

УДК 533.924 : 666.762.856, 666.762.93

## Испытания в плазменном потоке тугоплавких керамик в системе HfC-HfN\*

А.П. Завьялов<sup>1</sup>, Д.В. Сергачёв<sup>2</sup>, И.П. Гуляев<sup>2</sup>, О.О. Шичалин<sup>1,3</sup>,  
Е.К. Папынов<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Дальневосточный федеральный университет, Владивосток

<sup>2</sup>Институт теоретической и прикладной механики  
им. С.А. Христиановича СО РАН, Новосибирск

<sup>3</sup>Институт химии ДВО РАН, Владивосток

E-mail: Zav\_Alexey@list.ru

Исследуется устойчивость керамик карбонитрида гафния под действием азотной плазменной струи в воздушной атмосфере. Показано, что лучшей устойчивостью обладает керамика с соотношением N/C  $\approx$  0,698, что определяется максимумом температуры поверхности и минимумом потери массы в ряду твердых растворов HfC-HfN.

**Ключевые слова:** тугоплавкая керамика, реакционное искровое плазменное спекание, карбид гафния, нитрид гафния, карбонитрид гафния.

### Введение

В теплонагруженных узлах гиперзвуковых летательных аппаратов таких, например, как носовые обтекатели и острые кромки крыльев [1] возникают экстремальные тепловые нагрузки. Возможность выдерживать такие нагрузки определяет дальнейшее развитие ракетно-космической техники. В численной работе [2] исследовались причины экстремальной устойчивости соединения Ta<sub>0,8</sub>Hf<sub>0,2</sub>C (температура плавления  $\sim$  4260 К) и осуществлялся поиск изоструктурных аналогов. Результатом поиска стало нестехиометрическое соединение HfC<sub>0,51</sub>N<sub>0,38</sub> (N/C  $\approx$  0,74), у которого температура плавления предположительно на  $\sim$  200 К выше. Данное предположение не проверено экспериментально.

Приближенными к условиям функционирования теплонагруженных узлов можно считать испытания материалов в плазменном потоке. Так, в работе [3] было показано, что в окислительной среде лучшей устойчивостью обладает соединение Ta<sub>0,5</sub>Hf<sub>0,5</sub>C. Однако авторам неизвестны аналогичные работы по систематическому изучению материалов HfC<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>.

---

\* Исследование выполнено за счет гранта РФФИ (проект № 18-73-00125). Плазменный испытательный комплекс ИТПМ СО РАН создан при частичном финансировании в рамках государственного задания № АААА-А17-117030610120-2.

## 1. Материалы и методы

Используемые смеси готовились из коммерческих, произведенных в ООО «МП «Комплекс», порошков HfC и HfN в соответствии с заданным молярным соотношением (7/0, 6/1, 5/2, 4/3, 3/4, 2/5, 1/6, 0/7) на оборудовании Changsha Tianchuang Powder Technology Co., Ltd. (Китай), состоящем из планетарной мельницы XQM-0,4А и помольной гарнитуры, где последняя, в свою очередь, состоит из ступки ТС-100 (100 мл) и шаров (15 шт. диаметром 1 см) из карбида вольфрама. Навеска массой 25 г и ~ 50 мл ацетона перемешивались в шести циклах по 10 мин с перерывами по 5 мин при 600 об./мин в атмосфере аргона. Просушенные смеси (4,5 г) спекались на установке для искрового плазменного спекания SPS-515S (Dr.Sinter-Lab<sup>TM</sup>, Япония) в графитовой пресс-форме (диаметром 10 мм) в вакууме (< 6 Па). Нагрев (100 °С/мин) до 2000 °С с выдержкой 10 мин осуществлялся при нагрузке на образец 7,8 кН (~ 100 МПа). Затем следовало охлаждение (70 °С/мин) и снятие нагрузки (0,19 кН/мин) в течение 20 мин, и далее — естественное охлаждение без нагрузки до извлечения из формы. Полученные образцы в форме таблеток диаметром 10 мм имели толщину 4–5 мм в зависимости от состава спекаемой смеси. Подготовка поверхности осуществлялась на автоматическом шлифовально-полировальном станке Mecatech 234 (Presi, Франция) и предусматривала удаление 0,4–0,5 мм поверхностного слоя. Фазовый состав изучался на рентгеновском дифрактомере D8 Advance (Bruker, Германия) с использованием медного анода и дублетной линии  $K_{\alpha 1,2}$ . Анализ спектров выполнялся методом Ритвельда в программном комплексе «FullProf Suite» [4] с привлечением базы COD [5]. При подборе параметров аппроксимации достигался критерий Пирсона 1,10–1,96, а *R*-фактор Брэгга для основной фазы составлял 2,24–2,63 %.

Испытания проводились в воздушной атмосфере на комплексе, описанном в работе [6]. Электродуговой плазматрон ПНК-50 мощностью до 46,6 кВт (ИТПМ СО РАН), генерировал азотную плазменную струю при давлении 1 атм. Параметры струи были следующие: скорость струи — 520 м/с, массовый расход — 1,2 г/с, энтальпия — 24 МДж/кг, среднemasовая температура на срезе сопла — 6875 К, диаметр сопла — 10 мм. Плазматрон контролируемо перемещался к образцу, выдающемуся на 1,5–2,5 мм от поверхности водоохлаждаемого медного держателя диаметром 30 мм. Полное время воздействия на образец составляло до 200 с. Ключевым исследуемым параметром являлась температура поверхности материала при максимальном сближении с плазматроном (50–55 мм). Для измерения температуры использовался метод спектральной пирометрии [7]. Регистрация спектра теплового излучения поверхности образца проводилась с помощью фотоспектрометра USB4000-VIS-NIR (Ocean Optics Inc., США) в диапазоне длин волн 400–1050 нм. Время выдержки при максимальном сближении плазматрона и образца составляло до 20 с.

## 2. Результаты

На рис. 1а для примера представлен спектр керамического образца, полученного при спекании смеси с номинальным составом 5HfC–2HfN. Кроме основной  $HfC_xN_{1-x}$  фазы в образцах присутствуют примесные фазы. Небольшие пики соотносятся с фазами простого моноклинного  $HfO_2$  (COD 1528988) и объёмно-центрированного кубического  $Hf_2N_2O$  (COD 1520984). В приготовленных смесях и исходных порошках  $Hf_2N_2O$  фаза не наблюдается, она возникает в результате спекания. Низкая интенсивность и малое число пиков примесных фаз не позволяют точно определить их параметры; оценка общей концентрации примесных фаз составляет 5–10 %. На рис. 1б значения параметров решётки для HfC и HfN близки данным [8] и [9] соответственно, а параметр решётки  $HfC_xN_{1-x}$  примерно отвечает правилу Вегарда. Отклонения объяснимы разницей между номинальным составом смеси и стехиометрией синтезированной фазы ввиду наличия примесей и частичной реакции с ними.

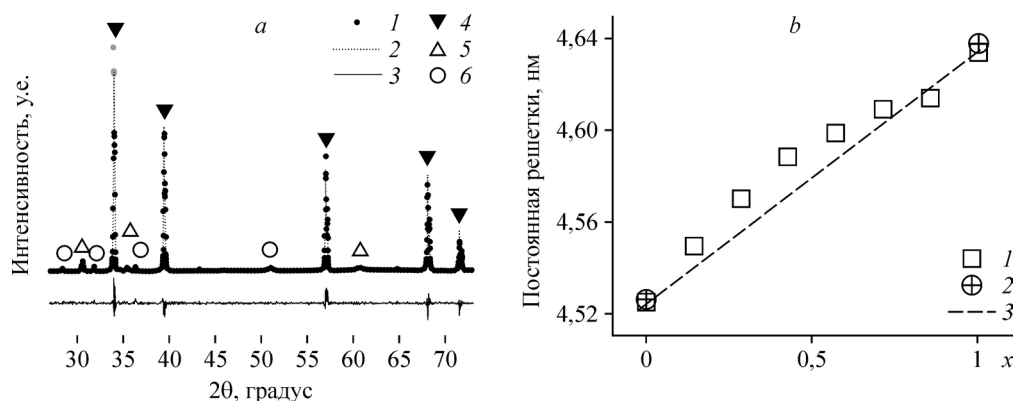


Рис. 1. Рентгенодифракционный спектр образца, полученного при спекании смеси с номинальным составом  $2\text{HfC}-5\text{HfN}$  (а) и зависимость параметра решетки твердых растворов  $\text{HfC}_x\text{N}_{1-x}$  от  $x$  в соответствии с номинальным составом смесей в сравнении с данными работ [7] и [8] для  $\text{HfC}$  и  $\text{HfN}$  соответственно (б).

а — рентгенодифракционный спектр образца  $2\text{HfC}-5\text{HfN}$  (1), модельный спектр, полученный методом Ритвельда (2) и его отличие от экспериментального спектра (3), 4–6 — рефлексы фаз твердого раствора  $\text{HfC}_x\text{N}_{1-x}$  с гране-центрированной кубической решёткой (4), оксинитрида гафния  $\text{Hf}_2\text{N}_2\text{O}$  с объемно-центрированной кубической решёткой (5) и оксида гафния  $\text{HfO}_2$  с простой моноклинной кристаллической решёткой (6);

б —  $\text{HfC}_x\text{N}_{1-x}$  (1), данные для  $\text{HfC}$  и  $\text{HfN}$  из [7] и [8] соответственно (2), закон Вегарда (3).

На рис. 2 видно, что максимальная температура поверхности (3592 К) достигается для материала, полученного при спекании смеси с номинальным составом  $5\text{HfC}-2\text{HfN}$ . Требование соответствия правилу Вегарда сдвигает максимум к  $\text{HfC}_{0,59}\text{N}_{0,41}$  с соотношением  $\text{N/C} \approx 0,698$ . Эти результаты коррелируют с оценкой скорости абляции (средней потери массы за время проведения испытания) для образцов, не разрушившихся при извлечении из держателя.

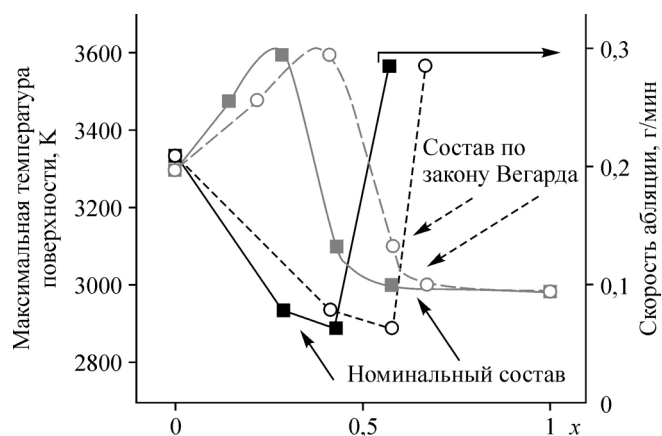


Рис. 2. Зависимость максимально достигаемой температуры поверхности твердых растворов  $\text{HfC}_x\text{N}_{1-x}$  и оцененной скорости абляции от  $x$ .

Сплошная линия соответствует смесям с номинальным составом, пунктирная — смесям с составом, скорректированным по правилу Вегарда.

### Заключение

Измеренная температура не является температурой плавления материала, поскольку в воздушной атмосфере значительную роль имеет окисление. Максимум устойчивости  $\text{HfC}_x\text{N}_{1-x}$  сдвинут в область с меньшим содержанием азота ( $\text{N/C} \approx 0,698$ ) в сравнении с предположительно наиболее тугоплавким соединением ( $\text{N/C} \approx 0,74$ ) [2], аналогично в исследовании [3] было определено, что максимум устойчивости к окислению  $\text{Ta}_x\text{Hf}_{1-x}\text{C}$  не совпадает с наиболее тугоплавким  $\text{Ta}_{0,8}\text{Hf}_{0,2}\text{C}$ . Заметим, что в работе [3] не измерялась температура поверхности. В похожих испытаниях  $\text{Ta}_{0,8}\text{Hf}_{0,2}\text{C}$  [10] температура поверхности составляла 2371 и 2852 К, что ниже достигнутых в настоящей работе значений для  $\text{HfC}_x\text{N}_{1-x}$ . Однако нельзя заключить, что  $\text{HfC}_x\text{N}_{1-x}$  обладает лучшей устойчивостью в воздушной атмосфере при высоких температурах, чем  $\text{Ta}_x\text{Hf}_{1-x}\text{C}$ , поскольку полноценное сопоставление полученных результатов с данными работ [3, 10] невозможно по причине неполноты представленных в них данных относительно режимов воздействия на образцы.

### Список литературы

1. **Simonenko E.P., Sevast'yanov D.V., Simonenko N.P., Sevast'yanov V.G., Kuznetsov N.T.** Promising ultra high temperature ceramic materials for aerospace applications // Russian J. Inorganic Chemistry. 2013. Vol. 58, No. 14. P. 1669–1693.
2. **Hong Q., Walle A.** Prediction of the material with highest known melting point from ab initio molecular dynamics calculations // Physical Review B. 2015. Vol. 92, Iss. 2. P. 020104(R).
3. **Zhang C., Boesl B., Agarwal A.** Oxidation resistance of tantalum carbide-hafnium carbide solid solutions under the extreme conditions of a plasma jet // Ceramics International. 2017. Vol. 43. P. 14798–14806.
4. **Rodríguez-Carvajal J.** Recent developments of the program FULLPROF, in commission on powder diffraction (IUCr) // Newsletter. 2001. Vol. 26. P. 12–19.
5. **Quirós M., Gražulis S., Girdzijauskaitė S., Merkys A., Vaitkus A.** Using SMILES strings for the description of chemical connectivity in the Crystallography Open Database // J. Cheminformatics. 2018. Vol. 10, No. 1. P. 1–17.
6. **Гуляев И.П., Кузьмин В.И., Долматов А.В., Сергачёв Д.В.** Автоматизированный комплекс для высокотемпературных испытаний материалов в плазменных потоках // Многоядерные процессоры, параллельное программирование, плис, системы обработки сигналов. 2017. Т.1, № 7. С. 183–190.
7. **Gulyaev I.P., Dolmatov A.V.** Spectral-brightness pyrometry: radiometric measurements of non-uniform temperature distributions // Intern. J. Heat and Mass Transfer. 2018. Vol. 116. P. 1016–1025.
8. **Wong-Ng W., McMurdie H.F., Paretzkin B., Hubbard C.R., Drago A.L.** Standard X-ray diffraction powder patterns of fourteen ceramic phases // Powder Diffraction. 1988. Vol. 3, No. 2. P. 113–121.
9. **Morris M.C., McMurdie H.F., Evans E.H., Paretzkin B., Parker H.S., Pyrros N.P.** Standard X-ray diffraction powder patterns // Section 19 — Data for 51 Substances, U.S. Government Printing Office, Washington, 1982. P. 46.
10. **Zhang B., Yin J., Zheng J., Liu X., Huang Z., Dusza J., Jiang D.** High temperature ablation behavior of pressureless sintered  $\text{Ta}_{0,8}\text{Hf}_{0,2}\text{C}$  based ultra-high temperature ceramics // J. the European Ceramic Society. 2020. Vol. 40. P. 1784–1789.

*Статья поступила в редакцию 4 мая 2020 г.,  
после доработки — 18 июня 2020 г.,  
принята к публикации 26 июня 2020 г.*