в сторону больших углов дифракции, а от плоскости (200) — в сторону меньших углов. Такое поведение рефлексов свидетельствует о том, что одновременно с процессом образования твердого раствора внедрения водорода в никелевую матрицу образуются дефекты упаковки кристаллической решетки.



Практически одновременно с началом изменения рентгенограммы никеля начинается процесс образования метастабильной фазы гидрода никеля



Данные по изменению параметра решетки никеля и динамики образования гидрода никеля показывают, что параметр решетки изменяется быстрее, чем образуется новая фаза. Это, по-видимому, означает, что сначала водород проникает в междоузлия кристаллической решетки, создавая там избыточную концентрацию и только после этого начинается образование гидрода никеля.



При повторном наводороживании того же образца через 24 ч после первого, когда метастабильная фаза гидрида никеля полностью разложилась, зафиксировано ускорение процесса проникновения водорода в металл по сравнению с первым наводороживанием. При этом скорость образования гидрида никеля возросла еще больше. Можно предполагать, что первые циклы наводороживания активируют никель, т. е. способствуют возникновению дефектов, на которых более активно идет образование фазы гидрида никеля, причем развитие дефектности структуры значительно сильнее влияет на скорость образования гидрида, чем на процесс проникновения водорода в металлическую матрицу.

Дифрактограммы получены с использованием инфраструктуры ЦКП "СЦСТИ" на базе ВЭПП-3 ИЯФ СО РАН. Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант №

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 14-50-00080).