

УДК 544.463:546.742'832'26

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИТНЫХ
СТРУКТУР Ni/HfC© 2025 г. Т.Ф. Григорьева^{1*}, Д.В. Дудина^{1,2}, Т.М. Видюк^{1,3}, С.А. Ковалева⁴,
А.В. Ухина¹, Е.Т. Девяткина¹, С.В. Восмериков¹, Н.З. Ляхов¹¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск

*E-mail: grig@solid.nsc.ru

²Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, Новосибирск³Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН,
Новосибирск⁴Объединенный институт машиностроения НАНБ, Минск, Республика Беларусь

Поступила в редакцию 1 августа 2024 г.

После доработки 15 ноября 2024 г. принята к публикации 20 ноября 2024 г.

Реферат. Методами рентгеноструктурного анализа, растровой электронной микроскопии с использованием рентгеноспектрального микроанализа изучена структурно-фазовая эволюция механохимического формирования металломатричных механокомпозигов Ni/HfC с содержанием никеля 50 и 70 мас. %. Показано, что при механохимическом синтезе в тройной смеси порошков никеля, гафния и углерода (сажи) при стехиометрическом соотношении содержаний гафния и углерода образование карбида гафния рентгенографически определяется уже через 40 с. Для обоих составов размеры кристаллитов никеля при механической активации до 4 мин быстро уменьшаются по сравнению с исходными. Интенсивное образование карбида гафния фиксируется при механической активации длительностью в интервале 4–8 мин. В интервале 12–20 мин процессы вторичного структурообразования приводят к гомогенизации продукта и обеднению карбида гафния по углероду до состава HfC_{0,5}.

Ключевые слова: механохимический синтез; металломатричные механокомпозигты; никель; карбид гафния; твердые растворы на основе никеля.

Введение. Для развития аэрокосмической техники и ядерной энергетики требуется разработка жаропрочных материалов с высокой коррозионной стойкостью, стойкостью к радиационному набуханию, к температурной и радиационной ползучести [1]. Как известно, при высокотемпературном облучении усиление степени охрупчивания материалов обусловлено совместным влиянием процессов выделения вторых фаз, роста зерна и образования большого количества гелиевых пузырьков на границах зерен [2]. Проявление процессов радиационно-усиленной диффузии и радиационно-индуцированной сегрегации при больших дозах и температурах приводит к росту напряжений и развитию радиационной пористости в результате генерации и диффузии точечных дефектов, формированию дислокационной сетки и микрохимическим преобразованиям в облучаемом материале [3]. Один из активно развиваемых подходов к повышению стойкости материала к радиационному

набуханию основан на диспергировании его зеренной структуры до нанокристаллического уровня и создании гетерофазных интерфейсов, поглощающих практически все дефекты, генерируемые облучением [4–6].

Никель и жаропрочные сплавы на его основе подвержены высокотемпературному радиационному охрупчиванию. Однако получение нанокристаллической дисперсно-упрочненной структуры материала с карбидом гафния может способствовать формированию требуемых физических и механических свойств. Карбид HfC отличается морфологической стойкостью к нагреву и, следовательно, своим упрочняющим эффектом в долгосрочной перспективе. Так, карбиды, выделяясь по границам или внутри зерна, препятствуют его рекристаллизации, увеличивая температурную стабильность сплавов, а выделяясь на дислокациях в процессе ползучести, затормаживают подвижность последних [7]. Введение карбида гафния в никелевое покрытие позволяет увеличить его

микротвердость на ~40% [8], повысить стойкость к окислению на воздухе и ползучести при температурах выше 1100 °С суперсплавов никеля [9]. Карбид HfC – тугоплавкое соединение с температурой плавления 3890 °С, имеет низкий коэффициент диффузии кислорода. Изотермическое окисление и стойкость к отколу оксидной окалины при охлаждении близки к таковым для эталонного сплава [10]. Большая атомная масса гафния и большое сечение захвата нейтронов позволяют использовать карбид гафния в качестве поглощающего компонента [11].

Перспективным методом получения нанокристаллических композиционных порошков является механохимический синтез (МХС). В высокореакционных составах могут быть реализованы *in situ* реакции формирования металлокерамических композитов с равномерным распределением упрочняющих частиц, чего не удастся достичь смешением металлической матрицы с готовой упрочняющей добавкой.

При МХС в многокомпонентной системе возможно одновременное протекание ряда химических реакций. В условиях деформационного нагружения определяющую роль в формировании структуры играют зернограничные процессы массопереноса [12], скорость которых зависит от концентрационного соотношения компонентов, их локального распределения и длительности синтеза. Высокая частота соударений частиц также влияет на формирование и обновление состава реакционного объема, включающего некарбидообразующий металл – никель.

Данная работа проведена с целью изучения процесса структурно-фазовой эволюции в ходе МХС в тройной системе Ni-Hf-C при стехиометрическом соотношении гафния и углерода в присутствии 50 и 70 мас. % Ni.

Материалы и методика экспериментов. Для синтеза композитов Ni/HfC использовали порошки никеля ПНК с размером частиц ~20 мкм, гафния ГФМ-1 с размером частиц ~45 мкм и углерода технического (сажа ПМ-15). Состав смесей был выбран таким образом, чтобы при полном превращении гафния и углерода в карбид содержание последнего в композитах составляло 30 и 50 мас. %.

Механохимический синтез композитов в смеси порошков гафния, сажи и никеля проводили в высокоэнергетической планетарной

шаровой мельнице АГО-2 в среде аргона. Объем стального (сталь 40Х13) барабана 150 см³, диаметр стальных (сталь ШХ15) шаров 5 мм, масса шаров 200 г, масса обрабатываемого образца 10 г, скорость вращения барабанов вокруг общей оси ~1000 мин⁻¹. Длительность обработки варьировали от 40 с до 20 мин.

Структурно-фазовое состояние образцов после механической активации (МА) изучали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре D8 Advance (CuK_α-излучение). При этом использовали: для определения фазового состава – базу данных Международного центра дифракционных данных (ICDD) PDF4; при расчете параметров тонкой структуры фаз – программу Celref [13]; для оценки размера кристаллитов *L* – методологию “двойного-Фойгта” (double Voigt); для количественного фазового анализа по методу Ритвелда – программный пакет DIFFRAC^{plus} TOPAS [14].

Микроструктуру и морфологические характеристики металломатричных механокомпозитов анализировали с помощью растрового электронного микроскопа EVO MA-15 (Zeiss, Германия) в режиме обратнорассеянных электронов (BSE). Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) порошковых смесей проводили с использованием приставки X-Max 80 мм² (Oxford Instruments, Великобритания). Порошковые смеси для растровой электронной микроскопии (РЭМ) и РСМА наносили на проводящий углеродный скотч, закрепленный на стальной подложке.

Результаты экспериментов и их обсуждение. При МХС окончательными термодинамически стабильными фазами в смеси порошков никеля, гафния и сажи могут быть HfC и Ni. Согласно термодинамическим данным в системе Ni-Hf-C возможно протекание нескольких химических реакций: $\text{Hf} + \text{C} \rightarrow \text{HfC}$, $3\text{Ni} + \text{C} \rightarrow \text{Ni}_3\text{C}$, $x\text{Ni} + y\text{Hf} \rightarrow \text{Ni}_x\text{Hf}_y$.

Диаграмма состояния системы Ni-C имеет простой эвтектический вид с температурой эвтектики 1326 °С при содержании 10 ат. % С. Максимальная растворимость углерода в никеле при 1319 °С равна 2,7 ат. %, никель в углероде практически не растворяется. В метастабильном твердом растворе никеля максимальное содержание углерода может достигать 7,4 ат. % [15], методом МХС оно может быть повышено до 10,2 ат. % [16]. В системе Hf-Ni существует ряд интерметаллических соединений (интерметаллидов) NiHf₂, NiHf, Ni₇Hf₂, Ni₁₀Hf₇, Ni₅Hf₂, Ni₅Hf; имеются эвтектические

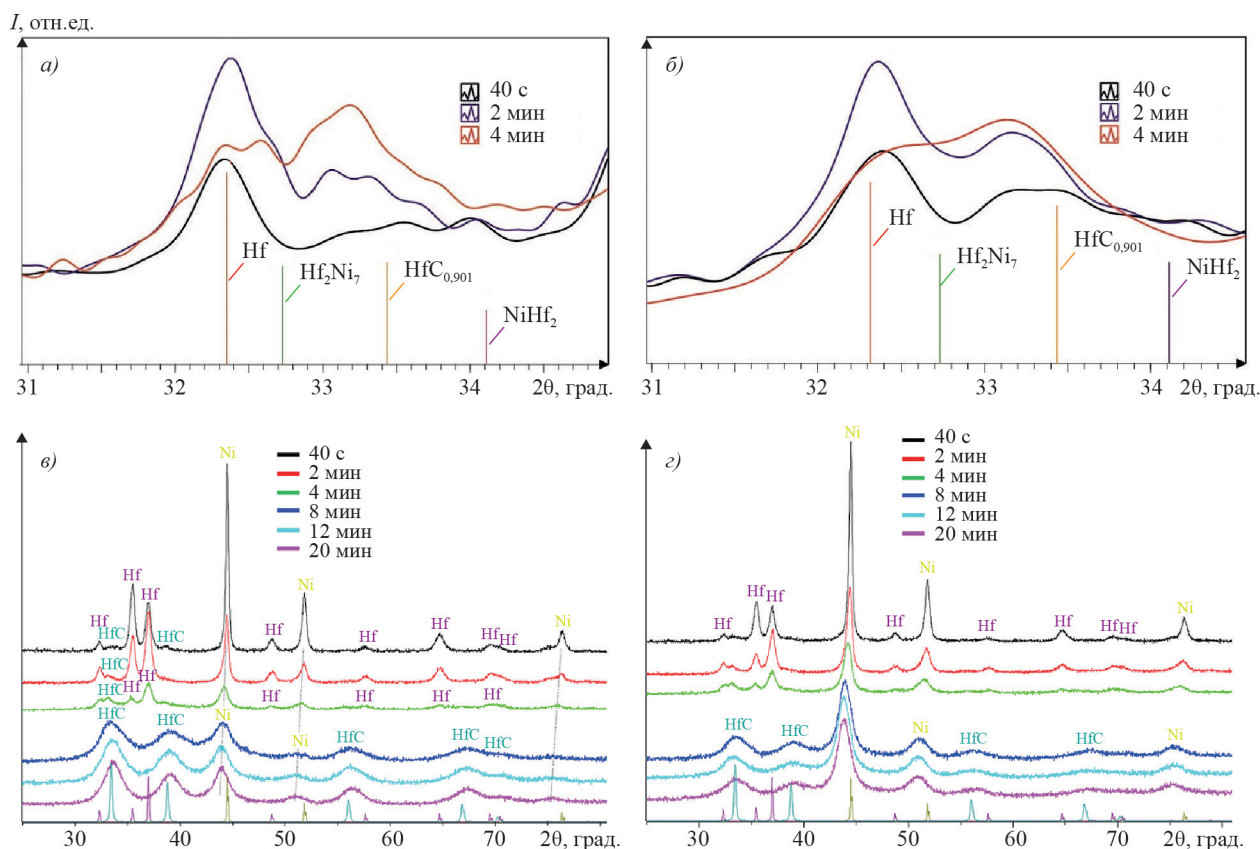
точки при температурах, °C: $t_{14 \text{ ат. \% Ni}} = 1150$, $t_{36 \text{ ат. \% Ni}} = 1196$, $t_{65 \text{ ат. \% Ni}} = 1200$, $t_{88 \text{ ат. \% Ni}} = 1190$. Равновесные растворимости гафния в никеле и никеля в гафнии малы (до 1 ат.%) [17]. При МХС смеси с содержанием 15–65 ат.% Ni [18] регистрируются аморфные металлические сплавы с температурой кристаллизации 602 °C без формирования промежуточных интерметаллидов.

Методом молекулярной динамики показано [19], что твердые растворы на основе никеля остаются в ГЦК кристаллических структурах при содержании в решетке 5–10 ат.% Hf. Разупорядочение развивается при увеличении содержания гафния до 15 ат.%, а при содержании >18 ат.% Hf кристаллическая структура полностью разрушается. Для твердого раствора на основе гафния при содержании <10 ат.% Ni идеально сохраняется ГПУ кристаллическая структура. При содержании ~18 ат.% Ni наблюдается новая метастабильная кристаллическая фаза. В случае дальнейшего увеличения содержания никеля до 25 ат.% происходит структурный переход от кристаллического к

аморфному состоянию. Реакция образования карбида в смеси гафния с углеродом протекает с высоким экзотермическим эффектом ($\Delta H = +218,3$ кДж/моль). Механохимически карбид гафния может быть синтезирован из смеси порошков Hf+C стехиометрического состава в течение 8 мин МА [20].

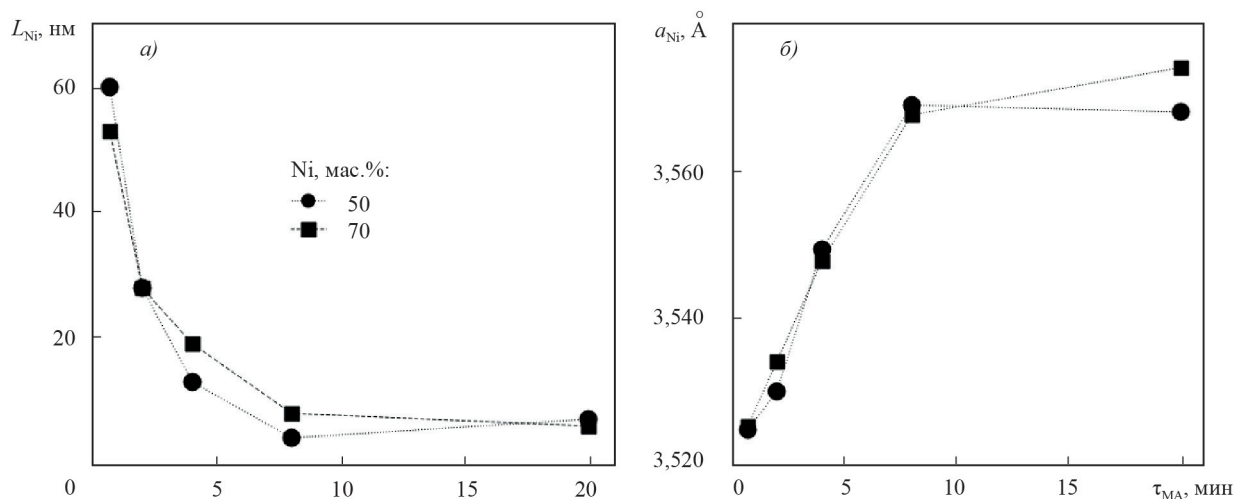
При МХС в тройной смеси порошков никеля, гафния и сажи в составах с 50 и 70 мас.% Ni образование карбида гафния рентгенографически определяется уже через 40 с (фиг. 1). Однако интенсивности рефлексов карбида HfC слабые вследствие его малого содержания. Появление карбида обусловлено локальным топомхимическим взаимодействием углерода и гафния. На дифрактограммах также можно выделить следы интерметаллида Hf_2Ni_7 , которые наблюдаются и через 2 мин МА. Его появление может указывать на эвтектическое плавление при температуре 1150 °C и формирование локального расплава в эвтектической точке с содержанием 14 ат.% Ni.

Для обоих составов размеры кристаллитов L никеля при МА до 4 мин быстро уменьшаются



Фиг. 1. Дифрактограммы продуктов МХС в смесях порошков никеля, гафния, углерода, содержащих 50 (а, в) и 70 мас.% Ni (б, г)

Fig. 1. XRD patterns of the products of mechanochemical synthesis in mixtures of nickel, hafnium, carbon powders containing 50 (a, c) and 70 wt.% Ni (b, d)



Фиг. 2. Изменение размера L кристаллитов (а) и параметра a кристаллической решетки никеля (б) в зависимости от длительности τ_{MA} механической обработки смесей с разным содержанием никеля (формула для смеси $[(100-x)(Hf+C)]+xNi$)

Fig. 2. Change in the size L of crystallites (a) and the parameter a of the nickel crystal lattice (b) depending on the duration τ_{MA} of mechanical treatment of mixtures with different nickel content (formula for mixture $[(100-x)(Hf+C)]+xNi$)

ся по сравнению с исходным, но при дальнейшей обработке (от 8 до 20 мин МА) практически не изменяются (фиг. 2, а).

При МА длительностью до 4 мин происходит интенсивное фрагментирование α -фазы гафния $P6/mmc$ (194) (PDF-2 #38-1478) до размеров кристаллитов 16–18 нм с незначительным изменением параметров его решетки: $\Delta a = -0,004$ и $\Delta c = +0,022$ Å, что связано с формированием дефектной структуры.

По данным рентгеновской дифракции в смесях с 50 и 70 мас.% Ni после 8 мин МА происходит полное взаимодействие компонентов с образованием карбида гафния (фиг. 1, а, б). На дифрактограммах отсутствуют рефлексы исходных соединений, а продукт синтеза представляет собой композит из фаз никеля (PDF-2 #65-0380) и карбида гафния (PDF-2 #65-2906). Однако рефлексы фаз значительно уширены, что свидетельствует об образовании аморфно-кристаллической структуры композита. Размер кристаллитов никеля находится в интервале 4–8 нм.

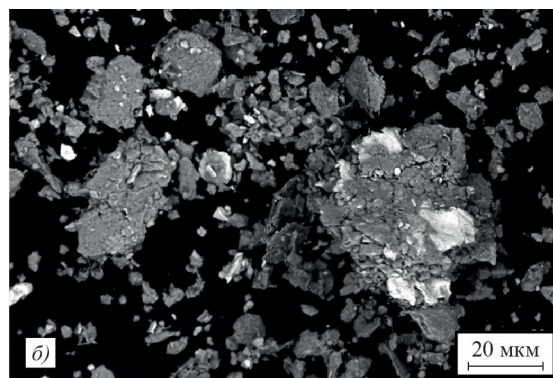
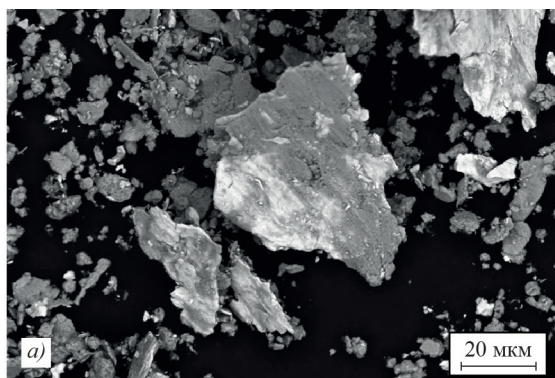
Интенсивное образование карбида гафния фиксируется при МА в интервале длительности обработки 4–8 мин, как и в бинарной смеси Hf+C [20]. В составе с 50 мас.% Ni при увеличении длительности обработки до 20 мин отмечено постепенное повышение содержания карбида с 37 до 44 мас.%, в то время как при большем разбавлении в интервале 12–20 мин регистрируется снижение количества карбида с 22 до 17 мас.%. Процессы вторичного струк-

турообразования в интервале 12–20 мин приводят к гомогенизации продукта с обновлением реакционных поверхностей в первом случае и, возможно, к более тонкому распределению карбида в межзеренных границах во втором.

Одновременно с активным формированием карбида период a решетки никеля при МА до 8 мин увеличивается до 3,562–3,574 Å по сравнению с исходным (3,5238 Å), что указывает на образование неупорядоченного пересыщенного твердого раствора (фиг. 2, б). Размер кристаллитов карбида гафния уменьшается с 9–14 до 4–6 нм. По данным рентгеноструктурного анализа независимо от содержания никеля в реакционных смесях с увеличением длительности МА от 12 до 20 мин содержание углерода в формируемом карбиде снижается до образования $HfC_{0,5}$.

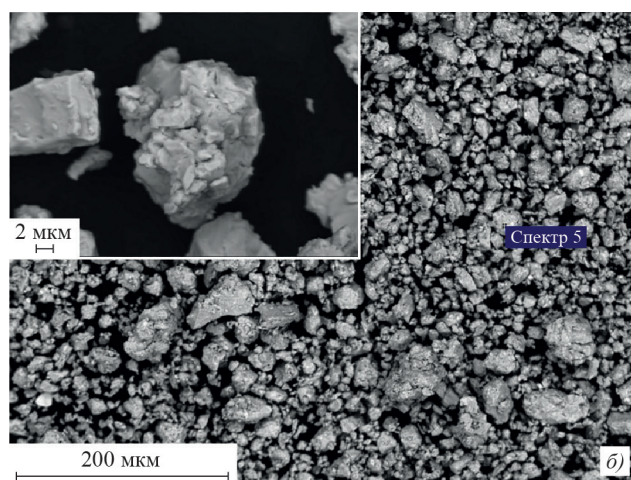
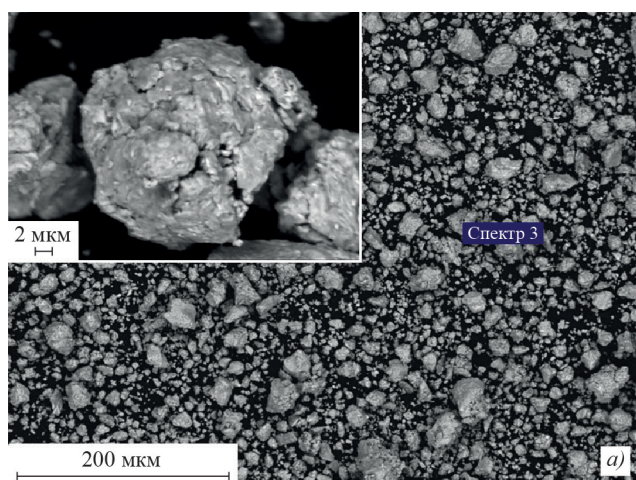
Согласно данным РЭМ при МА до 2 мин измельчение исходных компонентов протекает с образованием композиционных частиц никеля с гафнием и углеродом пластинчатой формы с размерами 10–30 мкм (фиг. 3). Более светлые участки на микрофотографиях соответствуют гафнию.

В дальнейших процессах пластического деформирования после 4 мин МА формируются округлые частицы композита с их равномерным распределением в диапазонах 4–40 мкм для смеси с 50 мас.% Ni и 8–50 мкм для смеси с 70 мас.% Ni (фиг. 4). В смесях, полученных после 4 мин МА, присутствует не более 1 мас. % намола железа.



Фиг. 3. Микрофотографии РЭМ (BSE) порошковых смесей двух составов после 40 с МА: а, б – 50 и 70 мас.% Ni соответственно

Fig. 3. SEM (BSE) micrographs of powder mixtures of two compositions after 40 s of MA: a, b – 50 and 70 wt.% Ni, respectively



Э	Мас.%	Ат.%
C-K	11,95	50,95
Fe-K	0,61	0,56
Ni-K	39,97	34,87
Hf-L	47,47	13,62

Э	Мас.%	Ат.%
C-K	5,56	26,69
Fe-K	0,72	0,74
Ni-K	64,23	63,05
Hf-L	29,48	9,52

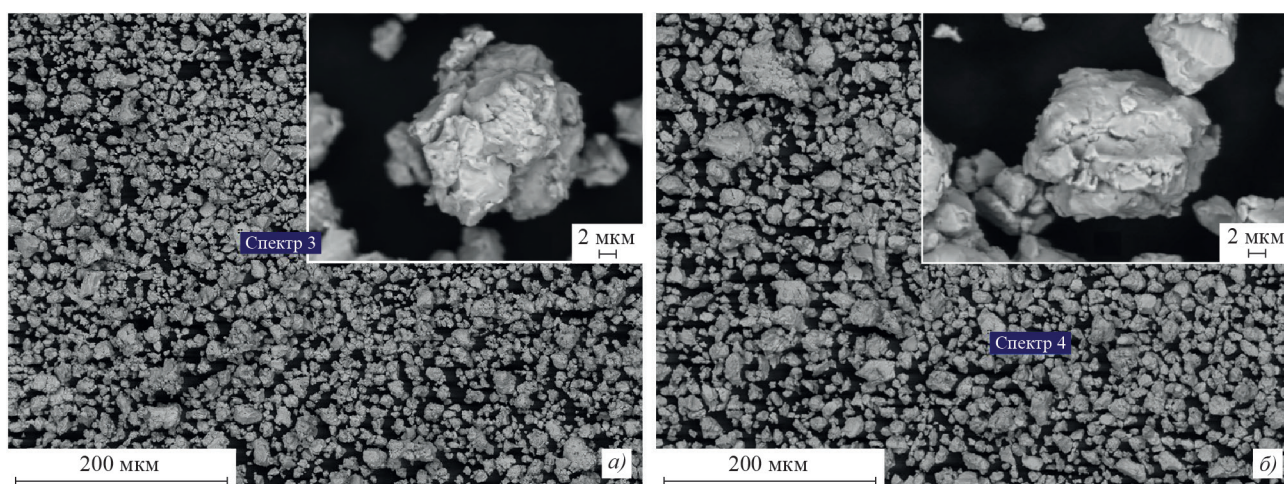
Фиг. 4. Микрофотографии РЭМ (BSE) порошковых смесей двух составов после 4 мин МА: а, б – 50 и 70 мас.% Ni соответственно

Fig. 4. SEM (BSE) micrographs of powder mixtures of two compositions after 4 min MA: a, b – 50 and 70 wt.% Ni, respectively

При длительности обработки в интервале 8–20 мин отмечается выравнивание химического состава по объему частиц порошка. Морфология частиц при увеличении длительности МА с 4 до 8–20 мин не изменяется. Размер частиц композитов из смеси с 50 мас.% Ni варьируется в диапазоне 8–20 мкм (фиг. 5). Более высокое содержание никеля в смеси (70 мас.%) обеспечивает более широкий, чем в первом варианте, размерный диапазон ча-

стиц (6–50 мкм) за счет высокой пластичности никеля. На морфологию частиц композитов содержание никеля существенного влияния не оказывает. Высокая абразивная способность приводит к появлению намола железа до 6 мас.% после 20 мин МА.

Выводы. 1. В реакционных порошковых смесях гафния с углеродом, разбавленных никелем в количестве 50–70 мас.%, могут быть получены композиты Ni/HfC. Так же



Э	Мас.%	Ат.%
C-K	8,17	38,59
Fe-K	4,87	4,95
Ni-K	44,40	42,93
Hf-L	42,56	13,53

Э	Мас.%	Ат.%
C-K	3,31	17,02
Fe-K	5,52	6,10
Ni-K	64,21	67,55
Hf-L	26,96	9,33

Фиг. 5. Микрофотографии РЭМ (BSE) порошковых смесей двух составов после 20 мин МА: а, б – 50 и 70 мас.% Ni соответственно

Fig. 5. SEM (BSE) micrographs of powder mixtures of two compositions after 20 min MA: a, b – 50 and 70 wt.% Ni, respectively

как и в двойной смеси гафния с углеродом, активное образование карбида происходит в интервале 4–8 мин высокоэнергетической механической активации (МА) в планетарной шаровой мельнице АГО-2. При длительности МА 12 и 20 мин вторичные процессы структурообразования приводят к формированию аморфно-кристаллических композитов с размером кристаллитов карбида гафния 4–6 нм.

2. Эволюция реакционных смесей проходит через стадии фрагментации исходных компонентов с возможным локальным взаимодействием гафния и никеля с образованием эвтектического состава с пониженной температурой плавления, о чем свидетельствуют рентгенографически определяемые на стадиях МА до 2 мин следы интерметаллида Hf_2Ni и твердого раствора на основе гафния. Активное формирование карбида гафния одновременно сопровождается образованием твердого раствора на основе никеля.

3. Степень снижения содержания углерода в карбиде (его обеднение по углероду) до состава $\text{HfC}_{0,5}$ растет с увеличением длительности МА до 20 мин, в то время как влияние содержания никеля при этом несущественно.

4. С увеличением содержания нике-

ля в смеси от 50 до 70 мас.% количество формируемого карбида гафния снижается с 44 до 17 мас.%.

Финансирование / Funding

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (ИХТМ СО РАН – проект № 121032500062-4, ИТПМ СО РАН – проект № 124021500014-4) и БРФФИ (договор № T23KITG-001).

The research was carried out within the state assignment of Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project no. 121032500062-4 (ISSCM SB RAS), project no. 124021500014-4 (ITAM SB RAS)) and BRFFR (contract no. T23KITG-001).

Заявление об авторском вкладе / Credit authorship contribution statement

Т.Ф. Григорьева – анализ литературных данных, постановка задач и формулирование целей, вклад в концепцию статьи;

Т.Ф. Григорьева, С.А. Ковалева, Д.В. Дудина – участвовали в написании текста статьи;

Т.М. Видюк – проведение исследований методом сканирующей электронной микроскопии и рентгеноструктурного микроанализа;

С.А. Ковалева – проведение термодинамических расчетов;

А.В. Ухина, С.А. Ковалева – рентгеноструктурный анализ;

Е.Т. Девяткина – проведение рентгенофазового анализа образцов и анализ данных сканирующей электронной

микроскопии;

С.В. Восмери́ков – подбор режимов и условий механической активации и синтез металломатричных механических композитов;

Н.З. Ляхов — основной вклад в концепцию статьи.

T.F. Grigoreva – literature data analysis, problem statement and formulation of goals, contribution to the concept of the article;

T.F. Grigoreva, S.A. Kovaleva, D.V. Dudina – participated in writing the text of the article;

T.M. Vidyuk – studies using scanning electron microscopy and X-ray diffraction microanalysis;

S.A. Kovaleva – thermodynamic calculations;

A.V. Ukhina, S.A. Kovaleva – X-ray diffraction analysis;

E.T. Devyatkina – X-ray phase analysis of samples and analyzing scanning electron microscopy data;

S.V. Vosmerikov – selection of modes and conditions for mechanical activation and synthesis of metal-matrix mechanical composites and study of their properties using optical microscopy;

N.Z. Lyakhov – main contribution to the concept of the article.

Заявление о конфликте интересов / Declaration of competing interest

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

The authors declare that they have no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Чернов, И.И. Проблема гелия и водорода в реакторных конструкционных материалах / И.И. Чернов // Атомный эксперт. Atomicexpert.com, P.4220299. <https://atomicexpert.com/page4232963.html>. – (Chernov, I.I. Problema geliia i vodoroda v reaktornykh konstruktsionnykh materialakh / I.I. Chernov // Atomnyi ekspert. Atomicexpert.com, P.4220299. <https://atomicexpert.com/page4232963.html>)
2. Ибрагимов, Ш.Ш. Влияние концентрации гелия на высокотемпературное охрупчивание никеля / Ш.Ш. Ибрагимов, О.П. Максимкин, В.Ф. Реутов, К.Г. Фархутдинов, Ш.Б. Шиганак // ЖТФ. 1985. Т.55. №1. С.198–200. – (Ibragimov, Sh.Sh. Vliyanie kontsentratsii geliya na vysokotemperaturnoe okhrupchivanie nikelya // Sh.Sh. Ibragimov, O.P. Maksimkin, V.F. Reutov, K.G. Farkhutdinov, Sh.B. Shiganakov // Z. Tekhnicheskoy Fiziki. 1985. T.55. №1. S.198–200.)
3. Углов, В.В. Радиационное материаловедение: учеб. пособие. / В.В. Углов. – Минск: БГУ, 2019. 99 с. – (Uglov, V.V. Radiatsionnoe materialovedenie: uchebnoe posobie / V.V. Uglov. – Minsk: BGU, 2019. 99 p.)
4. Yu, K.Y. Superior tolerance of Ag/Ni multilayers against Kr ion irradiation: An in situ study / K.Y. Yu, C. Sun, Y. Chen, Y. Liu, H. Wang, M.A. Kirk, M. Li, X. Zhang // Philos. Mag. 2013. V. 93. №26. P.3547–3562.
5. Demkowicz, M.J. The role of interface structure in controlling high helium concentrations / M.J. Demkowicz, A. Misra, A. Caro // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 2012. V.16. №3. P.101–108.
6. Кулешова, Е.А. Радиационно-индуцированная структура аустенитных сталей с различным содержанием никеля под действием нейтронного облучения в реакторах СМ-3 и БОР-60 / Е.А. Кулешова, С.В. Федотова, Д.А. Мальцев, А.С. Фролов, Д.В. Сафонов,

- Н.В. Степанов, Г.М. Жучков, Б.З. Марголин, А.А. Сорокин // Вopr. материаловедения. 2022. Т.4. №112. С.121–155. – (Kuleshova, E.A. Radiatsionno-indutsirovannaya struktura austenitnykh staley s razlichnym soderzhaniem nikelya pod deistviem neitronnogo oblucheniya v reaktorakh SM-3 i BOR-60 / E.A. Kuleshova, S.V. Fedotova, D.A. Maltsev, A.S. Frolov, D.V. Safonov, N.V. Stepanov, G.M. Zhuchkov, B.Z. Margolin, A.A. Sorokin // Voprosy materialovedeniya. 2022. T.4. №112. S.121–155.)
7. Berthod, P. Microstructure evolution in the bulk and surface states of chromium-rich nickel-based cast alloys reinforced by hafnium carbides after exposure to high temperature in air / P. Berthod, E. Conrath // Mater. High Temp. 2014. V.31. №3. P.266–273.
8. Farhan, M. Synthesis and properties of electroless Ni-P-HfC nanocomposite coatings / M. Farhan, O. Fayyaz, M. Nawaz, A.B. Radwan, R.A. Shakoor // Mater. Chem. Phys. 2022. V.291. Art.126696.
9. Conrath, E. Properties of a HfC-reinforced nickel-based superalloy in creep and oxidation at 1100°C / E. Conrath, P. Berthod // Mater. Sci. 2018. V.53. №6. P.861–867.
10. Berthod, P. Consequences of partial {Hf by Ta}-substitution on the high temperature properties of a HfC-reinforced Ni-based superalloy / P. Berthod, D.A. Kane, L. Aranda // Mater. Chem. Phys. 2021. V.271. Art.124949.
11. Лию́знов, Г.Л. Газофазные ядерные двигатели для космических аппаратов / Г.Л. Лию́знов // Науч.-техн. журнал «Двигатель». 1999. №5–6. С.41. – (Lioznov, G.L. Gazofaznye yadernye dvigateli dlya kosmicheskikh apparatov // G.L. Lioznov // Nauch.-tekhn. zhurnal “Dvigatel”. 1999. №5–6. S.41)
12. Чувильдеев, В.Н. Теория неравновесных границ зерен в металлах и её приложения для описания нано- и микрокристаллических материалов / В.Н. Чувильдеев // Вестн. Нижегород. ун-та им. Н.И. Лобачевского. 2010. №5–2. С.124–131. – (Chuvildeev, V.N. Teoriya neravnovesnykh granits zeren v metallakh i eyo prilozheniya dlya opisaniya nano- i mikrokristallicheskiykh materialov / V.N. Chuvildeev // Vest. Nizhegorod. Un-ta imeni N.I. Lobachevskogo. 2010. №5–2. S.124–131.)
13. Laugier, J. LMGP-suite of programs for the interpretation of X-ray experiments / J. Laugier, B. Bochu. – ENSP. Grenoble: Lab. Materiaux genie Phys, 2003.
14. DIFFRAC^{plus} TOPAS. Bruker AXS GmbH. Ostliche. Rheinbruckenstraße 50. D-76187. Karlsruhe. Germany, 2006.
15. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник: в 3 т. / под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. Т.1. 992 с. – (Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskiykh sistem: spravochnik : 3 pt. / ed. N.P. Lyakishev. – М.: Mashinostroenie, 1996. V.1. 992 p.)
16. Portnoi, V.K. Formation of nickel carbide in the course of deformation treatment of Ni-C mixtures / V.K. Portnoi, A.V. Leonov, S.N. Mudretsova, S.A. Fedotov // Phys. Met. Metallogr. 2010. V.109. Is.2. P.153–161.
17. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник: в 3 т. / под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1997. Т.2. 1024 с. – (Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskiykh sistem: spravochnik : 3 pt / ed. N.P. Lyakishev. – М.: Mashinostroenie, 1997. V.2. 1024 p.)
18. Thompson, J.R. Formation of powdered Hf-Ni, Hf-Cu

- and Hf-Ru materials by mechanical alloying methods / J.R. Thompson, C. Politis, Y.C. Kim // Mater. Sci. Eng. 1988. V.97. P.31–34.
19. Li, J.H. Structural transition and glass-forming ability of the Ni–Hf system studied by molecular dynamics simulation / J.H. Li, L.T. Kong, B.X. Liu // J. Mater.

- Res. 2004. V.19. №12. P.3547–3555.
20. Lyakhov, N. Rapid mechanochemical synthesis of titanium and hafnium carbides / N. Lyakhov, T. Grigoreva, V.Šepelák, B.Tolochko, A. Ancharov, S. Vosmerikov, E. Devyatkina, T. Udalova, S. Petrova // J. Mater. Sci. 2018. V.53. №19. P.13584–13591.

MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS OF Ni/HfC COMPOSITE STRUCTURES

© 2025 T.F. Grigoreva^{1*}, D.V. Dudina^{1,2}, T.M. Vidyuk^{1,3}, S.A. Kovaleva⁴, A.V. Ukhina¹,
E.T. Devyatkina¹, S.V. Vosmerikov¹, N.Z. Lyakhov¹

¹*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk*

**E-mail: grig@solid.nsc.ru*

²*Lavrentyev Institute of Hydrodynamics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk*

³*Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk*

⁴*Joint Institute of Mechanical Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk*

Received August 1, 2024; revised November 15, 2024; accepted November 20, 2024

Abstract. The structural-phase evolution of the mechanochemical formation of Ni/HfC mechanocomposites containing 50 and 70 wt.% nickel was studied using X-ray diffraction analysis, scanning electron microscopy, and energy dispersive spectroscopy. It has been shown by X-ray diffraction analysis, that during mechanochemical synthesis in a ternary mixture of elemental powders Ni, Hf and C at a stoichiometric ratio of Hf and C, the formation of hafnium carbide occurred already after 40 s. For both compositions, the crystallite sizes of the nickel rapidly decrease upon mechanical activation for up to 4 min compared to the initial. Intensive formation of hafnium carbide is recorded during mechanical activation with duration of 4–8 minutes. With mechanical activation for 12 and 20 min, the processes of secondary structure formation lead to homogenization of the product and depletion of hafnium carbide in carbon to the composition HfC_{0.5}.

Keywords: mechanochemical synthesis; metal matrix mechanocomposites; nickel; hafnium carbide; nickel-based solid solutions.