МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ «МИСИС»

На правах рукописи

СЕДЕГОВ АЛЕКСЕЙ СЕРГЕЕВИЧ

РАЗРАБОТКА ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТУГОПЛАВКИХ КАРБИДОВ (TaTiNbZr)C И (TaTiNbZrX)C (X= Hf, W, Mo) МЕТОДАМИ СВС И ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

Специальность 2.6.5 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

Диссертация на соискание ученой степени
Кандидата технических наук

Научный руководитель
Кандидат технических наук, директор НИЦ
«Конструкционные керамические наноматериалы»
Московских Дмитрий Олегович

Москва 2023

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ ... 4
ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ ... 14
1.1 Общая классификация высокоэнтропийных материалов ... 14
1.2 Возможность получения высокоэнтропийных материалов ... 17
1.3 Основные эффекты высокоэнтропийных материалов ... 19
1.3.1 Эффект высокой энтропии ... 20
1.3.2 Эффект сильного искажение решетки ... 21
1.3.3 Замедленная диффузия ... 23
1.3.4 Эффект коктейля ... 25
1.4 Высокоэнтропийная керамика ... 27
1.4.1 Методы получения ... 32
1.4.2 Свойства ВЭ керамики ... 39
1.5 Обоснование выбора объекта исследования в рамках диссертационной работы ... 57
ГЛАВА 2. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ОБРУДОВАНИЕ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ... 59
2.1 Исходные материалы ... 59
2.2 Высокоэнергетическая механическая обработка ... 60
2.3 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез ... 61
2.4 Искровое плазменное спекание ... 62
2.5 Рентгенофазовый анализ ... 64
2.6 Сканирующая электронная микроскопия ... 65
2.7 Анализ гранулометрического состава порошков ... 65
2.8 Измерение микротвёрдости ... 66
2.9 Измерение прочности ... 67
2.10 Определение высокотемпературных теплофизических свойств ... 69
2.11 Испытания на радиационную стойкость ... 70
2.12 Окисление в статических условиях ... 71
2.13 Синхронный термический анализ ... 71
2.14 Окисление в условиях динамического высокоэнтальпийного газового потока ... 72
2.15 Расчет фактора энтропийной стабилизации и механических свойств ... 75
ГЛАВА 3. ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ ВЭ КАРБИДОВ ... 80
3.1 Моделирование высокоэнтропийной фазы в рамках теории функционала плотности ... 80
3.2 Высокоэнергетическая механическая обработка порошковых смесей ВЭ карбидов ... 83
3.3 Получение реакционных смесей для горения ВЭ карбидов ... 87
3.4 СВС в системах (TaTiNbZr)C и (TaTiNbZrX)C (X=Hf, Mo или W) ... 90

3.5 Особенности кинетики горения в системе (TaTiNbZrHf)C 97
3.6 Выводы по главе 100
ГЛАВА 4. ПОЛУЧЕНИЕ КОМПАКТНЫХ ВЭ КАРБИДОВ 101
4.1 Искровое плазменное спекание МХС-порошка 101
4.2 Искровое плазменное спекание СВС-порошка 104
4.3 Выводы по главе 112
ГЛАВА 5. СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ВЭ КАРБИДОВ 113
5.1 Результаты моделирования механических свойств 113
5.2 Изучение механических свойств 115
5.3 Особенности статического высокотемпературного окисления 117
5.4 Определение температуры плавления 132
5.5 Газодинамические испытания 134
5.6 Стойкость к облучению быстрыми нейтронами 141
5.7 Выводы по главе 144
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ 147
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 149

ВВЕДЕНИЕ

Карбиды переходных металлов IV и V группы относятся к семейству высокотемпературной керамики за счет высокой температуры плавления (> 3000 °C) и имеют высокую твердость, стойкость к термическому удару и химическим воздействиям. Комбинированный эффект этих свойств делает такие материалы потенциальными кандидатами для различных конструкционных применений, например, в устройстве летательных аппаратов, топливных ячеек, ядерных реакторов IV поколения, в качестве изоляционной компоненты теплонагруженных узлов и т. д. При этом свойства монокарбидов уже не удовлетворяют требованиям современной инженерии в достаточной мере, что требует разработки новых составов, обладающих комплексом повышенных физико-механических свойств.

Сравнительно недавно предложенная концепция высокоэнтропийных (ВЭ) сплавов уже зарекомендовала себя как перспективная в отношении создания новых материалов с высокими свойствами. Главной особенностью ВЭ сплавов можно назвать то, что основой является сразу 5 и более элементов в эквимолярной или почти эквимолярной концентрации (содержание каждого элемента от 5 до 35% ат.). Благодаря высокой энтропии смешения такие материалы имеют однофазную структуру с кристаллической решеткой типа ОЦК, ГЦК или ГПУ. Отсутствие вторичных фаз, большой вклад твердорастворного упрочнения и затрудненная диффузия компонентов в искаженной решетке ВЭ материалов приводит к высоким механическим свойствам при повышенных температурах, высоким температурам плавления, повышенному сопротивлению окислению и высокой фазовой стабильности. Большое количество работ направленно на изучение высокоэнтропийных сплавов, в том числе на основе тугоплавких элементов, и лишь недавно начали появляться работы по синтезу и исследованию ВЭ керамик – карбидов и боридов.

Одной из основных проблем развития области ВЭ карбидов является поиск подходящих композиций, обеспечивающих высокую фазовую стабильность в сочетании с повышенными относительно монокарбидов физико-механическими свойствами. Для решения данной проблемы в современном материаловедении

используются физико-математические модели, основанные на теоретических представлениях взаимодействия атомов в некотором ограниченном объеме (обычно несколько элементарных ячеек). Данный подход дает возможность заранее спрогнозировать структурные параметры материала и даже его свойства, что позволяет существенно снизить количество экспериментов и облегчить поиск необходимого для получения высоких свойств сочетания компонентов. Для прогнозирования физического состояния ВЭ карбидов в литературе используются следующие методы моделирования кристаллических решеток: метод специальных квазислучайных структур (SQS) и метод упорядоченных структурных составляющих (AFLOW). В настоящий момент количество известных композиций невелико, что, соответственно, требует систематических теоретических экспериментов для подбора наиболее перспективных составов с точки зрения стабильности фазового состава и уровня свойств.

Другой научной проблемой, остро стоящей на данный момент, является выбор и разработка технологических путей получения ВЭ карбидов. Технология должна обеспечивать взаимодействие всех компонентов сплава с образованием соединения с высокой степенью гомогенности. Известно, что для тугоплавких материалов наиболее подходящим методом получения выступает порошковая металлургия. То есть получение порошка с дальнейшей его консолидацией различными методами.

В ряде работ данные материалы получали карботермальным синтезом из оксидов, и высокотемпературной термической обработкой монокарбидов, что обычно требует высоких температур (1600-2400 °C). Альтернативным подходом для получения порошков ВЭ карбидов может стать применение технологии механохимического синтеза (МХС), в основе которого лежит высокоэнергетическая механическая обработка (ВЭМО) на планетарной мельнице, либо самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), где используется внутренняя энергия химического взаимодействия исходных реагентов и не требуется больших энергозатрат, так как сам процесс проходит в течение нескольких секунд за счет самоподдерживающейся реакции горения.

Более того консолидация порошковых ВЭ карбидов осложнена низкими коэффициентами диффузии компонентов из-за преобладающей ковалентной связи и повышенных искажений кристаллической решетки, поэтому на данный момент активно используется искровое плазменное спекание, где возможно комбинировать высокие температуры и внешние давление.

Следовательно, учитывая, что ВЭ карбиды - сравнительно молодой класс материалов, и технология их получения еще не получила должного развития, то разработка технологических путей синтеза и компактирования является актуальной задачей.

Таким образом разработка новых составов высокоэнтропийных карбидов, изучение возможности их синтеза и консолидации, а также исследование физико-механических свойств является актуальной научной проблемой, решение которой носит прикладной, так и фундаментальный характер.

Актуальность работы подтверждается выполнением ее в рамках следующих проектов:

- Грант НИТУ «МИСиС» № К2-2017-083 в целях реализации Плана мероприятий по реализации Программы повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» среди ведущих мировых научно-образовательных центров на тему «Новые подходы к получению высокоэнтропийных сплавов и керамик» под руководством ведущего ученого;

- Грант РНФ № 18-79-10215 «Высокоэнтропийная керамика и сплавы – новая платформа для создания материалов с улучшенными свойствами»;

- Проект РФФИ № 19-33-90124 «Первопринципное моделирование и самораспространяющийся высокотемпературный синтез высокоэнтропийных тугоплавких керамик».

Цель работы

Разработка и получение ВЭ карбидов составов (TaTiNbZr)C и (TaTiNbZrX)C (X=Mo, W, Hf) комбинацией методов ВЭМО, СВС и ИПС и определение технологических параметров для обеспечения высоких физико-механических свойств.

Для достижения поставленной цеди решались следующие задачи:

1) Проведение расчётов из первых принципов (ab-initio) для определения фактора энтропийной стабилизации (EFA) с целью выбора составов, обладающих наибольшей фазовой стабильностью.

2) Исследование влияния режимов ВЭМО на морфологию, структуру и фазовый состав порошковых смесей.

3) Проведение СВС в исследуемых системах ВЭ карбидов, изучение особенностей процесса структурообразования, фазового состава и морфологии продуктов синтеза.

4) Выбор наиболее подходящей технологии получения компактных ВЭ карбидов, определение оптимальных режимов спекания, изучение структуры и фазового состава компактных образцов керамики.

5) Предсказание механических свойств при помощи теоретических расчетов при помощи вычислений из первых принципов: методами AFLOW и SQS. Сравнение результатов моделирования механических свойств с экспериментально полученными данными и оценка достоверности применяемых расчетных методик.

6) Исследование окислительной стойкости компактных ВЭ карбидов, определение теплофизических характеристик спеченных материалов, проведение высокотемпературных газодинамических испытаний и испытаний на радиационную стойкость облучением низкоэнергетическими ионами He+.

Научная новизна

1) При помощи метода первопринципных расчетов (ab-initio) для определения фактора энтропийной стабилизации (EFA) предложены 4 состава ВЭ карбидов с наилучшей фазовой стабильностью на основе переходных металлов IV – VI групп периодической таблицы: $(Ta_{0.25}Ti_{0.25}Nb_{0.25}Zr_{0.25})C$, $(Ta_{0.2}Ti_{0.2}Nb_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2})C$, $(Ta_{0.2}Ti_{0.2}Nb_{0.2}Zr_{0.2}W_{0.2})C$ и $(Ta_{0.2}Ti_{0.2}Nb_{0.2}Zr_{0.2}Mo_{0.2})C$, обладающих высоким значением EFA, означающим высокую фазовую стабильность.

2) Получены новые экспериментальные данные о высокотемпературном окислении карбида $(Ta_{0.25}Ti_{0.25}Nb_{0.25}Zr_{0.25})C$ и влиянии легирования Hf, Mo и W на его жаростойкость. Показано, что легирование Hf обеспечивает наилучшую жаростойкость, повышая ее в более чем 2 раза, что достигается за счет образования комплексных оксидов типа $TiNb_2O_7$ и $Ta_2Hf_6O_{17}$.

3) Установлена закономерность формирования структуры и механизм окисления высокоэнтропийного карбида состава $(Ta_{0.2}Ti_{0.2}Nb_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2})C$ в температурном диапазоне от 25 до 1200 °C, при этом эволюция структуры оксидного слоя при повышении температуры происходит следующим образом: $ZrO_2 \rightarrow Me_2O_5+Ta_2Hf_6O_{17} \rightarrow Ta_2Hf_6O_{17}+TiNb_2O_7$.

4) Изучены особенности процесса структурообразования $(Ta_{0.25}Ti_{0.25}Nb_{0.25}Zr_{0.25})C$ и $(Ta_{0.2}Ti_{0.2}Nb_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2})C$ карбидов при СВС. Показано, что в обоих случаях формирование продукта происходит через жидкую фазу, однако, дисперсность реакционной среды значимо влияет на структуру конечного продукта. В случае наноразмерной реакционной смеси (Ta/Ti/Nb/Zr/Hf)/C морфология исходной смеси наследуется СВС порошком, а для субмикронной реакционной смеси (Ta/Ti/Nb/Zr)/C происходит образование кольцевых структур зерен, что объясняется разной скоростью кристаллизации субмикронных и наноразмерных составляющих при СВС.

5) Исследованы высокотемпературные теплофизические свойства $(Ta_{0.25}Ti_{0.25}Nb_{0.25}Zr_{0.25})C$ в диапазоне температур от 2500 до 5500 К, определены теплота плавления (1,4 кДж/г), температуры солидуса и ликвидуса (3900 и 4300 К), зависимости энтальпии от температуры: $H(T) = - 0{,}646 + 8{,}52 \cdot 10^{-4}$ T (кДж/г) – твердая фаза; $H(T) = 1{,}055 + 7{,}49 \cdot 10^{-4}$ T (кДж/г) – жидкая фаза.

Практическая значимость работы

1) Разработаны составы и определены оптимальные условия для получения порошков ВЭ карбидов. В депозитарии НИТУ МИСИС зарегистрирован Секрет производства (ноу-хау) № 2-439-2021 от 19 апреля 2021 года, «Способ получения

высокоэнтропийных карбидов на основе тугоплавких металлов Hf, Ta, Ti, Nb, Zr, Mo и W»;

2) В Белорусском Государственном Университете (г. Минск) проведена апробация ВЭ керамик на радиационную стойкость. На основании акта испытаний (TaTiNbZrHf)C может быть рекомендован для изготовления тепловыделяющих элементов, работающих в условиях потоков нейтронов с интенсивностью от 5 до 10^7 $см^{-2} \cdot с^{-1}$.

3) В Институте тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси (г. Минск) проведены испытания (TaTiNbZrW)C и (TaTiNbZrHf)C в условиях высокоэнтальпийного газового потока мощностью 2,4 $МВт/м^2$, по результатам которых определены значения массовой и линейной скорости абляции для составов (TaTiNbZrW)C и (TaTiNbZrHf)C которые составили 34,8 и 16,1 $мг \cdot с^{-1}$, 3,76 и 2,22 $мкм \cdot с^{-1}$, соответственно.

4) Экспериментально и теоретически определены значения твердости, механической прочности и модулей упругости. Установлено, что расчёты значений данных характеристик, проводимые в рамках теории функционала плотности методом AFLOW находятся в хорошем согласовании с полученными экспериментальными данными.

5) Экспериментально показано, что синтезированные по технологии ВЭМО+СВС+ИПС ВЭ карбиды проявляют высокие теплофизические свойства. Установлено, что при высокотемпературном изотермическом окислении ВЭ карбиды демонстрируют интегральный прирост массы в диапазоне от 16,5 до 36,0 $г/см^2$. Для монокарбида состава $(Ta_{0.25}Ti_{0.25}Nb_{0.25}Zr_{0.25})C$ определена величина разбухания решетки (3 %) при облучении ионами He^+ низких энергий. Определена экспериментальная температура плавления $(Ta_{0.25}Ti_{0.25}Nb_{0.25}Zr_{0.25})C$, которая составила 4300 ± 80 К. Высокий комплекс теплофизический свойств говорит о перспективности использования ВЭ карбидов для высокотемпературных применений.

Основные положения, выносимые на защиту

1) Результаты исследования влияния ВЭМО на морфологию, структуру и фазовый состав порошковых смесей (Ta/Ti/Nb/Zr)/C и (Ta/Ti/Nb/Zr/X)/C (X=Mo, W, Hf).

2) Особенности структурообразования в волне горения реакционных смесей (Ta/Ti/Nb/Zr)/C и (Ta/Ti/Nb/Zr/Hf)/C, микроструктура и фазовый состав продуктов горения.

3) Результаты комплексного исследования фазового состава, структуры, механических свойств (твердость, трещиностойкость, прочность), окислительной стойкости в статических и динамических режимах спеченных ВЭ керамик.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов диссертационной работы подтверждается использованием современного оборудования и аттестованных методик исследований, большим количеством экспериментальных данных и применением статистических методов обработки результатов, сопоставлением полученных результатов с результатами других авторов в схожих областях исследований.

Апробация работы

Основные результаты и положения диссертации докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: Международная конференция «Синтез и консолидация порошковых материалов (SCPM-2018), 23 – 26 октября 2018 г., Черноголовка, выступление с докладом «Получение и исследование высокоэнтропийной керамики на основе карбидов тугоплавких элементов», Международный семинар-нетворкинг молодых керамистов (YCN Workshop Networking event), Словакия, Смоленице, 02 – 04 октября 2018 г., выступление с докладом «Self-propagating hightemperature synthesis and study of high entropy ceramics based on carbides of refractory components», Школа молодых ученых и конференция с международным участием «Структура и свойства высокоэнтропийных сплавов и покрытий», 9 –11 октября 2019 г., Белгород, Россия, устный доклад «Исследование тугоплавких высокоэнтропийных сплавов

HfTaTiNbZr и HfTaTiNbMo, полученных методами механического легирования и искрового плазменного спекания», 16-я Международная конференция Европейского керамического общества, 16 –20 июня 2019, Турин, Италия (XVI ECerS conference 2019, Turin 16-20 June, Italy), устный доклад «Selfpropagating heghtemperature synthesis and study of high-entropy ceramics based on the carbides of refractory metals», 15-й международный симпозиум по Самораспространяющемуся Высокотемпературному Синтезу, 16 – 20 сентября 2019 г., Москва (XV international symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis, September, 16 – 20, 2019, Moscow, Russia), устный доклад «The study of high-entropy ceramics $Hf_{0.2}Ta_{0.2}Ti_{0.2}Nb_{0.2}Mo_{0.2}C$ and $Hf_{0.2}Ta_{0.2}Ti_{0.2}Nb_{0.2}Zr_{0.2}C$ obtained by SHS and spark plasma sintering, 13-я международная конференция молодых ученых керамистов, 16 – 19 октября, Нови Сад, Сербия (13th conference for young scientists in ceramics, SM 2019, October 16 – 19, Novi Sad, Serbia), устный доклад «Selfpropagating high temperature synthesis and study of carbide and diboride based on refractory high-entropy alloy Hf-Ta-Ti-Nb-Zr», 14-я международная научно-техническая конференция Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка, Минск, 9 – 11 сентября 2020 г., устный доклад «Исследование высокоэнтропийной карбидной керамики HfTaTiNbZrC5», Школа молодых ученых и конференция с международным участием «Получение, структура и свойства высокоэнтропийных материалов», 14 – 16 октября 2020 г. НИУ «БелГУ», Белгород, Россия, устный доклад «Синтез и исследование высокоэнтропийных карбидов системы Hf-Ta-Ti-Nb-Zr-Mo-C», Международный вебинар по материаловедению, 03 – 04 декабря 2020 г., Сан-Хосе (Webinar on Material science-2020,), устный доклад «Possibilities of obtaining refractory high-entropy ceramics by combustion synthesis and spark plasma sintering».

Список опубликованных работ по теме диссертации

1. Synthesis and study of high-entropy ceramics based on the carbides of refractory metals / A Sedegov, S Vorotilo, V Tsybulin, K Kuskov, D Moscovskikh // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2019. – Vol. 558. – P. 012043.

2. Структурные особенности высокоэнтропийного сплава HfTaTiNbZr, полученного методом высокоэнергетической механической обработки / **Седегов А.С**., Цыбулин В.С., Кусков К.В., Шкодич Н.Ф., Московских Д.О. // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 2020. № 3. – С. 42-50.

3. High-entropy (HfTaTiNbZr) C and (HfTaTiNbMo) C carbides fabricated through reactive high-energy ball milling and spark plasma sintering / D O Moskovskikh, S Vorotilo, **A S Sedegov**, K V Kuskov, K V Bardasova, Ph V Kiryukhantsev-Korneev, M Zhukovskyi, A S Mukasyan // Ceramics International. – Vol. 46. – № 11. – P. 19008-19014.

4. Refractory high-entropy HfTaTiNbZr-based alloys by combined use of ball milling and spark plasma sintering: Effect of milling intensity / Natalia Shkodich, **Alexey Sedegov**, Kirill Kuskov, Sergey Busurin, Yury Scheck, Sergey Vadchenko, Dmitry Moskovskikh // Metals. – 2020. – Vol. 10. – P. 1268.

5. Extremely hard and tough high entropy nitride ceramics / Dmitry Moskovskikh, Stepan Vorotilo, Veronika Buinevich, **Alexey Sedegov**, Kirill Kuskov, Alexander Khort, Christopher Shuck, Maksim Zhukovskyi, Alexander Mukasyan // Scientific reports. – Vol. 10 – P. 19874.

6. Study of phase formation and properties of high-entropy carbide HfTaTiNbZrC5 obtained by selfpropagating high-temperature synthesis / **A. S. Sedegov**, A. R. Bobojanov, S. Vorotilo, K. V. Kuskov, D. O. Moscovskikh // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – Vol. 1014. – P. 012049.

7. Синтез нанопорошков на основе сплава TaNbHfZrW термолизом галогенидов переходных металлов в виде сухих смесей и гелей / Воротыло С., **Седегов А.С.,** Воротыло К.В., Московских Д.О. // Физическая мезомеханика. – 2021. – Т. 24. № 4. – С. 64–72.

8. Phase stability and mechanical properties of carbide solid solutions with 2–5 principal metals / Stepan Vorotilo, Kirill Sidnov, **Alexey S Sedegov**, Mohammad Abedi,

Kseniia Vorotilo, Dmitry O Moskovskikh // Computational Materials Science. – 2022. – Vol. 201 – P. 110869.

9. Refractory TaTiNb, TaTiNbZr, and TaTiNbZrX (X= Mo, W) high entropy alloys by combined use of high energy ball milling and spark plasma sintering: Structural characterization, mechanical properties, electrical resistivity, and thermal conductivity / N.F. Shkodich, K.V. Kuskov, **A.S. Sedegov**, I.D. Kovalev, A.V. Panteleeva, Yu. S. Vergunova, Yu. B. Scheck, E. Panina, N Stepanov, I Serhiienko, D Moskovskikh // Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – Vol. 893 – P. 162030.

10. Thermophysical Properties of High-entropy Carbide (HfTaTiNbZr)C at Temperatures of 2500–5500 K / A.I. Savvatimskiy, S.V. Onufriev, **A.S. Sedegov**, S.N. Yudin, D.O. Moskovskikh // High Temperature. – 2022. – Vol. 60. – P. 612-615.

11. Thermal Explosion in Ti+Zr+Hf+Nb+Ta+5C System: Effect of Mechanical Activation / S.G. Vadchenko, I.D. Kovalev, N.I. Mukhina, **A.S. Sedegov**, A.S. Rogachev // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2022. – Vol. 31 – P. 208-214.

ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Общая классификация высокоэнтропийных материалов

Традиционный подход к разработке металлических сплавов подразумевает создание материала на основе одного элемента (например, сплавы на основе Fe, Al, Ni, Cu, Ti и пр.), который легируется дополнительными элементами для достижения определенных механических или физических свойств, требуемых для конкретного практического применения. Легирующие позволяют «настраивать» механические и другие свойства материалов, изменением их химических свойств, например добавление хрома в нержавеющую сталь. Эта концепция разработки материалов успешно используется во многих областях, которые вносят вклад в развитие современного мира и повседневной жизни. Однако такой подход привел к появлению огромного количества многокомпонентных сплавов, которые ограничиваются одним или двумя основными элементами, свойства которых также зависят от базовых компонентов. Используя традиционный подход к разработке материалов, можно заключить следующие два факта: время для разработки новых материалов достаточно велико, и тот факт, что использование только одного или двух основных элементов лишь снижает вероятность найти подходящий состав для конкретного применения. Таким образом, возникает потребность в исследовании обширного пространства многокомпонентных составов.

Первооткрывателем данной идеи был Франц Карл Архард, который в конце XVIII века изучал неисследованные области фазовых диаграмм многокомпонентных эквимолярных сплавов, содержащих от 5 до 7 составляющих. Двумя столетиями позже была опубликована работа Алана Винсента и Брайана Кантора [2], в которой было обнаружено, что эквимолярный сплав FeCrNiMnCo, полученный методом закалки из расплава, образует однофазный твердый раствор с ГЦК структурой кристаллической решетки. Кроме того, в 1995 году Jien-Wei Yeh и др. [3] предложил новую концепцию для многокомпонентных сплавов, назвав их «высокоэнтропийными» (ВЭ), продвигая идею о том, что высокая энтропия

смешения является ключевым фактором, способствуя образованию фаз с простыми структурами в многокомпонентных смесях. В таких сплавах формируется твердый раствор, состоящий либо из одной, либо из нескольких фаз с простой кристаллической структурой. Кроме того, такие материалы обладают несколькими выдающимися свойствами, такими как высокая окислительная стойкость, твердость, прочность и износостойкость. Эта новая концепция изменила представление об эквимолярных многокомпонентных сплавах, в которых велика вероятность образования нежелательных интерметаллических соединений, ухудшающих механические свойства, исходя из анализа многих двойных и тройных фазовых диаграмм состояния [4]. Правила Юм-Розери объясняют принцип взаимной растворимости элементов в сплавах, где обязательными условиями для формирования однофазной структуры являются: одинаковые кристаллические структуры компонентов, малая разница размеров атомов, низкая разница валентных электронов, небольшая разность в электроотрицательности между задействованными элементами. Все эти факторы увеличивают взаимную растворимость составляющих компонентов и приводят к образования простых фаз. Эти факторы также способствуют механизму взаимодействия между элементами системы. Например, образование интерметаллического соединения происходит, когда энтальпия смешения отрицательна, а положительная энтальпия смешения приводит к разделению и кластеризации, в то время как неупорядоченные твердые растворы образуются, когда энтальпия смешения приближается к нулю [5]. С точки зрения термодинамики, эквимолярные многокомпонентные сплавы имеют тенденцию быть более стабильными из-за их высокой энтропии смешения, которую можно разделить на четыре фактора: конфигурационной, колебательной, магнитной дипольной и электронной случайностями [6–8]. Однако конфигурационная энтропия является основным фактором, которую можно рассчитать исходя из температуры Дебая [8]. В эквимолярных многокомпонентных системах, взаимосвязь между конфигурационной энтропией и беспорядком системы описывается уравнением Больцмана, представленным ниже:

$$S_{conf} = k \ln \Omega = -R \ln \frac{1}{n} = R \ln n, \quad (1)$$

где S_{conf} конфигурационная энтропия, k – постоянная Больцмана (1,38 $\cdot 10^{-23}$ Дж/К), Ω – количество способов, которыми атомы могут сочетаться в элементарной кристаллической решетке, n – количество элементов системы. По мере увеличения количества компонентов система становится более неупорядоченной и, таким образом, снижает тенденцию к образованию сложных структур. Следовательно, высокоэнтропийные материалы (ВЭМ) можно определить как многокомпонентные эквимолярные системы сплавов, включающие не менее 5 металлических элементов, где каждый элемент имеет концентрацию от 5 до 35 ат.% И образуется простая структура твердого раствора (ОЦК, ГЦК или ГПУ) [3,9,10]. Судя по формуле (1), S_{conf} для эквимолярных составов с 3, 5, 6, 9, и 13 элементами, будет равняться 1,1R, 1,61R, 1,79R, 2,19R, 2,57 R соответственно [11]. Добавление не менее 5 элементов в сплав приводит к увеличению конфигурационной энтропии. Таким образом, сплавы с высокой энтропией определяются как сплавы с конфигурационной энтропией выше 1,5 R, где R - газовая постоянная [12]. Хотя определение высокоэнтропийных материалов подвергалось сомнению и все еще обсуждается среди исследователей, эта концепция открыла двери исследовательской деятельности для изучения новой области в металлургии. С 2003 по настоящее время количество публикаций с ключевыми словами «высокоэнтропийные сплавы» и «высокоэнтропийные керамики» растет. В большинстве случаев публикаций исследуются переходные металлы, но не все они образуют простой твердый раствор. Поэтому также ведутся исследования в области прогнозирования формирования однофазных ВЭМ методами ab-initio [13–17].

1.2 Возможность получения высокоэнтропийных материалов

Для прогнозирования фазообразования в высокоэнтропийных материалах был разработан параметрический подход на основании термодинамических параметров. Формирование твердого раствора в ВЭМ можно объяснить с помощью термодинамических принципов свободной энергии Гиббса, где конфигурационный эффект ВЭМ снижает свободную энергию состояния твёрдого раствора и способствует его образованию при повышенных температурах. Согласно второму закону термодинамики свободная энергия смешения может быть выражена как:

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (2)$$

где H_{mix} – энтальпия смешения, T – температура, S_{mix} – энтропия смешения. Конфигурационная энтропия связана с атомными конфигурациями и беспорядком системы. Замечено, что более высокие значения конфигурационной энтропии достигаются в эквимолярных составах, неупорядоченных твердых растворах либо в аморфной фазе.

Каждый элемент многокомпонентной системы имеет два соседствующих атома разного типа. Таким образом, имея разные значения энтальпии для каждой пары атомов. Поэтому для расчета полной энтальпии смешения можно использовать модель Миедемы [17]:

$$\Delta H_{mix} = \sum_{\substack{i=1 \\ j\neq 1}}^{n} \Omega_{ij} c_i c_j \quad (3)$$

где c_i, c_j – содержание содержание (ат. %) соответственно i-того и j-того элемента в сплаве, Ω_{ij} ($4\Delta H_{AB}^{mix}$) – параметр, характеризующий взаимодействие между элементами в твёрдом растворе, зависящий от концентрации элементов.

Кроме того, существуют другие важные параметры для прогнозирования образования растворимости для бинарных систем в соответствии с эмпирическими правилами Юм-Розери. К этим параметрам относятся разница атомных радиусов

(δ), энтропия смешения (ΔS_{mix}), разница электроотрицательности ($\Delta\chi$), и концентрация валентных электронов (VEC).

Полная растворимость между элементами может быть достигнута при разнице в размерах атомов менее 15%. Это также уменьшит вклад энергии деформации кристаллической решетки в энтальпию и свободную энергию смешения. С другой стороны, большая разница в размерах атомов способствует образованию промежуточных фаз, таких как интерметаллические соединения или сложные фазы. Следовательно, для средней разности атомных радиусов, используется формула:

$$\delta = 100\sqrt{\sum_{i=1}^{n} C_i(1 - r_i/\bar{r})^2}, \quad (4)$$

где c_i – содержание (ат. %) i-того элемента в сплаве, r_i – атомный радиус i-того элемента в сплаве, а $\bar{r} = \sum c_i r_i$- средний атомный радиус сплава.

Электроотрицательность можно описать как способность атома притягивать электрон к себе. В многокомпонентных сплавах это связано с электронными взаимодействиями между составляющими компонентами. Небольшая разница в электроотрицательности возникает, когда пары электронов, входящие в состав сплава, имеют одинаковую тенденцию притягивать электроны и делиться друг с другом, что приводит к образованию твердого раствора. Между тем, большая разница электроотрицательностей между атомами из-за переноса электронного заряда приводит к образованию составной фазы. Поскольку электроотрицательность невозможно измерить напрямую, в литературе использовалось несколько методов для расчета реакционной способности атомов. В высокоэнтропийных материалах используется электроотрицательность по Полингу, вытекающая из измерения теплоты образования и сгорания в газовых средах по формуле:

$$\chi = -\sqrt{c_i \sum_{k=0}^{n} (\chi_i - \bar{\chi})^2} \quad (5)$$

где χ_i электроотрицательность Полинга для i-го элемента.

Концентрацию валентных электронов (КВЭ) можно определить как количество электронов во внешней оболочке орбиталей, которые действуют в механизме связи, возникающим из электронной структуры. КВЭ для этого расчёта — это значение полного количества электронов в позициях d-орбиталей в валентной зоне. Значение отношения концентраций электронов на атом (e/a), используемое в правиле Юм-Розери, может указывать на образование различных кристаллических структур (ГЦК, ОЦК или ГПУ) и определять фазовую стабильность материалов. В высокоэнтропийных материалах ГЦК структура формируется при КВЭ>8, ОЦК <8, при значении концентрации валентных электронов между значениями 7 и 8, могут формироваться смешанные структуры. Значение концентрации валентных электронов можно получить из формулы:

$$VEC = \sum_{k=0}^{n} c_i (VEC)_i / \mathrm{n} \quad (6)$$

где c_i и VEC_i, концентрация i-го элемента и концентрация валентных электронов i-го компонента, n – количество компонентов.

1.3 Основные эффекты высокоэнтропийных материалов

Согласно исследованиям Yeh и др. [18], были предложены четыре основных эффекта в высокоэнтропийных материалах, которые непосредственно влияют на свойства и способствуют фазообразованию. К ним относятся: высокая энтропия, искажение решетки, замедленная объёмная диффузия и эффект коктейля, которые можно классифицировать с точки зрения термодинамики, структуры, кинетики и свойств соответственно.

1.3.1 Эффект высокой энтропии

Обычно, сплавы с несколькими элементами образуют сложные структуры. В ранних исследованиях утверждалось, что существует низкая вероятность возникновения сложных структур в ВЭМ, из-за эффекта высокой энтропии, который приводит к образованию твердого раствора. Согласно формуле (2), высокая конфигурационная энтропия потенциально может привести к снижению свободной энергии смешения, особенно при высоких температурах, что в результате способствует образованию простых фаз. Однако некоторые исследования показали нестабильность твердого раствора в ВЭМ при всех температурах вплоть до плавления. Например в работе [19] исследуется фазовая стабильность сплава FeCoNiCrMn [2], длительным отжигом при средних температурах. В результате было обнаружено что выделение обогащенной хромом σ-фазы, происходило в сплаве, когда он подвергался обработке температурой ниже 800 ˚C. Следовательно данный состав не является стабильным при температуре ниже линии солидуса. С тех пор стабильности однофазных ВЭМ уделяется большое внимание. Также было проведено множество последующих работ для проверки различных составов высокоэнтропийных материалов, чтобы подтвердить эту точку зрения [20–24]. Из опубликованных исследований ясно, что большая часть твердого раствора распадается при воздействии высокой температуры.

Кроме того, в более ранних исследованиях также утверждалось, что конфигурационная энтропия достигает максимума, когда элементы находятся в эквимолярном соотношении и растёт при увеличении количества составных элементов, приводя к более простым фазам и микроструктурам. Однако, исследования Senkov и др. [25] показали, что при увеличении количества легирующих компонентов, увеличивается вероятность образования интреметаллидных фаз (рисунок 1), что противоречит сценарию концепции ВЭМ.

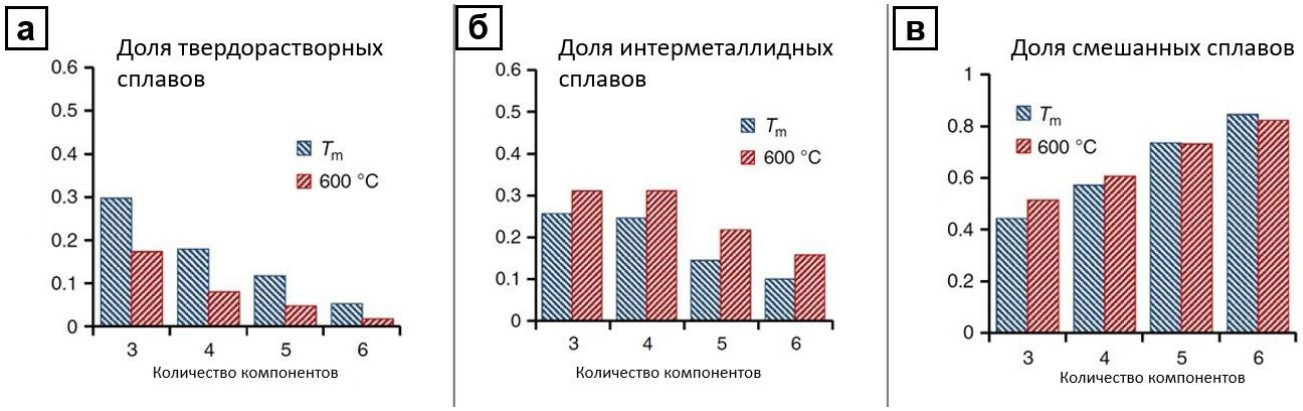


Рисунок 1 - Распределение многокомпонентных сплавов по категориям. Доля твердорастворных сплавов (а), интерметаллидных б) и смешенный (в) в эквимолярных х системах при температуре плавления Tm и 600 °C

1.3.2 Эффект сильного искажение решетки

Поскольку многокомпонентная матрица в ВЭМ — это матрица твердого раствора, в которой каждый атом окружен различными типами атомов и, таким образом, кристаллическая решетка подвержена деформации и напряжению в основном из-за разницы в размерах атомов, как показано на рисунке 2, где приведен пример с 10 видами атомов. Помимо разницы в размерах атомов, также проявляются разные энергия связи и кристаллические структуры между составляющими элементами, что вызовет еще большее искажение решетки с учетом несимметричных соседних атомов, несимметричных связей и электронной структур. Таким образом, большинство узлов решетки и общее искажение решетки будут более серьезными, чем в обычных сплавах, в которых большинство атомов матрицы (или атомов растворителя) имеют атомы того же типа, что и их соседи. На рисунке 3 показано сильное искажение пятикомпонентной ОЦК-решетки. Элементарная ячейка сильно искажена в трех направлениях измерений [26].

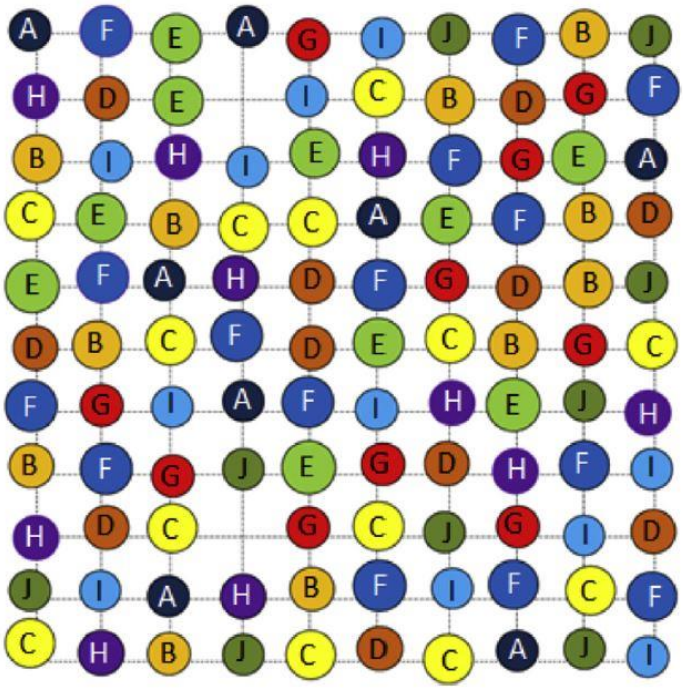


Рисунок 2 - Двумерная матрица твердого раствора с 10 разными элементами и двумя вакансиями. Средняя кристаллическая решетка показана пунктирными линиями.

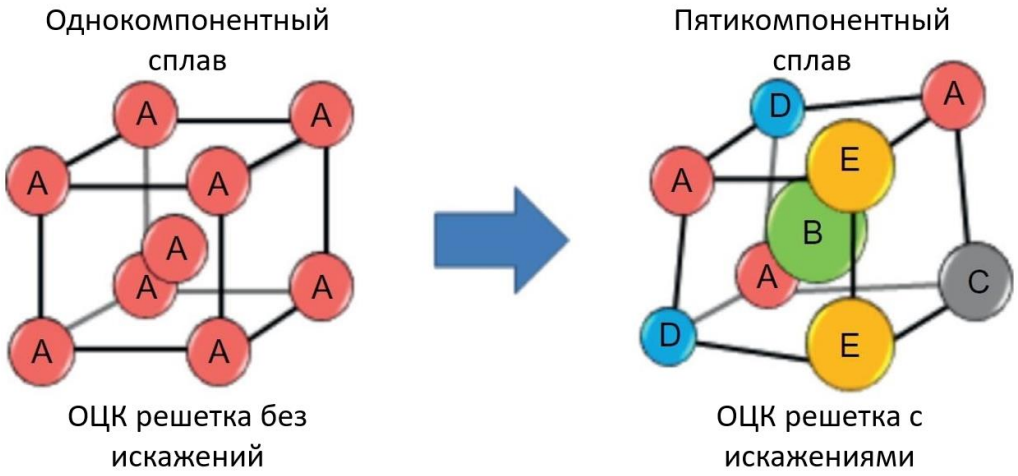


Рисунок 3 - Схематичное изображение искажения кристаллической решетки (ОЦК) в пятикомпонентной системе

Искажение решетки не только влияет на различные свойства, но и снижает тепловое воздействие на свойства. Твердость и прочность эффективно увеличиваются из-за большого затвердевания раствора в сильно искаженной решетке. Например, твердость по Виккерсу эквимолярного сплава с ГЦК структурой CoCrFeMnNi составляет 1192 МПа в гомогенизированном состоянии, что выше, чем 864 МПа, рассчитанные по правилу смесей. Значение твердости

тугоплавкого ОЦК эквимолярного сплава MoNbTaVW составило 5250 МПа, что в три раза больше, чем полученное по правилу смеси [27]. По-видимому, сплавы с ГЦК структурой проявляют гораздо меньшее твердорастворное упрочнение, чем сплавы с ОЦК. Это может быть связано с тем, что ГЦК решетка имеет 12 ближайших соседей, тогда как ОЦК решетка имеет 8 ближайших соседей. Для того же набора элементов ГЦК-решетка имеет меньшую долю разнородных пар атомов в первых ближайших соседях и, следовательно, меньшую деформацию искажения и упрочнение раствора, чем ОЦК-решетка. Кроме того, сплав CoCrFeMnNi имеет меньшую разницу в размерах атомов, чем MoNbTaVW, и, следовательно, меньшее общее искажение.

Искажение решетки также сказывается на рентгенофазовом анализе – интенсивности пиков от искаженных атомных плоскостей увеличивают эффект диффузионного рассеяния и дают меньшую интенсивность. Искажение решетки также вызывает рассеяние электронов и значительное снижение электропроводности. Это, в свою очередь, снижает вклад электронов в теплопроводность за счет электронной проводимости. Рассеяние фононов также увеличивается в искаженной решетке и снижает теплопроводность [28]. Все эти свойства высокоэнтропийных материалов совершенно нечувствительны к температуре. Например, температурные коэффициенты удельного сопротивления в ВЭМ довольно малы. Это связано с тем, что искажение решетки, вызванное тепловыми колебаниями атомов, относительно мало по сравнению с сильным искажением решетки [26].

1.3.3 Замедленная диффузия

Также одним из основных эффектов, придающим высокоэнтропийным материалам свойства, отличные от других традиционных сплавов является замедленная объёмная диффузия [9,10,18]. При контролируемом диффузией фазовом превращении образование новых фаз требует совместной диффузии различных типов атомов для выполнения разделения состава. Как объяснялось в

последнем разделе [9], ВЭМ в основном содержат неупорядоченный твердый раствор и / или упорядоченный твердый раствор. Их матрицы можно рассматривать как целостные структуры. В результате диффузия атомов в матрице твердого раствора ВЭМ будет сильно отличаться от диффузии в матрице обычных сплавов. Вакансии в матрице ВЭМ фактически окружены атомами различных элементов и конкурируют с ними во время диффузии. Было высказано предположение, что более медленная диффузия и более высокие энергии активации будут происходить в ВЭМ из-за больших флуктуаций потенциальной энергии между узлами решетки [29]. Узлы решетки с низким значением LPE могут служить ловушками и предотвращать диффузию атомов. Это приводит к эффекту замедленной диффузии. Например в работе [10] была показана зависимость диффузии для почти идеальной системы с полной взаимной растворимостью FeCoNiCrMn. Коэффициенты диффузии для каждого элемента при T/T_m в системе Fe-Co-Cr-Ni-Mn, были наименьшими в сравнении с аналогичными матрицами ГЦК структур, включая сплавы Fe-Cr-Ni(Si), и чистые элементы (рисунок 4)

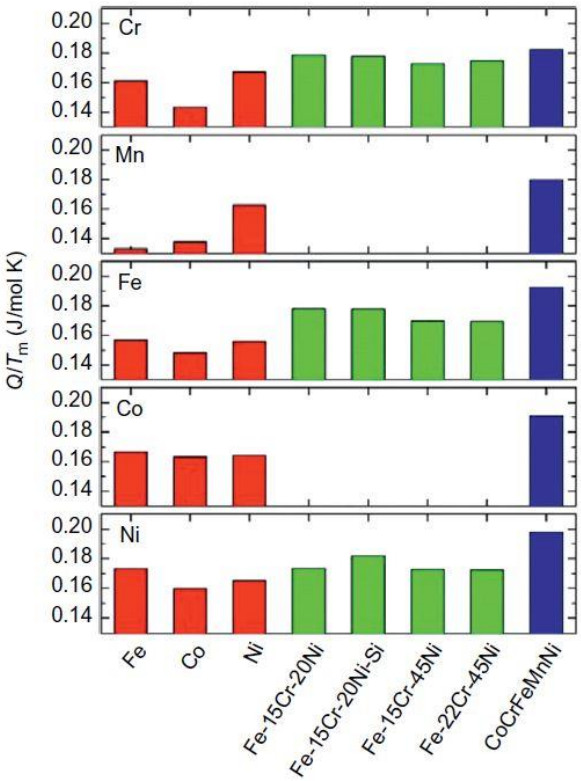


Рисунок 4 - Сравнение приведенной к температуре плавления энергии активации диффузии для Cr, Mn, Fe, Co и Ni в различных матрицах: чистые металлы, нержавеющие стали и высокоэнтропийный сплав CoCrFeMnNi [10]

Ожидается, что медленная диффузия может повлиять на зарождение фаз, рост и распределение, а также морфологию новой фазы посредством контролируемого диффузией фазового превращения. Рассматриваемый эффект также обеспечивает различные преимущества в управлении микроструктурой и свойствами: легкость получения пересыщенного состояния и мелких выделений, повышенная температура рекристаллизации, более медленный рост зерна, пониженная скорость укрупнения частиц и повышенное сопротивление ползучести. Например в работе [30] обнаружили значительно высокое значение энергии активации (~ 321 кДж / моль) и медленную кинетику укрупнения в поведении роста зерен сплава CoCrFeMnNi после холодной прокатки и отжига, что согласуется с эффектом медленной диффузии. В результате медленная диффузия в целом положительна для улучшения свойств ВЭМ. Например, мелкие выделения и зернистая структура могут улучшить сочетание прочности и ударной вязкости. Повышенное сопротивление ползучести может продлить срок службы деталей, используемых при высоких температурах.

1.3.4 Эффект коктейля

Само название данного эффекта впервые было упомянуто в работе [31]. Такое необычное название в высокоэнтропийных материалах используется чтобы подчеркнуть улучшение свойств пятью компонентами (как в настоящих коктейлях). Поскольку ВЭМ могут иметь как одну, так и две-три фазы и даже больше в зависимости от состава и обработки, все свойства зависят от общего вклада составляющих фаз. Этот эффект связан с размером, формой, распределением, границами фаз и свойствами каждой фазы. Более того, каждая фаза представляет собой многокомпонентный твердый раствор и может рассматриваться как композит в атомарном масштабе. Его составные свойства проистекают не только из основных свойств элементов по правилу смеси, но также из-за взаимного взаимодействия между всеми элементами и из-за сильного искажения решетки. Взаимное взаимодействие и искажение решетки принесут избыточные количества в дополнение к тем, которые предсказываются правилом

смеси. В целом «коктейльный эффект» варьируется от многокомпонентного композитного эффекта атомарного масштаба до многофазного композитного микромасштабного эффекта. На рисунке 5 [9] показан эффект коктейля, вносимый взаимодействием составляющих элементов в сплаве AlCoCrCuFeNi который приводит к фазовому превращению из структуры ГЦК в ОЦК, когда содержание Al превышает критическое значение.

Для иллюстрации эффекта коктейля приведем два примера. В первом примере тугоплавкие ВЭМ, имеют температуру плавления намного выше, чем у супер-сплавов на основе никеля и кобальта. В основном, они состоят из тугоплавких элементов, имеющих температуру плавления выше 1650 ℃. По правилу смешения четырехкомпонентный эквимолярный сплав MoNbTaW и пятикомпонентный эквимолярный сплав MoNbTaVW имеют температуры плавления выше 2600 ℃ [27,32]. Авторы фактически обнаружили, что оба сплава демонстрируют гораздо более высокое сопротивление разупрочнению, чем суперсплавы, и имеют предел текучести выше 400 МПа при 1600 ℃. Таким образом, ожидается, что такие тугоплавкие ВЭМ будут иметь многообещающий потенциал в этих применениях при очень высоких температурах. Во втором примере [33] исследовали сплавы $CoNiFe(AlSi)_{0-0,8}$ для получения оптимального сочетания магнитных, электрических и механических свойств. Лучшим сплавом является $CoNiFe(AlSi)_{0,2}$ с намагниченностью насыщения (1,15 Тл), коэрцитивной силой (1400 А /м), удельным электрическим сопротивлением (69,5 мкОм-см), пределом текучести (342 МПа) и деформацией без разрушения (50%). Это демонстрирует, что сплав является отличным магнитомягким материалом для многих потенциальных применений. Это открытие было основано на подходящей конструкции сплава, в котором использовались эквимолярные ферромагнитные элементы (Fe, Co и Ni) для образования пластичной ГЦК-фазы (плотность упаковки атомов выше, чем BCC), и подходящей добавке немагнитных элементов Al и Si, имеющих антипараллельную магнитную связь с Fe, Co и Ni для увеличения степени искажения решетки. В результате был получен положительный эффект коктейля в достижении высокой намагниченности, низкой коэрцитивной силы,

хорошей пластичности, высокой прочности и высокого электрического сопротивления.

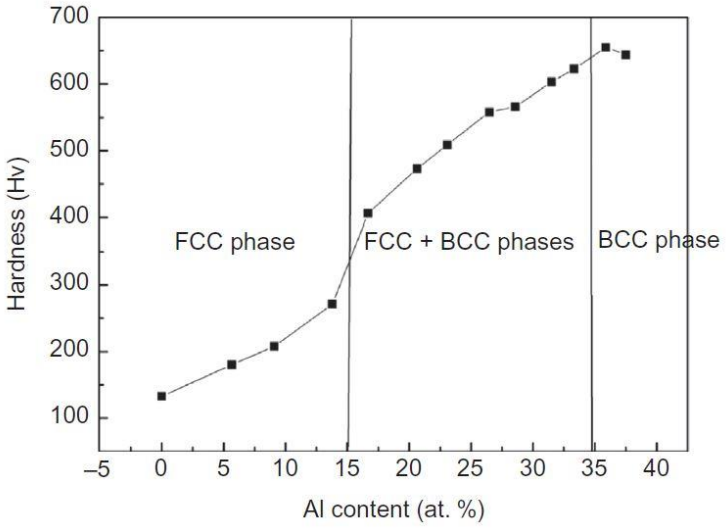


Рисунок 5 – Эффект коктейля, создаваемый взаимодействием составляющих элементов в сплаве $Al_xCoCrCuFeNi$ [9]

1.4 Высокоэнтропийная керамика

На основе результатов ВЭС концепция высокой энтропии была распространена на другие материалы, такие как оксиды, карбиды, дибориды, фториды, силициды и нитридов. Как правило они также, как и сплавы состоят из 5 и более компонентов, на них также распространяются все те правила прогнозирования свойств, структурного и фазового составов. Но так как это два разных семейства материалов, их свойства и применения соответственно тоже разные. Благодаря интенсивным исследованиям в области высокоэнтропийных сплавов, ВЭ керамики теперь стали новым направлением поиска передовых материалов. В отличие от сплавов, ВЭ керамики являются полупроводниками, либо полностью диэлектриками с наличием запрещенной зоны, что делает их потенциально применимыми материалами. Например, высокоэнтропийные халькогениды обладают хорошими термоэлектрическими свойствами, ввиду значимого коэффициента Зеебека и низкой теплопроводности.

Еще одним преимуществом ВЭ керамик является их структурное разнообразие (рисунок 6). Количество составов семейства ВЭ керамик стремительно растёт.

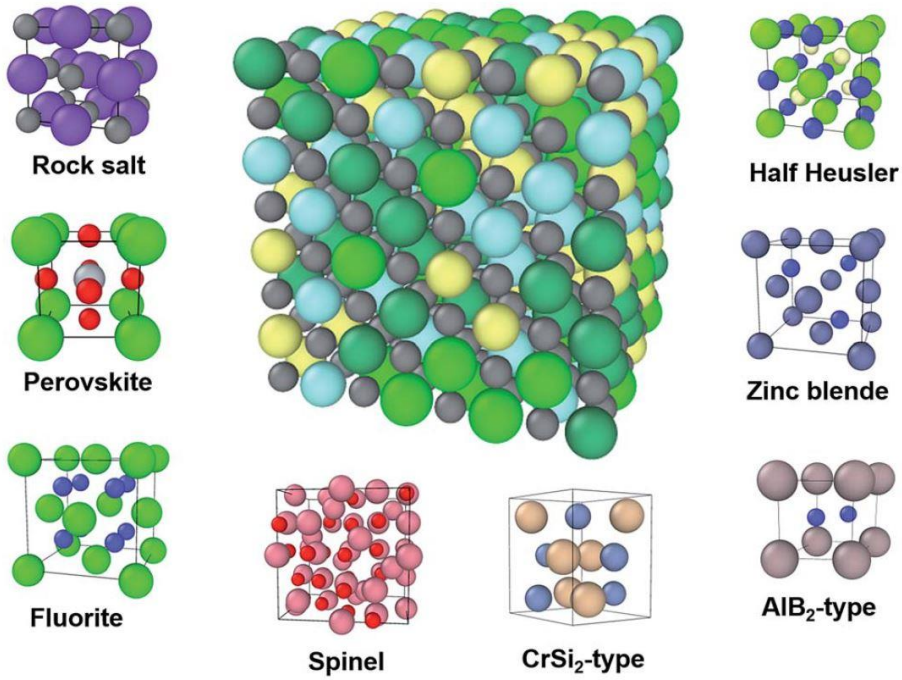


Рисунок 6 - Структурное разнообразие семейства ВЭ материалов

На центральном изображении показана суперячейка высокоэнтропийной структуры. В качестве анионов темные серые сферы, катионы распределены случайным образом. На остальных – решетки успешно синтезированных ВЭ ккерамик [34]

Самые первые работы по высокоэнтропийным керамикам касались покрытий – нитридов и карбидов [35–37]. Далее список расширился до диборидов, силицидов, оксидов, сульфидов и халькогенидов, также в них вошли так называемые сплавы полу-Гейслера, которые включают в себя широкий спектр применений от конструкционных до функциональных[38–42], включая тепловую защиту, термоэлектричество, электролиз воды, катализ и хранение энергии.

Несмотря на продолжающиеся споры относительно актуальности использования ВЭ материалов, ВЭ керамики показывают превосходящие эксплуатационные характеристики, демонстрируя стабильность и отказоустойчивость во многих приложениях. Преимуществом таких материалов

является стабильность при повышенных температурах и устойчивость к коррозии. Это объясняется эффектами замедленной диффузии и мелкозернистой структурой компактных материалов. Низкая аморфоподобная теплопроводность, зачастую наблюдаемая у данного класса материалов, связана с искажением решетки ввиду различных атомных радиусов составляющих. В сочетании с повышенными прочностными характеристиками и механическими свойствами, также объясняемые твердорастворным упрочнением, мелкозернистой структурой, препятствующей движению дислокаций (упрочнение Холла-Петча), и изменением (зачастую устранением) систем скольжения в кристаллической решетке [43–45]. В работе Все эти данные прямо указывают на потенциально возможное применение в качестве материалов для термобарьеров [46].

Говоря о ВЭ керамиках, подразумевается весь спектр соединений этого класса, а именно различные типы оксидов, карбидов, нитридов и карбонитридов. Основным направлением в исследовании данных соединений является выявление зависимостей формирования однофазных структур для дальнейшего прогнозирования. Полное разнообразие формируемых структур представлено на Рисунок 6. Все эти разнообразие типов решеток проявляется в ВЭ оксидах, к которым относятся перовскиты, флюориты, оксиды структуры каменной соли и другие оксиды. Большое внимание было уделено синтезу оксида (MgCoNiCuZn)O и его производных, методами твердофазных реакций, пиролиза распылением, осаждение и методы горением растворов [47,48]. В этих двух работах рассматривался метод механохимического синтеза в комплексе с термической обработкой при температурах от 900 до 1300 °C, который привел к формированию соединения со структурой каменной соли. Также отмечается, что высокотемпературная обработка необходима для преодоления структурных несоответствий. В работе [49] был получен состав $Li_x(Co0.2Cu0.2Mg0.2Ni0.2Zn0.2)OF_x$ с аналогичной структурой каменной соли и некоторым количеством аморфного материала. Природа энтропийно-стабилизированной анионной подрешетки позволяет включать различные катионы, также повышая энтропийную стабилизацию. В работе [50] исследовалось

включение Li путём изменения валентного состояния катионов или создания оксидных вакансий, что привело к колоссальной диэлектрической проницаемости (ε_r = 2x10^5) и суперионной проводимости при комнатной температуре (>10^{-3} Ом/см), что превышает значения у используемых твердотельных электролитов LiPON (фосфор-оксинитрид лития) более чем на 2 порядка.

Рассматривая ВЭ оксидную керамику стоит отметить соединения со структурой флюорита, как например в работах [51–54]. В них рассматриваются однофазные оксиды, содержащие от трёх до семи катионов со стехиометрией (Ce[РЗ])$O_{2-\delta}$ и (HfZrCe)([M])$O_{2-\delta}$, где РЗ – редкоземельные элементы (Ce, Gd, La, Nd, Pr, Sm, и Y), M – металлы, а значение δ зависит от валентности катионной подрешетки. Системы, содержащие от 3 до 6 катионов, имеют структуру флюорита (рисунок 6) типа CaF_2. Системы с 7 катионами образуют кубическую структуру с более низкой симметрией (пространственная группа Ia3 #206) после прокаливания. Соединения со стехиометрией (Ce[РЗ])$O_{2-\delta}$ не образуют отдельных фаз без Ce и, таким образом, не являются энтропийно-стабилизированными. Напротив, состав (HfZrCeTiSn)O_2 демонстрирует стабилизацию посредством увеличения энтропии: наблюдается обратимый переход из многофазного в однофазное состояние. Исследование оптических свойств (Ce[РЗ])$O_{2-\delta}$ выявило узкие запрещенные зоны – гораздо уже чем у любого из двойных оксидов редкоземельных элементов, что позволяет поглощать свет ы полном видимом спектральном диапазоне. По мнению авторов работы [51] доминирующую роль сужения запрещенной зоны является многовалентное состояние Pr (3+ / 4+), а сильная зависимость стабильности и сужения запрещенной зоны от наличия в составе Ce или Pr, соответственно отражает изменчивость свойств и обеспечивает гибкость при их проектировании.

Материалы со структурой перовскита являются первыми примерами ВЭ керамик, имеющих две катионные подрешетки [55]. Авторами данной работы рассматривались два стехиометрических состава ([Sr, Ba])([M])O_3 с 6 и 7 катионами. Тринадцать составов были исследованы, из которых 6 образуют однофазные системы, с коэффициентами допуска Гольдшмидта (безразмерной величиной, используемой для предсказания стабильности ионных систем) равными

$t = (r_A+r_0)/(r_B+r_O)^{1/2}$. где r_A, r_B и r_O – средние ионные радиусы катионов A, B и аниона (в данном случае кислород), соответственно все примерно равны (от 0,97 до 1,03). Таким образом, авторы предполагают, что значение $t \approx 1,0$ является необходимым для образования отдельных фаз, тогда как различия в атомных радиусах катионов не играют важной роли. Судя по всему, формирование орторомбических перовскитов и их сохранение при высоких температурах вызвано энтальпийными факторами (такими как искажения, связанные с размерами катионов, предпочтительные степени окисления элементов и поведение Яна-Теллера), и на данный момент не полностью исследованы. В работе [56] было исследовано магнитное упорядочение в перовскитах редкоземельных элементов. Соединения стехиометрии ([РЗ])$(CoCrFeMnNi)O_3$ демонстрируют сложное магнитное поведение, в котором преобладают антиферромагнитные взаимодействия. Сверхобменная связь в подрешетке катионов переходных металлов приводит к конкурирующим антиферромагнитным и ферромагнитным взаимодействиям. Авторами исследования было высказано предположение, что небольшие ферримагнитно связанные кластеры упорядочиваются при высоких температурах и блокируются в постепенно упорядочивающуюся антиферромагнитную матрицу при охлаждении. Несмотря на сложное состояние, температуры магнитного упорядочения (от 110 до 180 К) хорошо коррелируют с размерами ионов редкоземельных элементов (коэффициент допуска Гольдшмидта). Кроме того, не Кюри-Вейсовское поведение в соединениях $La(CoCrFeMnNi)O_3$ и (MgCoNiCuZn)O, указывает на наличие магнитных корреляций выше точки Нееля.

Помимо уже приведенных ВЭ оксидов были реализованы различные другие оксидные системы, в том числе ферримагнитные $(CoCrFeMnNi)_3O_4$ [57,58], ферромагнитные $(CoCrFeMnZn)_3O_4$ и $(CoCrFeNiZn)_3O_4$ [59], шпинельные соединения, магнетоплюмбиты $BaFe_6(TiCoInGaCr)_6O_{19}$ [60,61], биксбиит $(GdTbDyHoEr)_2O_3$ [62], редкоземельные силикаты [62], кубический пирофосфат тугоплавких металлов $(TiZrHf)P_2O_7$ [62], и аморфные сферы $10La_2O_3–20TiO_2–10Nb_2O_5– 20WO_3–20ZrO_2$ [62].

Одними из самых перспективных в обозримом будущем материалов можно отнести ВЭ керамики на основе тугоплавких карбидов и боридов. Исследованию данного класса материалов уделено не меньше внимания. В одной из первых работ [63] сообщается о результатах синтеза ВЭ карбида состава (TiZrHfNbTa)C, имеющего однофазную ГЦК структуру решётки твердого раствора.

В рамках данной диссертации подробно будут рассмотрены ВЭ карбиды, т.к. данный класс имеет самые высокие перспективы применения в качестве конструкционных и функциональных материалов для изделий, работающих в условиях сверхвысоких высоких температур.

1.4.1 Методы получения

Важную роль в создании и последующем использовании ВЭ керамических материалов играют методы синтеза и получения. Выбор оптимального метода синтеза основывается на нескольких важных аспектах – фазовую стабильность, концентрацию и распределение элементов, конечный вид продукта (форма, размеры), а также требуемые свойства. Есть и другие факторы, которые требуют отдельного внимания при выборе метода синтеза – это длительность, температура и оснащение процесса, которые непосредственно влияют на сложность. На настоящий момент синтез, получение компактных образцов и тонких пленок важны для исследования возможности применения в качестве конструкционных и функциональных материалов, имеет место быть тенденция к синтезу выскоэнтропийных наноматериалов особой морфологии, к которым можно отнести наночастицы, наностержни, нановолокна, нанопроволоки, нанотрубки, нанопластины. Их особенная морфология может демонстрировать лучшие значения физических и химических характеристик, в сравнение с компактными материалами, из-за поверхностных эффектов, квантовый размерный эффект, квантовый туннельный эффект и эффект диэлектрического ограничения [64].

Все методы синтеза ВЭ керамики условно можно разделить на три основные группы. А именно – твердофазные методы (обработка в шаровых мельницах, печной синтез, термическое восстановление и самораспространяющийся

высокотемпературный синтез); жидкофазные методы (золь-гель, горение растворов, гидротермальный синтез, полимерный синтез, пиролиз распылением и пиролиз в потоке пламени); газофазные методы (осаждение распылением и импульсное лазерное осаждение, магнетронное распыление и осаждение).

Обработка в шаровых мельницах

Методы твердофазной обработки довольно распространены и являются уже привычными с технологической точки зрения [65–71]. Данный подход основан на контроле взаимной диффузии исходных порошков для получения высокоэнтропийных керамических соединений. Одним из самых распространенных методов является обработка в шаровых планетарных мельницах. Порошки загружаются в специальные емкости заполненными размалывающими телами, как правило в виде стальных или керамических шаров, затем данные емкости вращаются в планетарной мельнице или подвергаются сильным вибрирующим воздействиям. Во время процесса обработки высокоэнергичные столкновение шаров и порошков внутри емкостей приводят к твердофазным реакциям, интенсивность которых напрямую зависит от температуры плавления прекурсоров. В случае использования тугоплавких материалов, механическая обработка приводит к смешиванию и образованию агломератов на наноуровне, а стадия диффузии проходит во время температурной обработки [72–75]. Также существуют и другие определяющие факторы, влияющие на процесс обработки в шаровых мельницах, такие как твердость прекурсоров, рабочая атмосфера и давление, наличие контролирующих добавок (стеариновая кислота, гексан и пр.).

Порошки некоторых ВЭ карбидов, а именно $TiZrHfVNbC_5$, $TiZrHfVTaC_5$, $TiZrHfNbTaC_5$, $TiZrVNbTaC_5$, $TiHfVNbTaC_5$ и $ZrHfVNbTaC_5$ были получены путем непосредственного измельчения порошков бинарных карбидов в шаровой мельнице, без дополнительной термообработки [76]. В работе [77] показано что использование в качестве исходных материалов порошков многокомпонентных

сплавов и интерметаллидов может сократить время обработки в мельнице для получения необходимой фазы ВЭ карбидов.

Методы спекания

В качестве способа компактирования ВЭ керамик в основном используют метод искрового плазменного спекания (ИПС) и высокоскоростное ИПС (ВИПС) [42,63,78–80], хотя также применяются и классические методы – печное спекание, горячее прессование [81]. Инновационным методом можно назвать совмещенные ИПС и ВИПС, при котором достигаются высокие скорости синтеза и консолидации материала, который был применен для составов $(HfZrTaNbTi)B_2$ и (HfZrTaNbTi)C [82].

Искровое плазменное спекание, также известное как электро-импульсное спекание или в поле тока используется для консолидации мелкодисперсных порошков в компактные высокоплотные образцы [83,84]. В данном методе образец помещается в токопроводящую матрицу, как правило изготовленную из графита, к которой прикладывается одноосное давление и нагревается электрическими импульсами постоянного тока от двух водоохлаждаемых электродов, между которых данная матрица помещается. Схема метода ИПС представлена на рисунке 7.

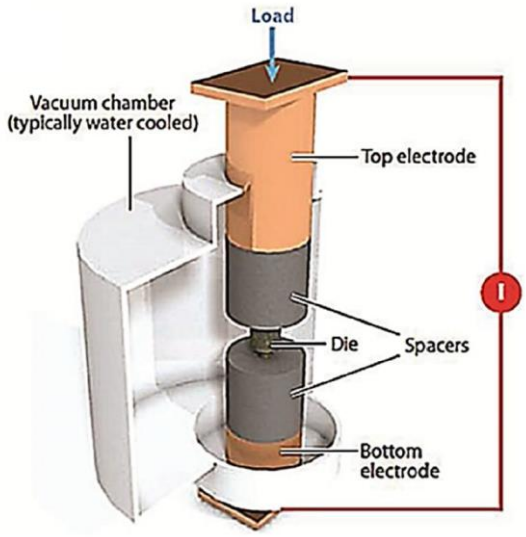


Рисунок 7 - Схематичное изображение метода искрового плазменного спекания

Данные метод имеет ряд преимуществ позволяющих рассматривать его как один из наиболее перспективных. К таким преимуществам можно отнести: высокий термический КПД, низкие значения температуры и времени спекания, позволяющие сохранить мелкодисперсную структуру консолидируемых порошков, напрямую влияющую на свойства получаемых материалов [85,86]. ИПС метод консолидации можно рассматривать как реакционное спекание (Р-ИПС), так как во время высокотемпературной обработки, помимо диффузионных процессов также проходят твердофазные реакции в спекаемых порошках. Реакционное спекание эффективно используется для синтеза ВЭ карбидов, боридов, силицидов, а также композиционных материалов на их основе [87–90]. В Таблица 1 приведены некоторые успешно синтезированные ВЭ керамики методами ИПС и ВИПС.

Таблица 1 - Химический состав ВЭ керамических соединений, синтезированных методами ИПС и ВИПС

Синтезированные методом ИПС	Синтезированные методом ВИПС
$(Hf_{0,2}Ta_{0.2}Zr_{0.2}Ti_{0.2}Nb_{0.2})C\text{-}_xSiC$ [91]	$(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Mo_{0.2}W_{0.2})B_2$ [92]
$Hf_{0.2}Ta_{0.2}Ti_{0.2}Nb_{0.2}Zr_{0.2}C$ [93]	$(Ti_{0.2}Ta_{0.2}Cr_{0.2}Mo_{0.2}W_{0.2})B2$ [92]
$Hf_{0.2}Ta_{0.2}Ti_{0.2}Nb_{0.2}Mo_{0.2}C$ [93]	$(Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}W_{0.2})B2$ [92]
(ZrTiHfNbTa)C [94]	$(Zr_{0.225}Hf_{0.225}Ta_{0.225}Mo_{0.225}W_{0.1})B_2$ [92]
$(Hf_{0.2}Mo_{0.2}Zr_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})B_2$ [94]	$(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})B_2$ [92]
$(Mo_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}Ti_{0.2}W_{0.2})Si_2$ [95]	$(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}Mo_{0.2})B_2$ [92]
$(Ti_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}W_{0.2})C$ [96]	$(Mo_{0.2}W_{0.2}Cr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2})Si_2$ [97]

Высокоскоростное спекание (ВИПС) используется для синтеза и получения высокоплотных образцов множества различных керамических материалов, таких как оксиды тугоплавких металлов (ZrO_2, TiO_2, ZnO), при сравнительно низких температурах в коротких промежутках времени [98–100]. Этот метод предполагает одновременный нагрев высокой мощности и прикладывание давления к пуансонам пресс-формы. Скорость нагрева достигает значений в 500 $°C \cdot c^{-1}$, за счет чего длительность процесса занимает от нескольких секунд до минуты. Все эти методы в совокупности с порошками, полученными обработкой в шаровых планетарных

мельницах, позволяют получать широкий спектр ВЭ керамических материалов, состоящих из тугоплавких элементов [78,101,102].

Термическое восстановление

Метод термического восстановления основан на реакциях восстановления реагентов, например оксиды металлов, различными восстановителями (например порошок углерода в виде графита или сажи и бора). Реагенты и восстановители смешиваются (обычно механическим способом, например в шаровой мельнице), а затем нагревают до необходимой температуры реакции. Например в работах [103,104] ВЭ бориды были получены методом боротермическим восстановлением и карбоборотермическим восстановлением, а ВЭ карбиды составов (HfTaTiNbZr)C карботермическим восстановлением [105,106]. Боротермическое восстановление позволяет получать ВЭ бориды с высокой плотностью, однако использование в качестве восстановителя карбида бора позволяет синтезировать высокопористые образцы ВЭ боридов, так как во время реакции выделяется большое количество газообразного CO и паров B_2O_3 [107]. Карбоборотермическое восстановление помимо всего прочего имеет несколько преимуществ – низкую стоимость исходных материалов и сравнительно низкую температуру обработки, отсутствие потребности в формовочных добавках и активаторов спекания. Реакции боротермического и карбоборотермического восстановления для синтеза $(ZrHfTiNbTa)B_2$ показаны в уравнениях (7) и (8).

$$6ZrO_2 + 6HfO_2 + 6TiO_2 + 3Nb_2O_5 + 3Ta_2O_5 + 104B = \\ = 30(Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}Ti_{0.2})B2 + 22B_2O_3(газ) \quad (7)$$

$$14ZrO_2 + 14HfO_2 + 14TiO_2 + 7Nb_2O_5 + 7Ta_2O_5 + 52B4C = \\ = 70\,(Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}Ti_{0.2})B_2 + 34B_2O_3(газ) + 52CO(газ) \quad (8)$$

Синтез ВЭ карбидов методом восстановления из оксидов переходных металлов включает две стадии – карботермию и формирование твердого раствора

на основе получившихся карбидов. Так, например в работе [108] был получен ультрамелкодисперсный порошок с размером частиц 550 нм однофазного ВЭ карбида состава (HfZrTiTaNb)C. Формирование твердого раствора предполагалось согласно реакции (10).

$$HfO_2+ZrO_2+TiO_2+0{,}5Ta_2O_5+0{,}5Nb_2O_5+16C =$$
$$= (HfZrTiTaNb)C_5 + 11CO\ (газ) \qquad (9)$$

Для синтеза использовались порошки оксидов составляющих компонентов и элементарного черного углерода. Предварительно подготавливалась порошковая зашихтовка из расчёта на получение эквимолярного ВЭ карбида и обрабатывалась методом ВЭМО в шаровой мельнице в течение 60 минут. Затем предварительно спрессованная смесь подвергалась термической обработке в вакууме при различных температурах (от 1200 до 2000 °C). По результатам рентгенофазового анализа отожженных порошковых смесей, представленных на рисунке 8 было выявлено, что реакция полного восстановления – соответствующая первому этапу синтеза возможна при 1600 °C (HEC16). На этом этапе формируется смесь бинарных карбидов, характерные пики которых отмечены соответствующими символами. Формирование твердого раствора началось только при повышении температуры отжига до 1700 °C (HEC17), и фактически заканчивалось только при 2000 °C (HEC20) с формированием однофазного ВЭ карбида с ГЦК структурой решетки.

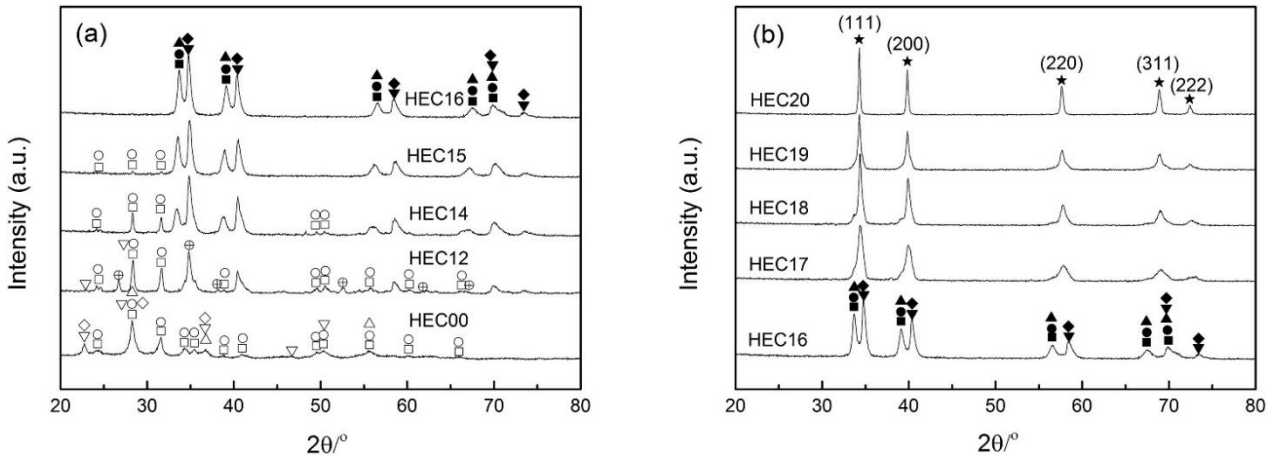


Рисунок 8 - РФА порошковых смесей оксидов после шаровой (HEC00) и термической (HEC12-HEC20) обработки (□, HfO_2; ○, ZrO_2; △, TiO_2;▽, Ta_2O_5; ◇, Nb_2O_5; ⊕, $(Ti,Ta)O_2$; ■, HfC; ●, ZrC; ▲, TiC; ▼, TaC; ◆, NbC; ★, (Hf,Zr,Ti,Ta,Nb)C) [108]

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) показал себя как эффективный метод получения порошков различных материалов. Данный метод синтеза основывается на экзотермической реакции горения реагентов и используется для получения широкого спектра различного рода соединений, от интерметаллидов и комплексных соединений, до тугоплавких керамик керамо-матричных материалов. В случае СВС для инициирования реакции необходимо локально нагреть предварительно подготовленные порошковые брикеты или насыпку, затем реакция проходит в режиме самоподдерживающегося горения [109,110]. Этот метод считается наиболее экологичным по сравнению с традиционными методами твердорастворных реакций, проходящих в печах [111,112]. В работе авторов Tallarita и др. [113] метод синтеза горением был успешно применен для получения ВЭ боридов $(HfTaTiNbMo)B_2$. Совместив его с ИПС консолидацией порошкового продукта горения при температуре 1950 °C, удалось получить компактный образец с относительной плотностью 92,5 %, гомогенной структурой и ГПУ кристаллической решеткой.

Напыление

С точки зрения функционального применения ВЭ керамических материалов, метод напыления позволит наносить тонкие плёнки требуемого состава. Напыление является классическим подходом нанесение тонкоплёночных материалов. Метод подразумевает наличие подложки и мишени, состоящей из необходимых элементов и находящихся в вакуумной камере. Существуют различные пути напыления – ионно-лучевое, реактивное магнетронное распыление, радиочастотное, диодное и пр., которые успешно использовались для получения тонких плёнок различных высокоэнтропийных соединений, таких как $(AlCrNbYZr)N$, $(VALTiCrMo)N_x$, $(AlCrTaTiZrMo)N$, $(AlCrTaTiZr)O_x$,

($Al_xCoCrCuFeNi)O$, $(MgZnMnCoNi)O_x$, $(CrFeMnCoNi)O_x$, $Zr_{0.23}Ti_{0.20}Hf_{0.19}V_{0.14}Ta_{0.24}B_2$, (CoCrFeMnNi)ON и (TiZrNbTaHf)C [114–122].

Распылительный пиролиз

Пиролиз из распыленного прекурсора представляет собой химический метод получения ультрадисперсных порошков различных оксидов. В качестве прекурсоров используется растворы солей синтезируемых элементов (как правило нитратов), которые при помощи ультразвукового генератора или специальной форсунки превращаются в аэрозоль, то есть распыляются и попадают в горячую зону, обеспечиваемую нагревом реактора в трубчатой печи либо пламенем горелки, посредством газа носителя. Далее происходит реакция пиролиза при высоких температурах, а после продукт реакции собирается на специальных фильтрах коллекторах. Изменяя параметры реакции, например концентрацию и прекурсора и топлива, скорость протока и тип газа-носителя, температуру и пр., можно довольно точно регулировать скорость реакции, а значит и характеристики продукта синтеза – состав, морфологию, размер. Данным методом получено множество высокоэнтропийных оксидов (Co0.2Cu0.2Mg0a.2Ni0.2Zn0.2)O, (Co0.2Cu0.2Mg0.2Ni0.2Zn0.2)O, (Ce0.2La0.2Pr0 .2Sm0.2Y0.2) O2-δ, (Gd0.2La0.2Nd0.2Sm0.2Y0.2)(Co0.2 Cr0.2 Mn0.2 Fe0.2 Ni0.2)O3, (Co,Cu,Mg,Ni,Zn)O, (Co0,2Cu0,2Mg0,2Ni0,2Zn0,2)O и (Co,Cu,Mg,Ni,Zn)O [123–126].

1.4.2 Свойства ВЭ керамики

Керамические соединения карбидов и боридов, которые имеют ионные или ковалентные химические связи, могут использоваться в широком спектре функциональных и конструкционных применений. Ввиду этой особенности они обладают такими характеристиками как высокая прочность и твердость, высокая температура плавления и стойкость к окислению, по сравнению со сплавами,

состоящими только из металлов. Поэтому они применяются в качестве покрытий и высокотемпературных материалов. Керамика, в отличие от металлических сплавов может иметь различные электронные характеристики, например может являться полупроводником или изолятором, что позволяет ВЭ керамике применяться в электронно-технической промышленности. Не менее интересной характеристикой ВЭ карбидов и боридов, можно назвать их высокую фазовую стабильность, объясняющуюся эффектами коктейля, распределением валентных электронов, искажением кристаллической решетки и замедленной внутренней диффузией [3,5,25,50,59,127,128].

ВЭ карбиды, впервые были представлены в 2010 году Braic и др. [97]. В своей работе, автор синтезировал тонкую пленку состава (TiAlCrNbY)C методом реактивного магнетронного распыления. В последующие годы интерес к изучению ВЭ карбидов возрастал и все больше уделялось внимания к изучению различного рода свойств данного типа керамик для различных возможных применений [108,129–139], включая защитные покрытия и сверхвысокотемпературную керамику. Сверхвысокотемпературные керамические материалы (СВТКМ), такие как ZrB_2 [140], HfB_2 [141] и TaC [142], представляют собой соединения, способные выдерживать нагрузку при высоких температурах и сохранять определенные механические или функциональные свойства [143]. В качестве СВТКМ как правило используют карбиды переходных металлов и композиты на их основе с добавкой SiC. Они также широко используются в качестве режущих инструментов и высокотемпературных износоустойчивых деталей [144–146]. Однофазные ВЭ карбиды в ввиду высокой твердости, малой теплопроводности, хорошей стойкости к ползучести и окислению при высоких температурах [147–152] имеют ряд преимуществ в сравнении с бинарными карбидами. В дополнение к свойствам, связанными со сверхвысокими температурами, также исследовались био-совместимость [150,153], магнитные [154] и электрические свойства [155,156] ВЭ карбидов.

Помимо карбидов, аналогичный научный и практический интерес вызывают соединения тугоплавких металлов с бором, а именно материалы, содержащие в

своем составе ZrB_2, HfB_2 и TaB_2. Материалы на их основе также являются перспективными СВТКМ благодаря их высокой температуре плавления и отличной термической/механической/химической стабильности. Эти материалы используются в качестве конструкционных элементов, которые могут работать при сверхвысоких температурах в том числе в качестве покрытий [157,158]. Однако для использования в экстремальных условиях, предпринимаются попытки для улучшения их термомеханических эксплуатационных свойств и стабильности [159,160]. Применение для этих целей ВЭ боридов рассматривается как решение для преодоления ограничений присущих представителям типичной керамики при сверхвысоких температурах эксплуатации. Ввиду всего этого большинство исследований высокоэнтропийных боридов были сосредоточены на термомеханических свойствах и стойкости к окислению, хотя также изучались электромагнитные свойства и теплопроводность этих материалов в качестве изоляционных покрытий [115,161–172].

Одним из перспективных направлений применения ВЭ карбидов является атомная энергетика, ввиду имеющегося опыта применения тугоплавких металлов в этой сфере. Будущее атомной энергетики стоит за реакторами новых поколений и термоядерных реакторах, работающих во более нагруженных режимах, в сравнении с водо-водяными реакторами. Они работают при температурах выше 1000 °C и сильнейшем уровне облучения – от 50 до 200 смещений на атом (СНА) [173]. Для удовлетворения потребности экстремальных условий эксплуатации требуются материалы с высокими температурами плавления, уровнем механических свойств при повышенных температурах и низкой способностью поглощения нейтронов. Керамика на основе ВЭ карбидов имеет весь набор необходимых свойств и может применяться условиях повышенного уровня радиации и температуры. Благодаря своим уникальным возможностям адаптации свойств и практически неограниченной вариацией составов и концентраций элементов в ВЭ керамиках, они обладают большим потенциалом использования в качестве материалов для радиационной защиты. Для реакторов следующих поколений, в которых используется триизотропное топливо (газоохлаждаемые

реакторы на быстрых нейтронах, оболочка натриевых реакторов на быстрых нейтронах, барьерные покрытия для аварийно-устойчивого топлива), больше всего подходят такие материалы, как кубический карбид кремния, карбид титана, карбид циркония и пр. [174,175]. Следовательно ВЭ карбиды, состоящие из соединений уже применяющихся материалов, могут послужить скорейшему развитию атомной энергетики и переходу к использованию реакторов следующих поколений.

Механические и физические свойства

Высокий интерес к возможным применениям ВЭ карбидов и боридов в качестве защитных покрытий и СВТКМ, спровоцировал большое количество публикаций посвященных исследованию механических и термических свойств [93,148,176–186]. Результаты полученных свойств ВЭ керамик, полученные в этих работах представлены в таблице 2.

В работе [187], авторы получали состав (TiAlCrNbY)C в виде плёнок, для использования в качестве защитных покрытий, методом реактивного магнетронного напыления. Далее, в следующих работах авторы расширили спектр высокоэнтропийных карбидов до составов (TiZrNbHfTa)C, (CuSiTiYZr)C и (CrCuNbTiY)C [150,188,189], в которых сравнивались полученные покрытия с уже ставшими традиционными TiN и TiC. Было обнаружено, что ВЭ карбиды обладают более высокой твердостью и превосходной износостойкостью в сравнении с покрытиями из TiC и TiN. Также, были исследованы влияние температуры подложки на механические свойства, где было показано, что свойства улучшаются вместе с увеличением температуры подожки. Наиболее важным открытием было то, что с увеличением концентрации значения валентных электронов (VEC) до 8,4 и 9,4 снижается твердость и модуль упругости. Это исследование показало, что свойства (в данном случае твёрдость) имеют прямую корреляцию с электронной структурой ВЭ карбидов. А первопринципные расчёты, основывающиеся на теории функционала плотности, показали, что случайное распределение элементов

(а именно энтропия) является ключевым фактором улучшения механических свойств.

Авторы Wang и др. [144] в своей работе получили компактный материал (TiZrNbTaMo)C методом двухстадийного горячего прессования. В результате измерения твердости способом наноиндентирования, удалось получить значения от 25,3 до 31,3 ГПа, что гораздо выше в сравнении с бинарными карбидами, ввиду влияния компонентов и малых размеров зерна структуры. Однако, значения трещиностойкости оказались довольно низкими, а именно 3,28 МПа·м$^{1/2}$, из-за отсутствия эффективных механизмов повышения ударной вязкости. Значения заявленных характеристик твердости в одинаковых составах разнятся, например сравнение с составом (HfZrTaNbTi)C [190] показало отличие в 40-50%, твердость составила 15-18,8 ГПа.

Таблица 2 - Механические и физические свойства ВЭ карбидов

Состав	Твердость, ГПа	Модуль упругости, ГПа	Трещино-стойкость МПа·м$^{1/2}$	Прочность ГПа	Теплопроводность, Вт·м$^{-1}$·К$^{-1}$	Температуро-проводность, мм^2·с$^{-1}$
($Ti_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}Mo_{0.2}$)C [191]	27	480±37				
($Ti0_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}$)C [13]	32±2	445				
(TiZrNbTaMo)C [192]	32,3±2,5		3,28±0,12			
$Hf_{0.2}Ta_{0.2}Ti_{0.2}Nb_{0.2}Zr_{0.2}C$ [93]	25,7±3,5	473±37			5,6±0,1	
($Zr_{0.2}Hf_{0.2}Ti_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}$)C [193]				3,45	3,9	0,74
($Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}$)C [194]	21,9±0,4		4,51±0,61	332±24		
($Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2}$)C [195]	17,07±0,54		5,9±0,7	400±27		
(HfZrTiTNb)C [186]	24,4±0,5	452±6				
(TZrNbTaHf)C [183]	31,9±3,1	379,2±25,9				
($Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}$)C + 20% SiC [194]	25±0,8		5,24±0,1	554±73		
(VNbTaMoW)C [182]	23,8	391±18	3,34±0,5	192±10	9,2	
(Hf-Ta-Zr-Nb)C [196]	36,1±1,6	598±15				
(HfZrTiTaNb)C [180]	25,0±1,0	450	3,5±0,3			

Помимо повышенных значений твердости и прочности ВЭ карбиды показывают необычные результаты по теплопроводности. Например, в работе [193] синтезирован высокопористый карбид состава $(Zr0_{0.2}Hf_{0.2}Ti_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})C$, обработкой в шаровой мельнице и спеканием без приложения давления. Сообщается что в синтезированном материале комбинируется весь набор свойств для высокотемпературного применения, а именно значения теплопроводности достигают 0,39 $Вт \cdot м^{-1} \cdot К^{-1}$, температуропроводность 0,74 $мм^2 \cdot с^{-1}$, прочность на сжатие 3,45 МПа, а также отличную термическую стабильность.

Исследование стехиометрии углерода в составе ВЭ карбидов, показало, что с увеличением его концентрации, теплопроводность снижается [181,197]. Также сообщается что с увеличением концентрации углерода, кристаллическая структура высокоэнтропийного карбида изменяется от металлоподобного состояния с металлическими связями до керамического с ковалентными связями. Кроме того, авторы обнаруживают что роль электронного вклада в теплопроводность уменьшается, в то время как роль рассеивания фононов в значения теплопроводности растёт за счёт образования керамико-подобной структуры.

Более сложный высокоэнтропийный керамический материал состава $B4(HfMo_2TaTi)C + SiC$ исследуется в статье авторов Zhang и др. [198]. По заявлению авторов, материал позиционируется как композит для сверхвысокотемпературных применений. Они показали, что теоретически рассчитанное значение твердости, конкретно для этого состава (23,2 ГПа) на 48% ниже экспериментально полученных данных (35,4 ГПа) из-за эффекта твердорастворного упрочнения. Исследование на окислительную стойкость показало потерю массы в 1 % при 50-часовом отжиге и температуре 900 °C. Кроме того, показано положительное влияние добавки SiC на структуру, сопротивление высокотемпературному окислению. Основным фактором, улучшающим стойкость к окислению является образование на поверхности образца защитного слоя SiO_2 [198].

Такой же интерес к исследованию комплекса свойств с точки зрения высокотемпературных применений вызван и к боридному классу ВЭ соединений.

В одной из самых первых работ в этой области Gild и др. [42] были синтезированы ряд ВЭ боридов $(Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})B_2$, $(Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Mo_{0.2}Ti_{0.2})B_2$, $(Hf_{0.2}Zr_{0.2}Mo_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})B_2$, $(Hf_{0.2}Mo_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})B_2$, $(Mo_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})B_2$, и $(Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Cr_{0.2}Ti_{0.2})B_2$, смешиванием в шаровой мельнице и консолидированные ИПС. Значения твердости синтезированных ВЭ боридов на порядок превзошли показатели аналогичных бинарных соединений. При относительной плотности спеченных образцов 92,3 %, твердость находится в диапазоне от 17,5 до 23,7 ГПа. Позднее, аналогичные составы были синтезированы боротермическим восстановлением и искровым плазменным спеканием, в которых были достигнуты максимальные показатели твердости до 29,4 ГПа [199]. Помимо этого, были получены значения теплопроводности, лежащие в диапазоне от 12 до 25 $Вт \cdot м^{-1} \cdot К^{-1}$, которые гораздо ниже, чем у однокомпонентных соединений, еще раз подтверждая вклад энтропии в результирующие свойства. Относительная плотность спеченных боридов из карбоборотермически синтезированного порошка составила более 99 %, указывая на преимущество метода восстановления из оксидов.

Изменение концентрации составляющих элементов, как оказалось, может оказать сильное влияние на возможность формирования однофазной структуры. Например, в работе [200] исследовано влияние содержания Nb (от 0 до 20 ат. %) на структуру и свойства ВЭ борида состава $(HfZrTiTaNb)B_2$. Увеличение концентрации Nb сказывалось на формирование кристаллической структуры – в материале проявилась вторая фаза ГПУ с меняющимися параметрами решетки, в соответствии с увеличением содержания Nb. Также сообщается, что при добавлении Nb в состав относительная плотность и размер зерен уменьшались, а значения твердости и модуля упругости увеличивалось, достигнув значения 25,3 ГПа и 544ГПа соответственно.

Стойкость к окислению

Керамические материалы на основе тугоплавких металлов имеют широкий спектр применений. Ввиду высоких температур плавления (выше 3000 °C) такие керамики применяются в качестве сверхвысокотемпературных, сверхтвердых и износостойких материалов. Довольно быстро набравшие популярность среди исследователей, высокоэнтропийные карбидные керамики вызывают все больший интерес как материалы способные превзойти по своим эксплуатационным характеристикам традиционные композиты, состоящие из сочетаний различных фаз карбидов. Очевидным преимуществом высокоэнтропийных керамик, обладающих рядом уникальных свойств, является их высокий потенциал использования в условиях сверхвысоких температур, давлений и нагрузок [80,191,201–205], в том числе для аэрокосмических применений. До настоящего времени огромное количество работ направлено на детальное исследование синтеза и свойств высокоэнтропийных керамик, включая оксиды [55,206,207], дибориды [84,208–210] нитриды [36,37,202,211] и карбиды [13,15,178,191,201,212,213].

Не менее важным аспектом разработки материалов на основе высокоэнтропийных карбидов является исследование их эксплуатационных свойств. К таковым можно отнести стойкость к высокотемпературному окислению. Окислительная стойкость металлических карбидов как правило оценивается по зависимости прироста массы на единицу площади, показывающая способность сопротивляться диффузии кислорода вглубь материала.

Основной показатель, характеризующий окислительную стойкость это зависимость прироста массы, отнесенного к единице площади материала. Как правило, металлические карбиды окисляются по двум законам – линейному и параболическому. Для оценки зависимости образцы подвергают статическому окислению на воздухе и фиксируют параметры прироста массы в зависимости от времени окисления. Чтобы определить вид закона окисления, как правило используются следующие уравнения, для исследования взаимосвязи между

изменением массы на единицу площади образца и времени статического окисления:

$$\frac{\Delta W}{\mathrm{A}} = k_l t \tag{10}$$

$$\left(\frac{\Delta W}{A}\right)^2 = k_p t \tag{11}$$

где ΔW – прирост массы образца, A – общая площадь поверхности образца, t – время, k_l и k_p – линейная и параболические константы скорости окисления.

В ряде работ были исследованы окислительные зависимости ВЭ карбидов, полученные синтезом из бинарных карбидов состава (TaTiNbZrHf)C, в диапазоне температур от 1073 до 1873 К на воздухе [203,214–216]. В работе [217] был исследован состав (HfTaZrNb)C в сравнении бинарными, которые показали довольно высокий процент прироста массы (15,5 %), при температуре начала окисления в районе 785 °C. Однако, сравнение с бинарными карбидами составляющих ВЭ материал, показало явное преимущество в показателях начала прироста массы и температуры окисления. В этом проявляется синергетический эффект многокомпонентности на поведение материалов при окислении, что напрямую указывает на явный эффект энтропийной стабилизации, возрастающей с ростом количества элементов в материале. Состав (Hf-Ta)C, также исследовавшийся в этой работе показал еще большую температуру начала окисления – 860 °C, но так же как и бинарные карбиды, рассыпался на частицы во время проведения эксперимента по статическому высокотемпературному окислению. А поскольку помимо элементного состава также важна и структурная целостность, 4-компонентный карбид (HfTaZrNb)C показал лучшие результаты, сохранив первоначальную форму, лишь с небольшим количеством трещин, тем самым продемонстрировав лучшую структурную устойчивость.

Исследование окислительной стойкости в диапазоне температур от 1400 до 1600 °C состава (HfTaTiNbZr)C проводили в работе [216]. Примечательно, что фазовый состав окисленного слоя состоял из многокомпонентных оксидов по типу

$(Nb,Ta)_2O_5$, $(Hf,Zr,)TiO_4$, $(Nb,Ta)O_x$ и высокоэнтропийного карбида $(HfTaTiNbZr)O_x$, пики которых перекрывались и не давали чёткого понимания о превалирующем соединении, образовывавшемся во время окисления при температуре 1400 °C. При увеличении температуры окисления до 1500 и 1600 °C увеличивалась интенсивность дифракционных пиков $(Hf,Zr)TiO_4$, тем самым показав доминирующую роль $HfTiO_4$ и $ZrTiO_4$ механизме контроля диффузии кислорода. Более полное понимание механизма окисления дало исследование микроструктур окисленных плёнок. Микрорентгеноспектральный анализ показал, что поверхностный слой состоит из смешанных оксидов различных элементов, а внешний уровень обогащён Ti, который в свою очередь контролирует диффузию кислорода.

Перспективной с точки зрения практического применения является работа Wang и др. [218]. Ими был исследован композит $(Hf0,2Zr0,2Ta0,2Nb0,2Ti0,2)C$ с добавкой SiC различного процентного содержания (10, 20 и 30 об.%), в интервале температур от 1300 до 1500 °C. Было обнаружено что добавка карбида кремния позитивно влияет на сопротивляемость материала к окислению за счёт формирования в оксидном плёнке фаз $HfZrSiO_4$ и $HfZrTiO_4$, которые играют роль защитных слоев. Оптимальным оказался состав с 20 об. % добавкой SiC, показавший наилучшую стойкость к окислению. Также было выявлено, что добавка SiC не меняет механизм окисления, но позволяет замедлить процесс диффузии кислорода с внешних слоев на внутренние. Скорость процесса в данном композитном материале контролируется диффузией Ti смешанных с SiC.

Во всех работах посвященным исследованию окислительной стойкости тугоплавких ВЭ карбидов, преимущественно внимание уделялось одному составу - $(HfTaTiNbZr)C$. Однако однозначного понимания лимитирующего механизма окисления ни в одной из этих работ так и не было дано. Мнения разнятся и с одной стороны имеются подтверждающие данные об активном участии в лимитирующей стадии окисления TiC с выделением Ti в отдельный слой и диффузией TiO на внешние уровни оксидного слоя, с другой стороны диффузией на внутренний уровень. Все исследованные ВЭ карбиды окисляются по параболическому закону,

что подтверждается приведением характерных кривых зависимости прироста массы от времени.

Радиационная стойкость

Актуальной также остаётся проблема защиты первой стенки термоядерного реактора. Материал для лимитера, инжекторных пластин и экранов должен выдерживать циклическое воздействие корпускулярное и электромагнитное излучение плазмы. Основным критерием для такого материала является возможность аккумулировать тепло, основываясь на собственной теплоёмкости. То есть для использования в качестве функционального материала ограничительных диафрагм и экранов, он должен обладать такими свойствами как высокая температура плавления, низкая теплопроводность и стойкость к тепловому удару. Ввиду того, что внутренние элементы конструкции реактора подвергаются бомбардировке ионами водорода, должно быть исключено водородное охрупчивание. Наиболее подходящими под данные критерии являются карбиды тугоплавких металлов, обладающими уникальными по своей природе свойствами. Исследование воздействия термического удара бомбардировкой электронами с высокой энергией (до 10 кэВ) на различные тугоплавкие металлы, карбиды на их основе, карбид бора, карбид кремния, графит и композиционные материалы по типу углерод-углеродная матрица – карбид тантала и карбид ниобия показало, что значения коэффициента распыления композиционных материалов намного меньше чем у остальных материалов, в том числе различных сортов графита [219]. Исходя из требований для применения в качестве оптимального конструктивного решения и с учетом инженерных соображений, наиболее подходящим вариантом для материала диафрагмы и приемных пластин будет металлическое основание с покрытием из карбидов тугоплавких металлов. Основываясь на данных заключениях, представляет интерес к дальнейшим исследованиям различных сочетаний карбидов и в условиях облучения быстрыми нейтронами высокой мощности.

Подтверждением тому является работа [220], в которой исследуется эффект излучения быстрых нейтронов на карбид циркония, как один из перспективных материалов для применения в атомной энергетике. Карбид циркония является потенциальным кандидатом для использования в высокотемпературных реакторах нового поколения, как минимум в трех возможных применениях. Первое – как добавка в виде порошка в урановой топливной ячейке в качестве восстановителя кислорода. Присутствие карбида циркония позволит избежать дополнительного окисления при его высвобождении во время деления оксида урана, тем самым стабилизируя процесс и ограничить риски неблагоприятных реакций на критичных режимах сжигания топлива. Другое возможное применение, в качестве замены SiC, являющимся фактически оболочкой ядра триструктурно-изотропного топлива. Основанием для этого является его повышенные высокотемпературная стойкость и стойкость к разрушительному облучению [219]. И третье – объединить предыдущие варианты, когда микропорошок карбида циркония будет и внутри ядерной топливной ячейки для обеспечения баланса и в качестве одного из слоёв покрытия, сдерживающие излучение и давление, создаваемое внутри газовыми продуктами реакции распада. Эффективность использования карбида циркония этом ключе доказана в [221–223], показав более высокие характеристики тепловыделения и повышенную стойкость к воздействию продуктов деления палладия, в сравнении с покрытием из SiC. Результаты исследования карбида циркония на предмет облучения быстрыми нейтронами в работах [220,224] показали неоднозначные результаты по отношению к практической применимости. При температурах облучения до 1500 °C в структуре карбида образуются скопления крупных призматических петель дефектов, а также чрезвычайно низкие концентрации пустот ничтожно малых размеров. Изменение микроструктуры в результате облучения не оказывала критичного влияния, хотя и приводила к некоторым изменениям механических, и физических свойств, например снижались модуль юнга и теплопроводность. В совокупности может показаться что перспектива использования карбида циркония или других карбидов тугоплавких элементов звучит довольно обнадеживающе. Но более подробные исследования

различных стехиометрий или составов в итоге позволят найти решение для замены SiC в ячейках триструктурно-изотропного топлива и повышения производительности высокотемпературных газовых реакторов.

В качестве решения может быть предложена замена слоя SiC высокоэнтропийным карбидом. Перспективность использования ВЭ карбидов для применения в атомной энергетике, является их высокая стойкость к облучению и повышенные прочностные характеристики. Так, например, в работах [225–227] ВЭ сплавы на основе тугоплавких металлов демонстрируют улучшенную стойкость к облучению в сравнении с традиционными сплавами, что может быть связано с регенерацией после разрушения радиационным воздействием композиционно сложной кристаллической структуры за счёт рассеяния энергии, накопленными дефектами, кинетикой подвижности и миграции дефектов, а также более затруднительной эволюцией дефектов в ВЭ материалах [228,229]. Это подтверждается в составе $(HfZrTaNbTi)C_5$, который облучался ионами гелия с энергией 120 КэВ при комнатной температуре. Обнаружено, что коалесценция гелиевых пузырей, растущих на границах зерен во время облучения, подавляется за счёт химического разупорядочения кристаллической решетки вызванной наличием нескольких элементов в её составе [230].

Карбид состава $(ZrTiNbTa)C_4$ также показал высокую фазовую стабильность и низкие значения искажения параметра решетки (~ 0,2 %) после облучения ионами Zr при различных температурах (25, 300 и 500 °C) и энергией потока 3 МэВ с дозой 20 СНА. Вызванные облучением кластеры дефектов представляли собой включения размером всего несколько нанометров. Кроме того, в материалах не наблюдалось образования пустых полостей из-за сильных доз облучения. Исходя из полученных экспериментальных данных можно сделать заключение что ввиду основного эффекта высокой энтропии, высокими энергетическими барьерами миграции вакансий и локальным искажением кристаллической решетки, подавляется коалесценция гелиевых пузырьков, рост дислокационных петель и образование пустых полостей на границах зерен при радиационном облучении.

Состав ВЭ керамики (WTiVNbTa)C_5, исследовался в работе [231] , где облучался ионами углерода с энергией 1 МэВ. Рентгенофазовый анализ показал, что параметры решетки увеличились, что также привело к микродеформациям. Методом просвечивающей электронной микроскопии удалось обнаружить высокие плотности дефектов в виде черных точек в облученной области при дозе менее 5 СНА, которые вероятнее всего будут расти и эволюционировать в запутанную дислокационную сеть, с увеличением дозы облучения. Изучение тонких структур облученных образцов материала при 650 °C показало, что в кристаллической решетке преобладают скопления дислокационных петель, которые ввиду структурного сходства (WTiVNbTa)C_5 с TiC и ZrC, идентифицируются как межузельные дефектные петли, формируемые ионным облучением. Примечательно, что при повышенной температуре (650 °C) образуются именно дислокационные петли, а не запутанные сети точечных дислокаций. Это свидетельствует об уменьшении радиационно-индуцированного типа повреждения при повышенных температурах. Зона обнажения дефектов вблизи границ зерен наблюдалась в пределах 650 °C. В структуре облучаемого ВЭ карбида не наблюдалось образования пустот, что явно связано с эффектом замедленной диффузии вакансий, присущей ВЭ материалам в целом. Кроме того, после высокотемпературного облучения образец показал гораздо меньшие микроструктурные повреждения и меньшее изменение механических свойств, чем образцы, облученные при комнатной температуре. После облучения в материале наблюдалось увеличение значений твердости с одновременным снижением модуля упругости. При более сильной плотности потока ионов в 1×10^{16} ионов/см^2, проявлялось радиационное упрочнение, которое еще больше возрастало с увеличением плотности потока, с одновременным уменьшением модуля упругости. Облучение ионами углерода приводит к появлению множества дефектов, разрывающих межатомные связи, увеличивая между ними расстояние и тем самым затормаживая движение других дефектов во время индентирования, являющееся основной причиной снижения модуля упругости и увеличения микротвердости. Авторы отмечают, что полученные результаты по стойкости к облучению при

высокой температуре позволяет заявить, что ВЭ тугоплавкие карбиды являются одними из самых перспективных материалов для систем ядерной энергетики следующих поколений.

Стойкость к абляции в высокоэнтальпийном окислительном газовом потоке

Одной из главных задач современного материаловедения считается разработка новых материалов с улучшенными характеристиками для использования в узлах и конструкциях летательных аппаратов и устройств, эксплуатирующихся в условиях динамических окислительных сред при температурах более 2000 °C [232]. Как правило, для этих целей используются композитные материалы на основе углерод-углеродной матрицы, с покрытиями из тугоплавких карбидов, боридов и композиций на их основе, либо пропитанными данными соединениями [233,234]. Но на настоящий момент предел использования таких материалов не превышает 1700 °C [235]. Основываясь на объективно превосходящие показатели бинарных карбидов по ряду характеристик (стойкость к высокотемпературному статическому окислению, механические и теплофизические свойства), ВЭ карбиды начали рассматривать как потенциальную замену компонентов составляющих углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ). Примером тому служит ряд работ, посвященных исследованию стойкости ВЭ карбидов к абляции в условиях высокоэнтальпийных газовых потоков [236–239].

Четырехкомпонентный карбид (HfTaZrNb)C исследуется в работе авторов Wang и др. [238], где подвергался воздействию плазменной пушки с тепловым потоком 1,3 МВт×м$^{-2}$ и выходной мощностью 50 КВт. Длительность воздействия составила 60 и 120 секунд, максимально достигаемые температуры составили 2186 и 2174 °C соответственно. Основные показателями, дающими количественную оценку перспективности данного класса материала, является стойкость к уносу материала с поверхности испытываемого образца (т.е. абляции), а именно значения

массовая скорость абляции (МСА, R_m) и линейная скорость абляции (ЛСА, R_h), рассчитывающиеся по формулам:

$$R_m = \Delta m/(\Delta t \times S) \quad (12)$$

$$R_h = \Delta h/\Delta t \quad (13)$$

где Δm – изменение массы образца после завершение испытаний, Δt – длительность воздействия высокоэнтальпийного потока окислительных газов, S – площадь поверхности образца, подвергшаяся воздействию, Δh – изменение толщины образца после испытаний.

Во время проведения испытаний на сопротивление абляции образцы подвергались окислению и механическому истиранию под влиянием высокоскоростного поток газа, что привело к изменению их толщины и массы. Для количественной оценки сопротивления абляции были рассчитаны значения R_m и R_d. Значения массовой скорости уноса материала составили 0,21 и 0,45 мг/см^2×с$^{-1}$, а значения линейной скорости абляции составили 8,5 и 4,8 мкм/сек для образцов подвергшихся 60 и 120 секундам воздействия плазменного факела. Был определен фазовый состав оксидного слоя, характеризующийся сложным составом и распределением фаз, среди которых были идентифицированы $TaZr_{2.75}O_8$ и $Nb_2Zr_6O_{17}$. Образовавшийся слой имеет большое количество пор, по-видимому, из-за выделения CO и CO_2, в результате реакции ВЭ карбида с окислительной средой. Подробное исследование поверхностного слоя методами сканирующей микроскопии в режиме обратно отраженных электронов и микро рентгеновского спектрального анализа выявило наличие отдельных зон, обогащенных во внутренне области Zr и Hf, а в области Nb и Ta. Слой с высоким содержанием оксидов на основе Nb и Ta во врем взаимодействия с плазменным потоком плавились и частично мигрировали к краю образца, в то же время этот слой ограничивал быструю диффузию кислорода в объём материала. Учитывая особенность распределения оксидов металлов VI и V групп, можно сделать вывод что они играют разные роли в процессе абляции – одни формируют плотный

твердый слой в областях ближе к центру образца, другие плотную жидкую фазу на поверхности, препятствующие диффузии кислорода.

На настоящий момент актуально направление композиционных материалов на основе матрицы из углеродных волокон, пропитанных ВЭ карбидом и SiC. Примером тому служит работа Feiyan Cai и др. [237]. В данном примере впервые был получен керамико-матричный композит состава C_f-$(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})C$-SiC ($C_f$ – углеродные волокна), методом полимерной пропитки и пиролиза. Особенностью технологии изготовления образцов данного керамико-матричного композита является применение углеродных волокон с покрытием из SiC. Предварительно трехмерно ориентированное углеродное волокно пропитывалось прекурсором $(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})C$, которое затем проходило стадии отвердения и пиролиза, повторяющиеся до 6 раз. Дополнительно препрег из волокна с добавкой прекурсора проходил термическую обработку в вакууме при 1700 °C, для проведения карботермического восстановления ВЭ прекурсора до необходимого содержания фазы $(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})C$. Изучение механизма пиролиза показало что процесс полностью проходит за 4 этапа, включающие испарение H_2O, выход CO, CO_2, C_2H_2 и CH_4. Рентгено-фазовый анализ температурной обработки порошков прекурсоров ВЭ карбида, показал, что процесс формирования фазы твердого раствора полностью завершается при 1700 °C, а параметры решетки соответствуют ГЦК структуре и более ранним данным, полученным из первопринципных расчетов [240]. Морфология композиционного материала характеризуется гомогенным распределением ВЭ карбида в межволоконном пространстве, плотность полученного образца составила 2,4 г/см^3. Высокоплотный образец композиционного материала испытывался на специальной установке, в нагретом плазмой воздушном потоке мощностью от 4 до 5 МВт/м^2, позволяющей имитировать реальные гиперзвуковые условия работы. Достижимые температуры в испытательном режиме достигали 2000 °C и 2400 ° в соответствии с задаваемой мощностью. Время воздействия высокоэнтальпийного окислительного потока составило 5 минут. В соответствии со стандартными формулами (11) и (12) рассчитанные параметры ЛСА в зависимости от мощности

потока составили 0,15 мкм/сек и 2,89 мкм/сек, а МСА 2,05 и 2,6 мг/сек при 4 и 5 МВт/м^2 потоке соответственно. Полученные характеристики ЛСА и МСА в сравнении с другими перспективными составами, такими как C_f/ZrB_2-ZrC-SiC, C_f/SiC-ZrB2-Ta_xC_y и C/C-SiC-HfC [241–244] находятся на одном уровне по стойкости к абляции, но в 2 раза превосходят по значениям прочности композиционного материала [237].

1.5 Обоснование выбора объекта исследования в рамках диссертационной работы

Обзор литературных источников показал, что направление ВЭ материалов, в частности карбидных керамик, является перспективным в широком спектре возможных применений. Наибольшее внимание уделяется системам на основе металлов Hf, Ta, Ti, Nb, Zr, Mo, V и W в различных вариациях и количестве металлических компонентов ВЭ карбидов.

Наиболее распространенными способами синтеза являются карботермическое восстановление из оксидов и синтез из смеси карбидов, имеющих ряд недостатков – выделение CO и CO_2 во время реакции восстановления углеродом, ограниченность варьирования концентрации металлических компонентов и дороговизна прекурсоров в случае использования бинарных карбидов. Практически отсутствуют сведения о получении ВЭ карбидов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, который технологически и экономически привлекательней традиционных подходов.

Проведенный анализ литературных данных позволяет сделать несколько ключевых выводов о:

– необходимости разработки эффективных способов получения, как ВЭ карбидных порошков, так и компактных изделий;

– необходимости проведения расчетов прогнозируемых кристаллических структур, которые позволят оценить вероятность существования новых ВЭ соединений и их свойства;

– важности изучения конструкционных и функциональных свойств с целью достижения уникальных или повышенных свойств.

На основании анализа литературы была составлена методологическая схема проведения исследования, представленная на рисунке 9. Следуя данной схеме, экспериментальная часть исследования проводилась нижеизложенным способом.

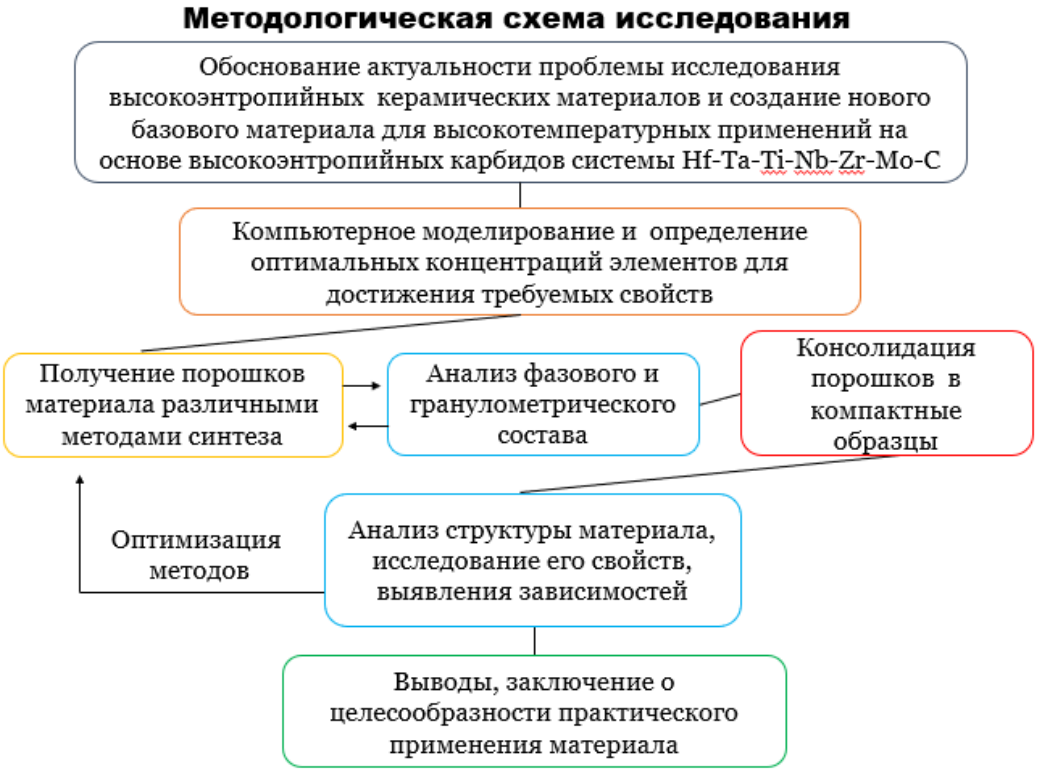


Рисунок 9 - Методологическая схема проведения диссертационной работы

Исходя из вышесказанного, **целью работы** является разработка и получение ВЭ карбидов составов (TaTiNbZr)C и (TaTiNbZrX)C (X=Mo, W, Hf) комбинацией методов ВЭМО, СВС и ИПС, а также определение оптимального состава на основе механических и теплофизических свойств.

ГЛАВА 2. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ОБРУДОВАНИЕ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Исходные материалы

В качестве исходных материалов использовались промышленно выпускаемые в РФ порошки гафния (Hf), тантала (Ta), титана (Ti), ниобия (Nb), циркония (Zr), молибдена (Mo), вольфрама (W), графита (C). Все процессы, связанные с обработкой порошков (ВЭМО, СВС и ИПС) проводились в атмосфере аргона с чистотой 99,998% для исключения возможного загрязнения порошковых прекурсоров кислородом воздуха. Все характеристики исходных материалов приведены в Таблица 3.

Таблица 3 - Характеристики исходных материалов

Наименование	Марка	ГОСТ/ТУ	Чистота, %	Дисперсность, мкм
Гафний	ГФМ-1	ТУ 48-4-176-85 (97)	99,1	≤ 50
Тантал	ТаП-1	ТУ 1870-258-00196109-01	99,9	40 – 63
Титан	ПТМ-1	ТУ 14-22-57-92	99,6	≤ 10
Ниобий	НбП-1а	ГОСТ 26252-84	99,7	≤ 50
Цирконий	ПЦрК-1	ТУ48-4-234-84	99,6	10-15
Молибден	ПМ	ТУ 14-22-160-2002	99,9	≤ 5
Вольфрам	ПВ2	ТУ14-22-143-2000	99,986	3,8-6.0
Углерод (графит)	ОСЧ 8-4	ГОСТ 23463-79	99,9999	≤ 10
Аргон	ВЧ	ГОСТ 10157-79	99,998	-

2.2 Высокоэнергетическая механическая обработка

Для экспериментального получения смесей порошков высокоэнтропийных керамик и сплава в работе использовалась шаровая планетарная высокоэнергетическая мельница Активатор-2S (Россия), изображенная на рисунке 10. Особенность данной мельницы заключается в возможности изменения скорости вращения планетарного диска (0–900 об/мин), скорости вращения барабанов (0–1800 об/мин) и соответственно соотношения между их скоростями вращения (коэффициент К). Параметр К имеет отрицательное значение, так как направление вращения планетарного диска противоположно вращению размольных барабанов. Основные характеристики и схема размещения барабанов на планетарном диске, применяемые в данной работе, показаны в таблице 4 и рисунке 11.

Общая масса навески определялась из соотношения массы мелющих шаров к массе порошков, которое составляло 20:1. Масса шаров в барабане 360 грамм, соответственно масса навески 18 грамм. Взвешивание компонентов осуществлялось на электронных аналитических весах Precisa ES-220A (Precisa, Швейцария). Исходные порошки загружались в барабаны с измельчающими стальными шарами в соотношении масс 20:1. Затем барабаны герметизировались. После производилось вакуумирование барабана до остаточного давления 0,01 МПа с помощью форвакуумного насоса. Далее напускался инертный газ аргон до давления 0,4 МПа.



Рисунок 10 - Шаровая планетарная высокоэнергетическая мельница «Активатор 2S»

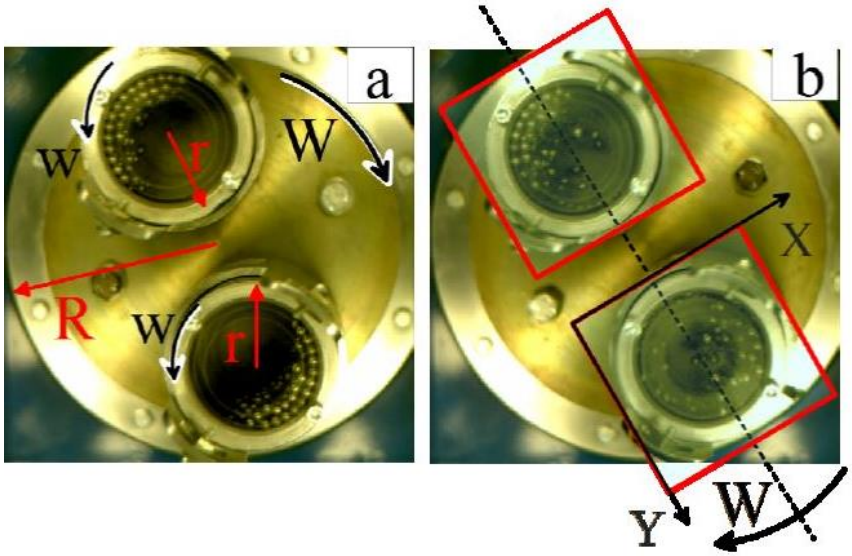


Рисунок 11 - Схема размещения барабанов на планетарном диске мельницы

Таблица 4 - Основные характеристики установки «Активатор 2S»

Параметры	Значения
Межосевое расстояние барабана и планетарного диска, R-r, м	0,064
Диаметр барабана, r, м	0,08
Диаметр водила, м	0,28
Коэффициент М (М = R/r)	1,6
Коэффициент К (К = w/W)	0 – 2,0
Диаметр размалывающих шаров, мм	3 -10
Скорость вращения планетарного диска, W, об/мин	0 – 900
Скорость вращения барабана, w, об/мин	0 – 1800
Коэффициент заполнения барабанов размалывающими шарами	0,35
Объем одного барабана, мл	250
Рабочая атмосфера	вакуум/аргон

2.3 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

Синтез образцов проводился в лабораторном СВС реакторе (рисунок 12). Измерение скорости и температуры горения в реакторе постоянного давления проводились с использованием высокоскоростной видеосъемки и микротермопарного метода определения температуры. Из реакционных смесей прессовались образцы 10 мм диаметром и высотой 20 мм с относительной плотностью примерно 65%. Одновременно с этим через смотровое окно

происходит скоростная микровидеосъёмка с использованием высокоскоростной камеры (PHANTOM MIRO M310) с микроскопической оптикой (разрешение 2 мкм) и лазерной подсветкой.



Рисунок 12 - Лабораторный СВС-реактор

2.4 Искровое плазменное спекание

После проведения МХС и СВС продукты реакции спекались в установке искрового плазменного спекания (Spark Plasma Sintering- LABOX 650, Sinterland, Япония) показанной на рисунке 13. Режимы и схема спекания представлены в таблице 5 и на рисунках 14 и 15.

Для проведения консолидации методом ИПС подготавливались навески порошковых смесей на лабораторных весах SCL-150 и засыпались в графитовую пресс-форму (рисунок 6), имеющую цилиндрическую форму, с размерами: $d_{внутр}$ = 15,4 мм; $D_{внешн}$=30 мм; высота h = 30 мм. Пресс-форма внутри прокладывалась графитовой бумагой, толщиной 0,45 мм. Порошок спекался под

давлением до 50 Мпа. Скорость нагрева до температуры спекания составляла 100 °С/мин.



Рисунок 13 - Установка искрового плазменного спекания LABOX 650

Таблица 5 - Основные характеристики установки LABOX 650

Параметр	Значение
Давление, прикладываемое к пуансонам	до 60 кН
Температура спекания	до 2400 °С
Скорость нагрева	до 1000 °С/мин
Диаметральный размер образца	до 50 мм
Генератор импульсов постоянного тока Регулирование широтно-импульсной модуляцией (PWM)	Длительность импульса: 1...999 мс Длительность паузы: 1...99 мс
Подаваемое напряжение	0-8 В
Сила тока	0-5000А
Уровень вакуума	до 30 Па



Рисунок 14 - Графитовая матрица и пуансоны для спекания в установке ИПС

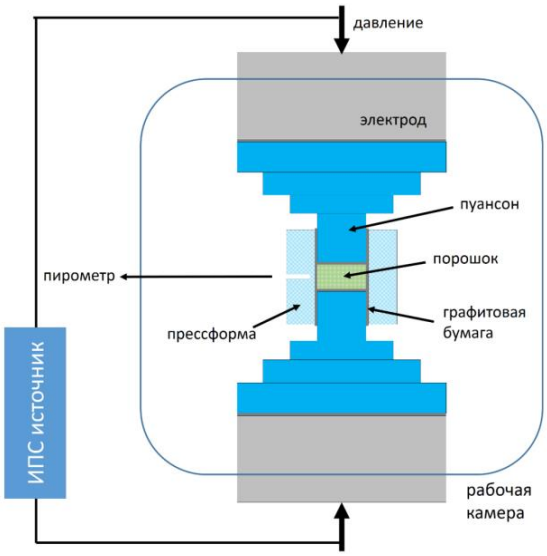


Рисунок 15 - Схема спекания в установке ИПС Spark plasma sintering – LABOX– 650

2.5 Рентгенофазовый анализ

Образцы синтезированных порошков и спеченных материалов изучали методом рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновском дифрактометре ДРОН4-07 («Буревестник», Россия), изображенный на рисунке 16. При анализе использовалось монохроматизированное Co-*Kα* излучение. Данный аппарат позволяет проводить съемку в диапазоне углов 2θ = 10÷140° с шагом до 0.05° и экспозицией на точку съемки до 3 сек. Фазовый состав и параметр решетки определяли с использованием базы данных JCPDS и в специализированном программном обеспечении Jade 6 с базой данных PDF-2.



Рисунок 16 - Дифрактометр рентгеновский общего назначения (ДРОН), модель 4-07

2.6 Сканирующая электронная микроскопия

Исследования структуры материалов проводили на растровом электронном микроскопе JSM-7600F (JEOL, Япония), оснащенный системой микроанализа (ЭДС). Разрешающая способность микроскопа составляет 1 нм (15 кВ) и 1,5 нм (1 кВ), ускоряющее напряжение от 0.1 до 30 кВ, а увеличение от 25 до 1000000.

2.7 Анализ гранулометрического состава порошков

Размеры частиц порошков определялись на аппарате лазерного статистического рассеяния Fritsch ANALYSETTE 22 MicroTec (Германия), представленного на рисунке 17. Диапазон измерений составляет от 100 нм до 2 мм. Исследуемый порошок засыпается в предварительно наполненную водой ультразвуковую ванну, в количестве, достаточном для достижения оптимального значения световой проницательности. Суспензия диспергируется с частотой 36 кГц при максимальной мощности 60 Вт. Затем методом лазерного статистического рассеяния на каждом из лазеров проводилось измерение и записывалось по 100 значений.



Рисунок 17 - Лазерный анализатор частиц ANALYSETTE 22 MicroTec

2.8 Измерение микротвёрдости

Твердость спеченных образцов измеряли по методу Викерса по ГОСТ 2999–75 с помощью цифрового твердомера STRUERS DURASCAN-70. В поверхность образца вдавливали алмазный индентор в форме четырехгранной пирамиды с углом при вершине 136°. После удаления нагрузки (до 98.1 Н) измеряли обе диагонали отпечатка, оставшиеся на поверхности образца. Значение твердости HV, определенное делением нагрузки на площадь боковой поверхности пирамидального отпечатка, экспериментальная установка выдает на дисплей автоматически.

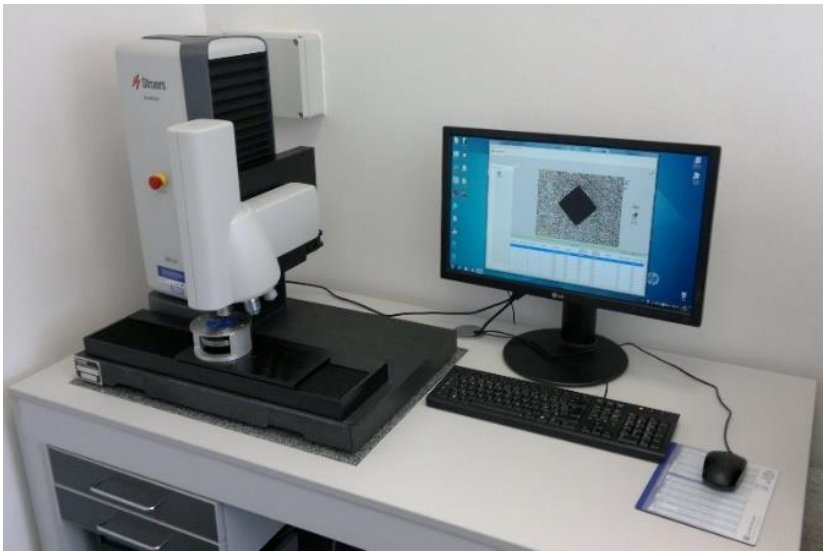


Рисунок 18 - Цифровой твердомер STRUERS DURASCAN-70

2.9 Измерение прочности

Определение прочностных характеристик образцов материала проходило на комплексе Gleeble System 3800 (рисунок 19) который обеспечивает возможность получения широкой и достоверной информации о поведении материала под нагрузками. Комплекс Gleeble System 3800, ориентирован для проведения статических и динамических испытаний материалов широкого назначения, имитируя термические и деформационные условия близкие к реальным, которым может быть подвергнут материал при производстве и возможной эксплуатации. Привлечение комплекса Gleeble System 3800 для исследовательских работ связанно с тем, что это даёт возможность получения широкой и достоверной информации о поведении материала, что прежде всего, связана с уникальными характеристиками данного комплекса: контролируемая скорость деформирования от 0,0001 до 100 $с^{-1}$, контролируемый нагрев и поддержка температуры в ходе деформации, возможность проведения испытаний в условиях защитной (инертной) атмосферы или вакуума, высокочастотный сбор информации.

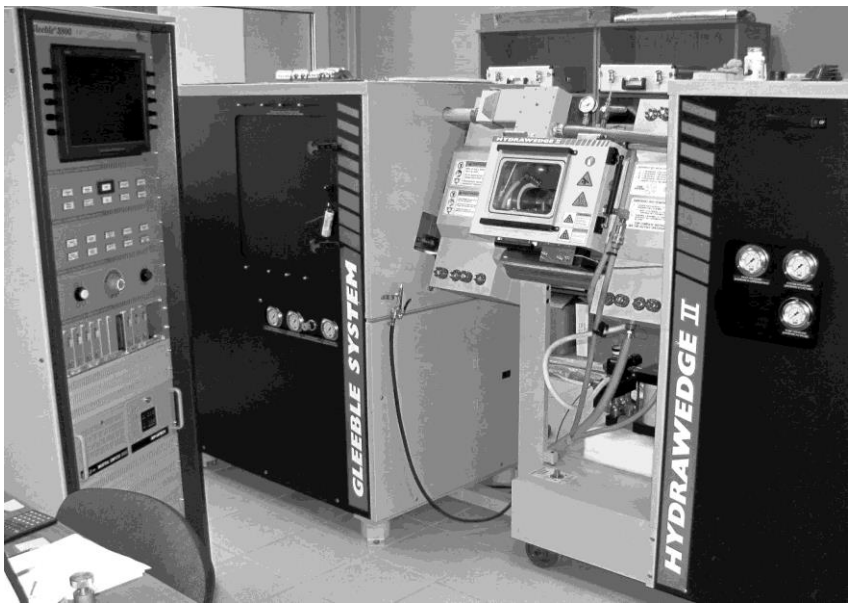


Рисунок 19 - Комплекс «Gleeble 3800» с подключенным сменным модулем «Hydrawedge II»

В качестве образцов использовались керамические образцы в форме цилиндра, имеющего две плоскопараллельные грани, которые обращены к поверхности бойков для передачи контактного усилия и тока на образец. Измерения образцов до и после деформации проводятся электронным штангенциркулем с точностью ±0,01 мм. Предельное отклонение диаметра от среднего значения вдоль оси образца не превышало 0,02 мм.

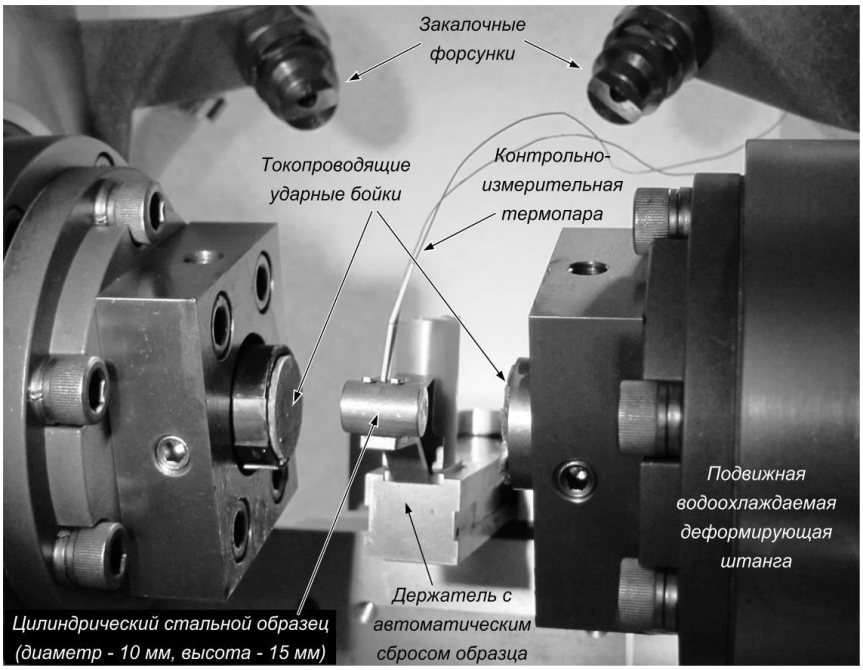


Рисунок 20 - Размещение образца в рабочей камере модуля «Hydrawedge II»

Степень пластической деформации задавали и оценивали по степени обжатия (осадки) образца в инженерных координатах:

$$\varepsilon_i = \Delta h / h_0 \cdot 100\% \quad (14)$$

и в логарифмических координатах:

$$e_i = ln(1 - \Delta h / h_0) \quad (15)$$

Истинное значение напряжения (сопротивление) материала по мере накопления пластической деформации оценивали по отношению мгновенного значения усилия со стороны деформирующей штанги (оснастки) к мгновенному значению сечения образца, используя следующую формулу:

$$\sigma_{ист} = \frac{F_{мгн}}{S_0}(1 - \Delta h / h_0) \quad (16)$$

2.10 Определение высокотемпературных теплофизических свойств

Образцы исследуемого карбида в виде пластинок (толщиной ~ 100-150 микрон) размещались между двух стеклянных пластин (~ 3-4 мм толщиной и шириной 8-10 мм). Эти наружные пластины склеивались между собой по боковому периметру, - для предотвращения шунтирующего разряда при высоком напряжении на образце во время нагрева. Дополнительная роль наружных пластин состоит также в том, что предотвращается возможное нарушение стехиометрии образца за время нагрева. Этому способствует также короткое время нагрева. Подчеркнем, что на боковые поверхности не наклеивались дополнительные стекла, что могло бы привести к значительному увеличению давления. Склеенная ячейка

зажималась между электродами (через тонкую прокладку индия) для обеспечения плотного электрического контакта. Общая сборка представлена на рисунке 21.

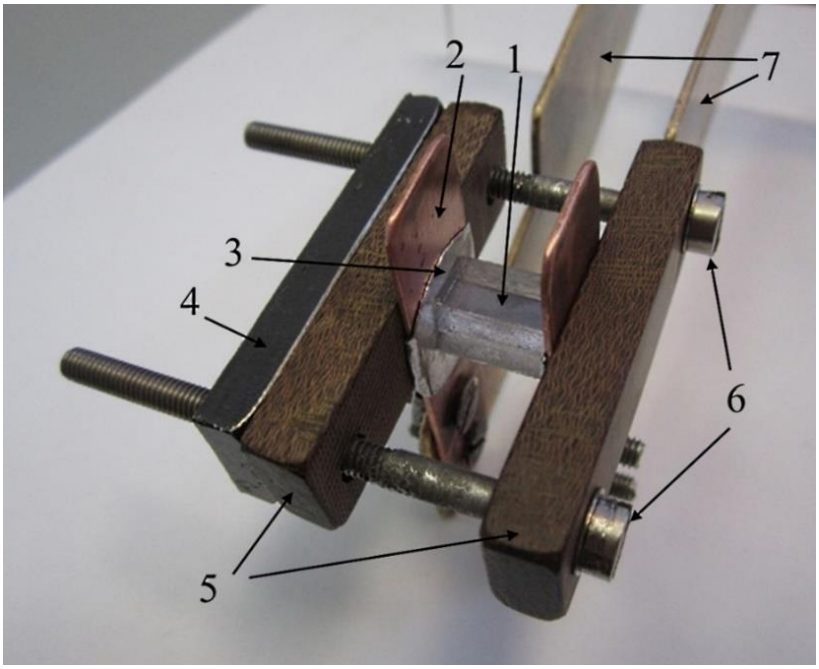


Рисунок 21 - Один из образцов высоко-энтропийного карбида (толщина 0.104 мм; ширина 4.6 мм; длина 13.5 мм.), зажат между двух стеклянных пластин (1) и подсоединен к медным электродам (2) через индиевые прокладки (3)

2.11 Испытания на радиационную стойкость

Как известно, необходимым этапом при разработке конструкционных материалов ядерных реакторов является радиационные испытания для выявления последствий от облучения в зоне радиационного поля реакторов.

Работы по облучению исследуемых образцов проводились на циклотроне ДЦ-60 (Нур-Султан, Казахстан). Ускорительный комплекс ДЦ-60 позволяет получать необходимые пучки ионов на канале низких энергий в диапазоне от гелия до ксенона с энергией до 20 кэВ/заряд. Облучение образцов проводилось пучками He^{2+} с энергией 40 кэВ и дозами $(1\text{-}2)\times10^{17}$ $см^{-2}$ при комнатной температуре.

2.12 Окисление в статических условиях

Для испытания на статическое окисление из спеченного материала вырезались прямоугольные образцы с габаритами от 3х3 мм. Тест проводился в муфельной печи СНОЛ 7,2/1300 в атмосфере воздуха при температуре 1200 С. Предварительно измерялся размер и вес каждого образца с точностью до 0.001 гр. Образцы размещали в корундовых тиглях, предварительно отожженных до постоянного веса, загружали в печь, разогретую до температуры отжига и выдерживали в течение 5, 10, 15, 20, 30, 60, 90 и 120 минут, затем извлекали и взвешивали после остывания до комнатной температуры при помощи аналитических весов с точностью измерения ± 0.1 мг. Затем вычислялся основной показатель окисления - увеличение массы образца, отнесенное к единице поверхности:

$$\Delta W = \frac{g_1 - g_2}{S} \quad (17)$$

где ΔW, мг/см^2 - степень окисления, g_0- начальная масса образца, мг; g_1- масса образца с продуктами окисления, мг; S - площадь поверхности образца, см^2. Далее по полученным данным проводилась аппроксимация результатов на построенных кривых прирост массы – время окисления.

2.13 Синхронный термический анализ

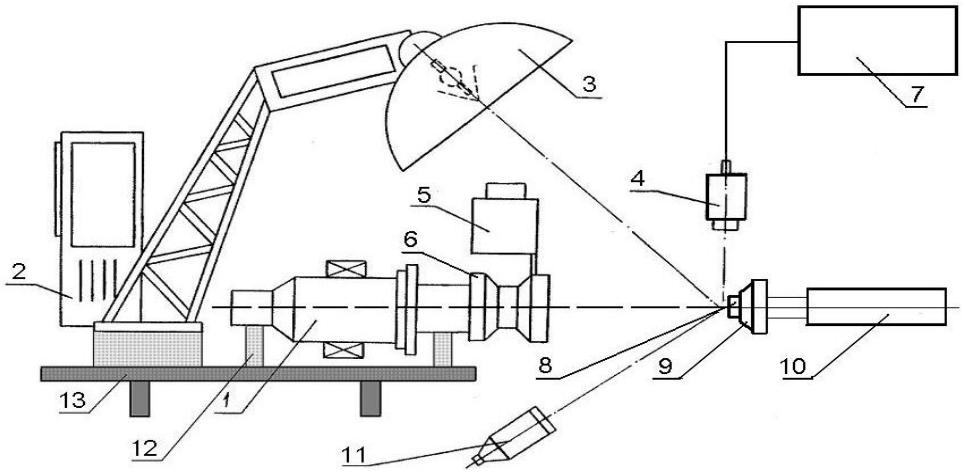
Синхронный термический анализ проводился на анализаторе NETZSCH STA-449C (NETZSCH-Gerätebau GmbH, Германия). Для анализа использовались порошки, полученные размолом спеченных образцов ВЭ карбидов и просеянные на сите с ячейкой 100 мкм. Анализ проводился в потоке воздуха (смесь газов N_2+O_2 в соотношении 80/20) при расходе газа 40 мл/мин в корундовых тиглях. Скорости нагрева составили 5, 7 и 10 °С/мин, максимальная температура составила 1200 °С.

2.14 Окисление в условиях динамического высокоэнтальпийного газового потока

Спеченные образцы ВЭ карбидов испытывали на установке с электродуговым нагревателем газа ЭДПГ для исследования характеристик разрушения материала в условиях совместного лучисто-конвективного нагрева. Схема испытательной установки представлена на рисунке 22. Испытания проводились при расходе воздуха 29 г/с, напряжении на дуге – 500 В, токе – 740 А, мощности – 370 кВт. Среднемассовая энтальпия плазменной струи 9,3 МДж/кг.

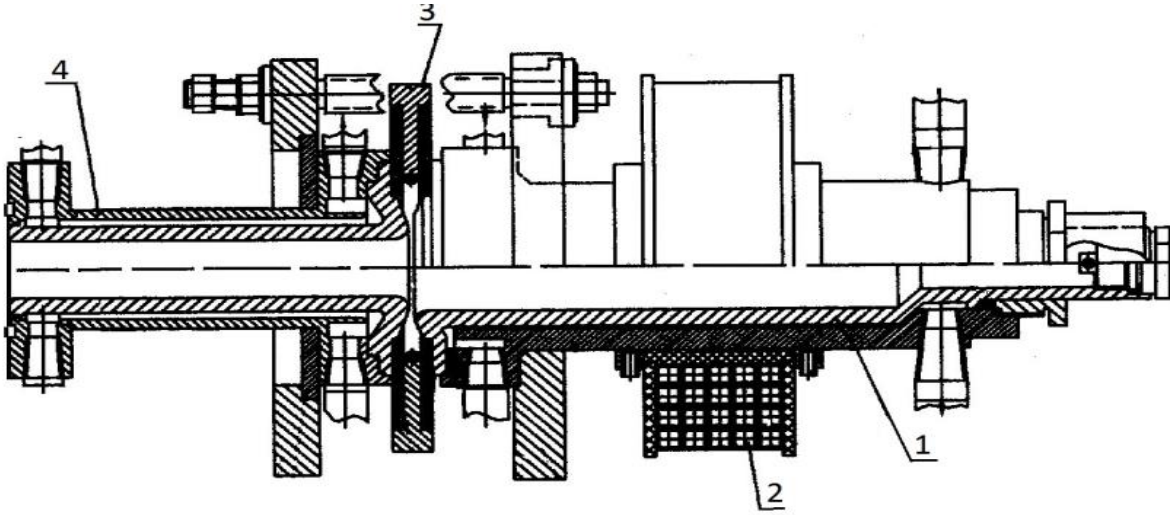
Основным элементом стенда является плазмотрон – электродуговой подогреватель газа линейной схемы с газодинамической и магнитной стабилизацией дугового разряда в соответствии с рисунком 23.

Испытания образцов ВЭ карбидов заключаются в определении основных характеристик для теплозащитных материалов. А именно были получены следующие данные: величина линейной скорости уноса (абляции) материала образцов, V (мм/с); величина скорости уноса массы, G (кг/м^2·с); температура рабочей (аблирующей) поверхности материала образца в процессе испытания, $T_w(t)$ (^{0}C); температура тыльной поверхности образца в местах установки термопар во время испытания, T(t) (^{0}C); продолжительность испытания, t (с); параметры взаимодействия высокотемпературной струи с преградой: тепловой поток q_w (Вт/см^2), давление в точке торможения P (Н/м^2).



1 – плазмотрон; 2 – источник питания установки Уран-1; 3 – радиационный нагреватель; 4 – видеокамера; 5 – дозатор частиц; 6 – насадок для ввода частиц; 7 – компьютер; 8 – образец; 9 – защитный конус; 10 – двигатель подачи; 11 – пирометр; 12 – изолятор; 13 – станина

Рисунок 22 - Принципиальная схема экспериментальной установки для создания условий высокоэнтальпийного газового потока



1 – катод; 2 – соленоид; 3 – камера для подачи газа; 4 – анод

Рисунок 23 - Электродуговой нагреватель газа

Температура аблирующей поверхности измерялась цветовым пирометром Диэлтест – ТЦ5С8, предназначенным для бесконтактного измерения температуры объекта от 800 °С до 3500 °С. Диапазоны длин волн от 0,6 до 0,9 мкм и от 0,9 до 1,1 мкм. Предел допустимой погрешности ± 0,3 %, частота измерений – 3 в секунду. Значение измеренной температуры отражается на ЖК индикаторе и записывается на компьютер. Для работы на компьютере используется программа PYROMONITOR.

Температура тыльной поверхности образца измерялась с помощью вольфрам-рениевой или хромель-алюмелевой термопар. С помощью

подпружиненных соломок термопары прижимались к поверхности. Показания термопар записывались аналого-цифровым регистратором X8CP и передавались на компьютер, погрешность измерения ± 1,5 %. Тепловой поток при взаимодействии плазменной струи с преградой в различных сечениях на оси струи определялся с помощью калориметрического датчика (Slug Calorimeters) при воздействии на цилиндрические образцы диаметром 72 мм (диаметр совпадает с диаметром державки образца). Рабочая поверхность располагалась перпендикулярно оси струи – рисунок 24.

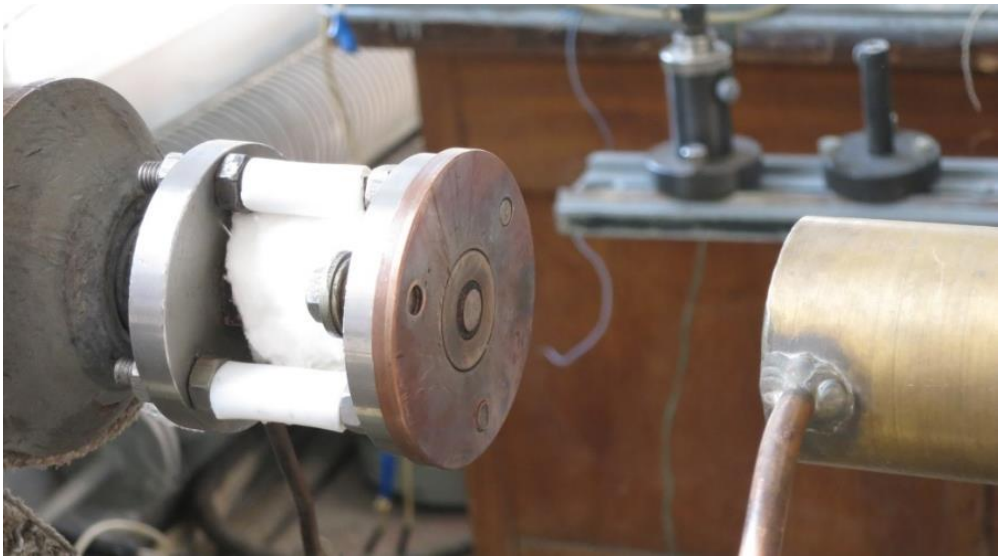


Рисунок 24 - Общий вид датчика теплового потока

Для крепления образцов была изготовлена специальная державка. На рисунке 25 приведена фотография исследуемых образцов, датчика теплового потока с хромель-копелевой термопарой с диаметром электродов 0,2 мм и державка для крепления образца с подпружиненной вольфрам-рениевой термопарой с диаметром электродов 0,3 мм.



Рисунок 25 - Общий вид исследуемых образцов, датчика теплового потока, термопар и державки для крепления образцов

2.15 Расчет фактора энтропийной стабилизации и механических свойств

В рамках выполняемого диссертационного исследования в том числе решается проблема расчёта свойств высокоэнтропийных карбидов, обладающих разупорядоченной структурой с числом металлических элементов от 4 до 5, которая состоит в том, что вычисление характеристик таких материалов из первых принципов (ab-initio) затруднено из-за невозможности воспроизвести неоднородность распределения атомов при сохранении однородности состава, а также вычислительной ресурсоемкости такой задачи в разумных пределах. Для решения этой проблемы была разработана модель машинного обучения, способная прогнозировать с определенной точностью свойства высокоэнтропийных карбидных твердых растворов. Для этого были проанализированы литературные данные, касающиеся, как актуальных методик, применяемых в машинном обучения для материаловедения, так и данных, которые могут быть использованы для обучения модели.

Расчёты из первых принципов проводились в рамках теории функционала плотности с использованием специализированного программного обеспечения под названием VASP [245]. Для генерирования элементарных ячеек и последующих расчётов параметров кристаллической решетки, механических свойств и фактора

энтропийной стабилизации (EFA) применялись методы AFLOW, SQS (специальных квазислучайных структур) и EOS.

На основании информации из различных источников расчетных и экспериментальных данных были проанализированы корреляции основных механических свойств исследуемых карбидов с содержанием металлических компонентов и выявлены наиболее сильные корреляции атомной концентрации химических элементов и свойств исследуемых составов.

В связи с тем, что многие описанные в литературе критерии свойств твердых растворов, применяемые в машинном обучении, демонстрируют эффективность только в непрерывном ряду твердых растворов в пределах одного состава, был разработан собственный критерий для прогнозирования свойств исследуемых составов, который опирается, как на свойства бинарных карбидов в составе многокомпонентного твердого раствора, так и на свойства составляющих его химических элементов. Разработанный критерий основан на фрагментарном описании структурных элементов карбидных твердых растворов и их свойств и позволяет учитывать не только ближайшие взаимодействия частиц, но и дальнодействующие. В рамках диссертационного исследования реализована также программная имплементация модели машинного обучения на языке программирования «python» на основе нейронной сети, использующей разработанный критерий.

Программная имплементация была использована для валидации построенной модели машинного обучения, и, показано, что полученная модель позволяет корректно ранжировать составы по вероятности образования твердого раствора, оцененной в рамках используемого критерия - EFA.

Для создания обучающих выборок предложенных моделей машинного обучения были выбраны метода расчета механических характеристик. В качестве основного метода была выбран метод «AFLOW», при котором механические характеристики твердого раствора вычисляются, как средние значения всех упорядоченных структур, на которые может быть разложена разупорядоченная структура в рамках используемой методики. Используемые методы вычисления

таких характеристик, как модуль Юнга, модуль сдвига, модуль объемной упругости, коэффициент Пуассона, микротвердость и трещиностойкость, основываются на вычислении равновесной полной энергии, равновесного объема и компонент тензора упругих постоянных (3 независимых компоненты для структур кубической сингонии – C_{11}, C_{12}, C_{44}).

В качестве поликристаллической аппроксимации модулей упругости выбран наиболее распространённый метод усреднения Фойгта-Рейсса-Хилла (Voight-Reuss-Hill, VRH) по предельным значениям соответствующих модулей вдоль различных кристаллографических направлений.

Для модуля объемной упругости вычисленные значения определялись, как:

$$B_v = \frac{(c_{11}+c_{22}+c_{33})+2(c_{12}+c_{23}+c_{31})}{9} \quad (18)$$

$$B_R = \frac{1}{(c_{11}+c_{22}+c_{33})+2(c_{12}+c_{23}+c_{31})} \quad (19)$$

$$B = \frac{B_v+B_R}{2} \quad (20)$$

где B_V – модуль объемной упругости, определенный по методу Фойгта; B_R – модуль объемной упругости, определенный по методу Рейсса; c_{ij} – компонента тензора упругих постоянных; s_{ij} – компонента тензора податливости.

Для модуля сдвига вычисленные значения определялись, как:

$$G_V = \frac{(c_{11}+c_{22}+c_{33})-(c_{12}+c_{23}+c_{31})+3(c_{44}+c_{55}+c_{66})}{15} \quad (21)$$

$$G_R = \frac{15}{4(s_{11}+s_{22}+s_{33})-4(s_{12}+s_{23}+s_{31})+3(s_{44}+s_{55}+s_{66})} \quad (22)$$

$$G = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (23)$$

где G_V – модуль сдвига, определенный по методу Фойгта; G_R – модуль сдвига, определенный по методу Рейсса.

Модуль Юнга определялся по формуле:

$$\mathrm{E} = \frac{9(\mathrm{G}*\mathrm{B})}{3\mathrm{B}+\mathrm{G}} \quad (24)$$

Коэффициент Пуассона определялся по формуле:

$$\nu = \frac{3\mathrm{B}-2\mathrm{G}}{6\mathrm{B}+2\mathrm{G}} \quad (25)$$

Микротвердость оценивалась по формуле Мажника-Оганова:

$$\mathrm{H_v} = \frac{0.091\mathrm{E}(1-8{,}5\nu+19{,}5\nu^2)}{1-7{,}5\nu+12{,}2\nu^2+19{,}6\nu^3} \quad (26)$$

Трещиностойкость также оценивалась в рамках методики Мажника-Оганова:

$$K_1C = \alpha^{-1/2}\mathrm{V_0}^{1/6}[\xi(\nu)\mathrm{E}]^{3/2} \quad (27)$$

$$\xi(\nu) = \frac{1-13{,}7\nu+48{,}6\nu^2}{1-15{,}2\nu+70{,}2\nu^2-81{,}5\nu^3} \quad (28)$$

где $\alpha = 8840$, эмпирически определенный коэффициент; $\mathrm{V_0}$ – равновесный объем, приведенный на атом, вычисленный в рамках теории функционала электронной плотности в результате полной релаксации сил, действующих на атомы рассматриваемой структуры.

Для прогнозирования стабильности составов был выбран фактор энтропийной стабилизации (EFA), предоставляющий возможность ранжировать составы по вероятности их образования. Несмотря на небольшое количество имеющихся данных и ограничения доступных составов, построить модель

способную предсказывать искомые характеристики можно с помощью активного машинного обучения в комбинации с собственными вычислениями в рамках теории функционала электронной плотности, которые позволяют вносить необходимую в обучающие выборки наиболее важную информацию о стабильности и механических свойствах для небольшого, относительно размеров всего композиционного пространства, количества составов. Построенная модель способна восполнить недостаток данных о рассчитанных механических свойствах исследуемых составов для построения наиболее полных обучающих выборок. Таким образом решается проблема доступности данных о механических свойствах, которая, в свою очередь, состоит в том, что, чтобы построить надежную модель машинного обучения, все характеристики должны быть рассчитаны в одинаковых условиях.

ГЛАВА 3. ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ ВЭ КАРБИДОВ

3.1 Моделирование высокоэнтропийной фазы в рамках теории функционала плотности

Для оценки стабильности однофазных многокомпонентных карбидов в работе был рассчитан термодинамический показатель, который напрямую характеризует способность формирования высокоэнтропийной фазы (EFA – entropy forming ability). Расчет этого критерия заключается в статистической оценке плотности распределения полной энергии упорядоченных состояний, которые могут в совокупности образовывать квазиупорядоченную структуру твердого раствора, близкую к реальному распределению компонентов по катионной и анионной подрешеткам. Алгоритм расчёта основан на представлении частично заполненной неупорядоченной системы в виде серии уникальных структур и основан на оптимизации значений частичной занятости для данного неупорядоченного материала и определении размера его производных кристаллических решеток. Следовательно, кристаллическая структура определенного размера используется для создания набора уникальных производных ячеек и соответствующих наборов уникальных супер ячеек с требуемой стехиометрией. С математической точки зрения этот алгоритм основан на матрицах нормальной формы Эрмита с одним и тем же определителем для векторной матрицы трансляции рассматриваемой суперячейки. Алгоритм идентифицирует и устраняет повторяющиеся ячейки, оценивая общую энергию каждой суперъячейки на основе метода универсального силового поля. Количество повторяющихся структур определяет вырожденность структуры [13,177].

Итогом расчёта является спектр энергетического распределения супер ячейки на основе конкретного состава. Узкое энергетическое распределение означает низкие затраты энергии на образование метастабильных конфигураций, что способствует хаотичности (т. е. увеличению энтропии) и обеспечивает присутствие всех конфигураций в неупорядоченном твердом растворе. Широкое

распределение предполагает высокий энергетический барьер для введения различных конфигураций (низкий EFA) и сильное тяготение к упорядочению твердого раствора, распаду и занятию атомами конфигурации с самой низкой энергией. Таким образом EFA является объективным фактором для оценки формирования и стабильности высокоэнтропийных соединений.

На рисунке 26 представлены результаты расчетов, выполненные согласно данной методике. Показаны спектры полных энергий упорядоченных структурных составляющих многокомпонентных разупорядоченных карбидов. В соответствии с указанной методикой, чем шире спектр, тем меньше вероятность образования твердого раствора. Количественную оценку данного распределения дает критерий энтропийной стабилизации. По сути, этот критерий представляет собой величину, обратную дисперсии полных энергий структурных составляющих, и соответственно, чем выше это значение, тем выше вероятность образования твердого раствора. Согласно этому принципу, из результатов выполненных расчетов можно сделать вывод, что наиболее стабильным является состав на основе четырех металлов (TaTiNbZr)C, а среди составов с пятью металлами наиболее стабильным является состав (TaTiNbZrHf)C. В то время, как наименее стабилен, согласно указанному критерию, состав (TaTiNbZrW)C. Это позволяет подтвердить предположения, о том, что классическая оценка стабильности только на основании расчета энтальпии смешения бинарных карбидов не дает полной картины в случае высокоэнтропийных твердых растворов.

Так же в расчётах участвовали и другие многокомпонентные соединения для оценки модели применимости EFA как основного фактора возможности формирования однофазных высокоэнтропийных структур. В результате расчетов был выбран пятикомпонентный карбид состава (HfMoVWZr)C со значением EFA равным 37 эВ/атом$^{-1}$, что ниже минимального значения (60 эВ/атом$^{-1}$) формирования однофазной структуры. Далее экспериментальным путем будет проверен и этот состав для наглядности работоспособности данного подхода.

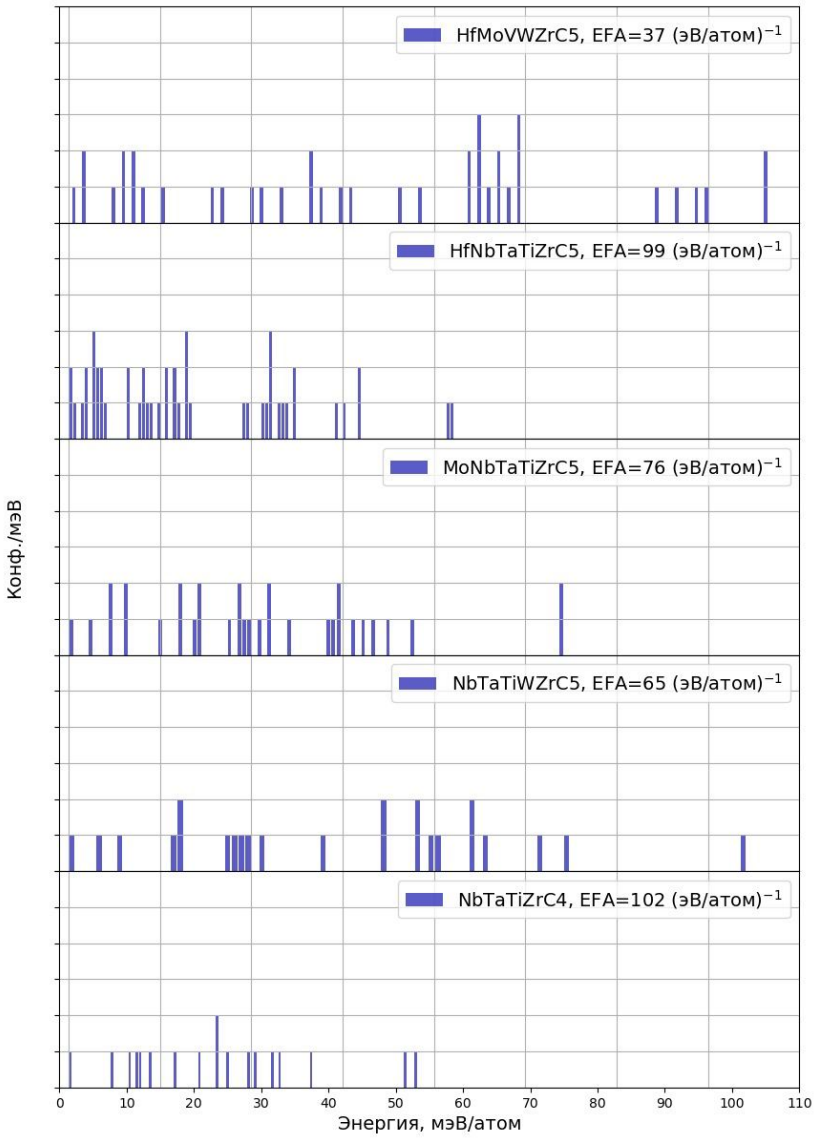


Рисунок 26 - Результаты расчетов распределения энергий ячеек методом «AFLOW-POCC»

Из рисунка 26 видно, полные спектры энергий распределения и значения EFA входят в порог возможности формирования однофазных ВЭ структур составов (TaTiNbZr)C, (TaTiNbZrMo)C, (TaTiNbZrW)C и (TaTiNbZrHf)C, которые и были выбраны для дальнейших исследований. Также для наглядности на рисунке 26 был добавлен спектр распределения энергий состава (HfMoVWZr)C со значением EFA = 37 эВ/атом$^{-1}$.

3.2 Высокоэнергетическая механическая обработка порошковых смесей ВЭ карбидов

По результатам расчётов EFA и анализа литературных данных одним из самых перспективных составов из спектра ВЭ карбидов, в состав которых входят переходные металлы является состав (TaTiNbZrHf)C [177,246].

Для получения ВЭ карбидов в работе использовали процесс ВЭМО, который при высоких скоростях вращения барабанов приводит к МХС непосредственно в размольных барабанах мельницы. Исследования возможности синтеза, структуры и фазообразования во время механической обработки проводились на системе (HfTaTiNbZr)C. На рисунке 27 показаны рентгенограммы смеси (Hf+Ta+Ti+Nb+Zr)+C после ВЭМО продолжительности 5, 15, 30, 60 и 120 минут при скорости вращения 694 об/мин. Обработка порошковой смеси в течение 5 минут показала, что существенных изменений в фазовом составе не произошло - пики рентгенограммы соответствуют исходным компонентам. Незначительное уширение пиков говорит об уменьшении областей когерентного рассеяния (ОКР), что в свою очередь свидетельствует о процессе измельчения порошка и накоплению дефектов кристаллической решетки. Увеличение времени обработки до 15 минут, приводит к появлению пиков карбидов тугоплавких металлов, что свидетельствует о начальной стадии процесса МХС. Смесь, полученная после 15 минут ВЭМО, состоит из HfC, ZrC, Ta_2C и твердого раствора на основе (NbTiTa)C.

При более продолжительной обработке (начиная с 30 минут) пики отдельных карбидов исчезают и сливаются в широкие пики. Такое значительное уширение объясняется интенсивным искажением решетки, возникающим во время процесса ВЭМО. Однако помимо кардинального изменения в фазовом составе после 30 мин ВЭМО наблюдается неполное образование ВЭ соединения с ГЦК решеткой, о чем свидетельствует наличие остаточного расщепленного пика на угле 2Θ, равному около 45 °, советующего вероятней всего Nb, Ta или Ti.

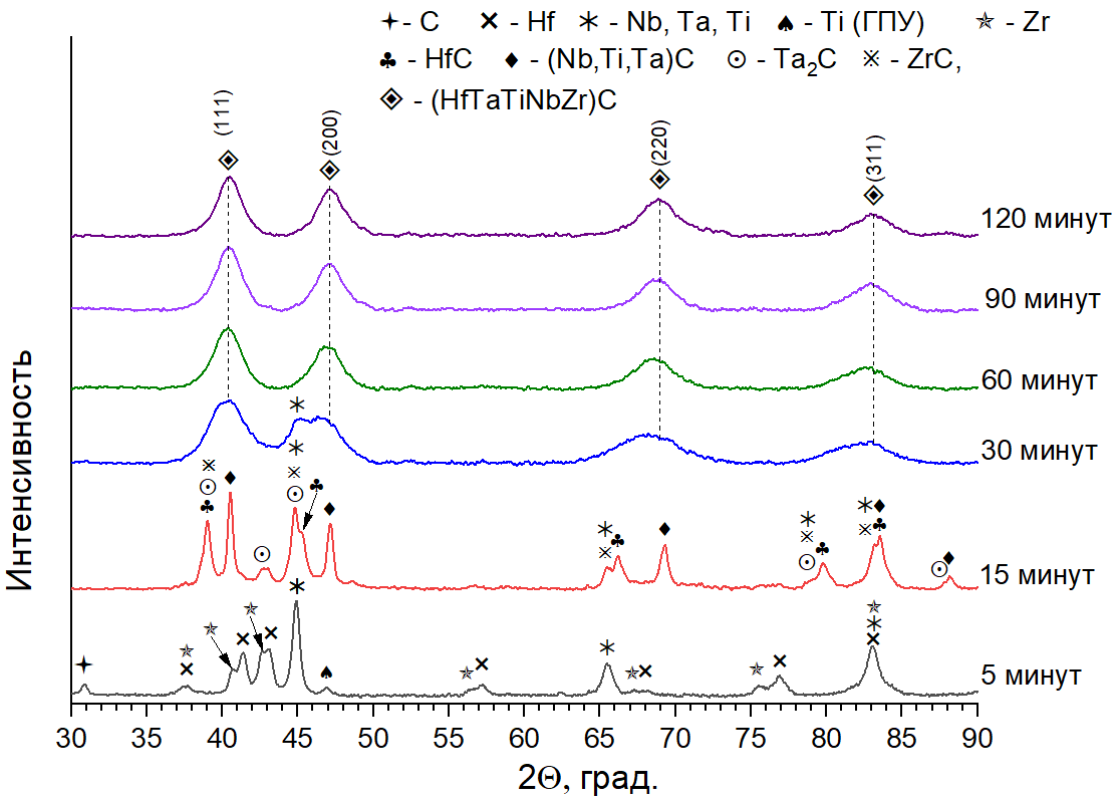


Рисунок 27 - Результаты РФА порошковой смеси (Hf+Ta+Ti+Nb+Zr)+C после ВЭМО при разной длительности обработки

После 60 минут ВЭМО происходит существенное изменение рентгеновского профиля, на котором отсутствуют рефлексы от непрореагировавших элементов. Судя по порядку рефлексов, можно сделать заключение, что формируется фаза с ГЦК структурой кристаллической решетки, а также значительной химической неоднородностью ввиду относительной ширины линий. Увеличение продолжительности обработки до 90 и 120 минут не приводят к изменению положения пиков и ширины линий, что свидетельствует о достижении достаточного времени обработки. В то же время определить соответствующие параметры решетки затруднительно из-за уширения пиков. Соответственно критическое время полного формирования твердого раствора ВЭ карбида лежит в диапазоне от 30 до 60 минут. ВЭМО в течение 60 минут была определена как оптимальная для достаточности формирования однофазного ВЭ карбида.

Исследования порошка методом СЭМ (рисунок 28) показывают, что МХС-порошок имеет оскольчатую морфологию, с субмикронным размером частиц и

бимодальное распределение размеров. В объеме наблюдаются агломераты микронного размера и большое количество нанометровых порошинок.

Исходя из результатов сканирующей электронной микроскопии, представленные на рисунке 28, проведенной в режиме фазового контраста, видно, что в некоторых отдельных частицах нет выраженных разделов фаз и включений. Анализ карт ЭДС МХС-порошка (TaTiNbZrHf)C показал, что материал характеризуются однородным распределением металлических элементов по синтезированным частицам, что хорошо согласовывается с результатами РФА. Однако помимо входящих в состав ВЭ карбида основных элементов результаты ЭДС позволили обнаружить Fe в объеме материала. МХС-порошок (TaTiNbZrHf)C характеризуются однородным распределением металлических элементов по синтезированным частицам, что подтверждают результаты РФА.

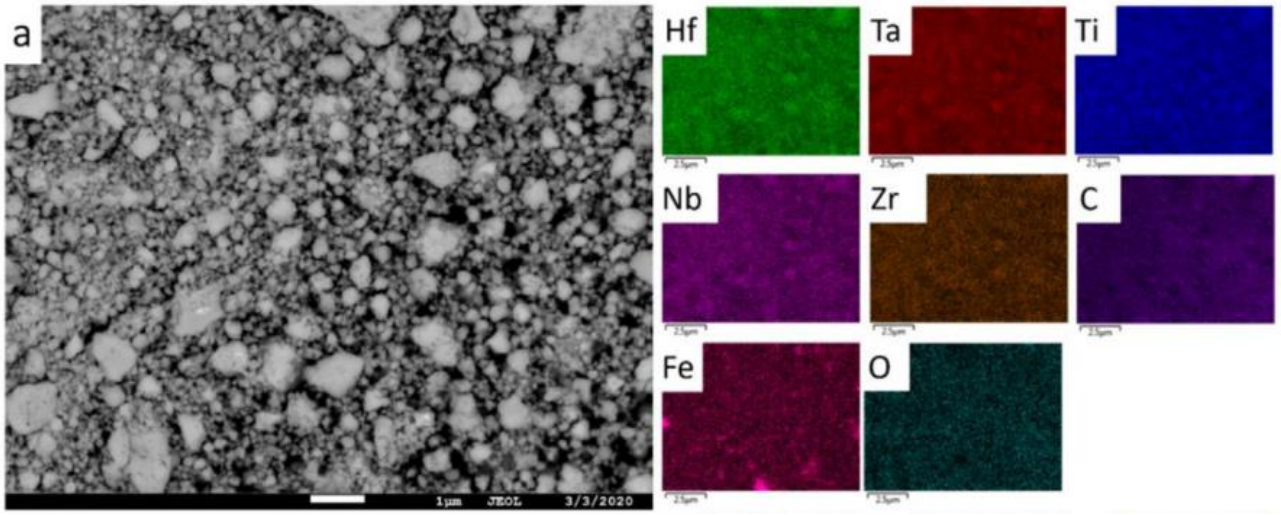


Рисунок 28 – Микроструктура и ЭДС карты порошка ВЭ карбида состава (HfTaTiNbZr)C после МХС в течение 60 минут

В таблице 6 приведен элементный состав синтезированных порошков по данным ЭДС. Полученный МХС-порошок имеет незначительное расхождение между концентрацией отдельных металлических составляющих (от 7,9 до 8,7 ат. % на компонент), что может быть вызвано частичной кластеризацией металлов во время процесса ВЭМО. Принимая во внимание относительно низкую точность количественных измерений элементов с помощью ЭДС, приведенные результаты

несут оценочный характер, так как эквимолярное соотношение гарантируется точной зашихтовкой перед проведением ВЭМО. Общее содержание кислорода в порошке дополнительно было измерено с использованием химического анализа, который показал содержание около 2 ат. %.

Таблица 6 - Химический состав и концентрация элементов в МХС порошке

	Содержание элементов, ат. %							
Состав	Hf	Ta	Ti	Nb	Zr	C	Fe	O
МХС порошок	7,9	8,5	8,7	8,1	8,6	52.8	3.3	2,1

Ввиду того, что во время ВЭМО используется атмосфера Ar, насыщение кислородом на данном этапе маловероятно. Следовательно, наличие кислорода в порошках объясняется воздействием воздуха на измельченные порошки. Поскольку порошки, после ВЭМО, имеют большие площади новых (чистых) образованных высокореакционных поверхностей, кислород легко абсорбируется на этих поверхностях во время взаимодействия с порошком в воздушной атмосфере.

Обнаруженное загрязнение Fe также прогнозируемо негативно может сказаться на результатах измеряемых характеристик механической прочности. Для удаления примесей железа МХС-порошки предварительно протравливали в 10% - ном растворе HCl в течение 120 мин при комнатной температуре и интенсивном перемешивании. Образование $FeCl_3$ подтверждалось интенсивным зеленым окрашиванием порошкообразного раствора. Затем порошки фильтровали и промывали дистиллированной водой до тех пор, пока pH раствора не стало нейтральным. Далее, порошок промывали 10% водным раствором NH_3 для удаления остаточных кислотных ионов. Анализ EDS обработанных кислотой МХС-порошков все еще показал присутствие остаточного количества Fe (от 1,5 ат.% до 1,7 ат.%). Наличие Fe в спектрах ЭДС позволяет предположить, что примесное железо было растворено в кристаллической решетке во время

высокоэнергетической механической обработки, что делает его устранение практически невозможным. Также стоит отметить, что после обработки порошков кислотой, изменений на рентгенограммах, т.е. изменения фазового состава не произошло.

3.3 Получение реакционных смесей для горения ВЭ карбидов

Для оценки возможности получения ВЭ карбидов методом СВС возникает задача оптимизации подготовки реакционных смесей, заключающаяся в нахождении оптимальной схемы механической обработки порошков без получения продукта синтеза (то есть образование ВЭ карбида) и предотвращения загрязнения Fe. Для решения данной задачи приготовление реакционной смеси было разделено на две стадии: 1) приготовление металлического нанокомпозита; 2) последующее смешивание полученной смеси с графитом. Идея заключается в создании слоистого металлического композита для начала формирования металлической решетки будущего карбида и совместная активация с введением углерода, которая позволит предотвратить формирование промежуточных фаз во время ВЭМО. Для подготовки необходимой реакционной смеси и предотвращения инициирования реакции в процессе ВЭМО был выбран режим механической обработки при скорости вращения барабанов 347 об/мин (для сравнения, при МХС скорость вращения составляла 694 об/мин).

Прежде всего необходимо определить оптимальное время обработки металлов. На рисунках 29 и 30 показаны микроструктуры снятых в режиме фазового контраста и ЭДС для смесей после 60 и 120 мин ВЭМО при 347 об/мин соответственно. Обработка в течение 60 минут приводит к образованию агломератов продолговатой слоистой структуры, что типично для смесей, обрабатываемых на планетарных мельницах [247]. Однако, как видно из рисунка 29, в частице порошка различимы отдельные слои металлических элементов, толщиной до 3 мкм. Увеличение продолжительности обработки (рисунок 30) приводит к образованию композитных частиц с более гомогенным

распределением элементов в объёме, слои отдельных элементов практически не различимы, а их толщины не превышают 100 нм. Полученные нанослоистые композиционные порошки после 120 минут обработки служили базой для подготовки реакционных смесей (5Me+C).

Далее проводилось ВЭМО полученной металлической смеси с углеродом в виде графита. Оптимальная длительность обработки, установленная экспериментальным путём, составила 60 минут. Ниже на рисунке 31 показана микроструктура частиц реакционной смеси Hf/Ta/Ti/Nb/Zr+C. Порошок представляет собой агломераты, подвергшиеся процессу холодной сварки [248], также при большем увеличении можно наблюдать, что реакционная смесь Hf/Ta/Ti/Nb/Zr/C, в которой дополнительно распределен углерод, наследует слоистую структуру нанокомпозиционных частиц Hf/Ta/Ti/Nb/Zr. Полученные реакционные частицы, состоящие из равномерно распределенных металлических элементов и углерода, практически не содержат пор, а также других примесей (таких как Fe и O).

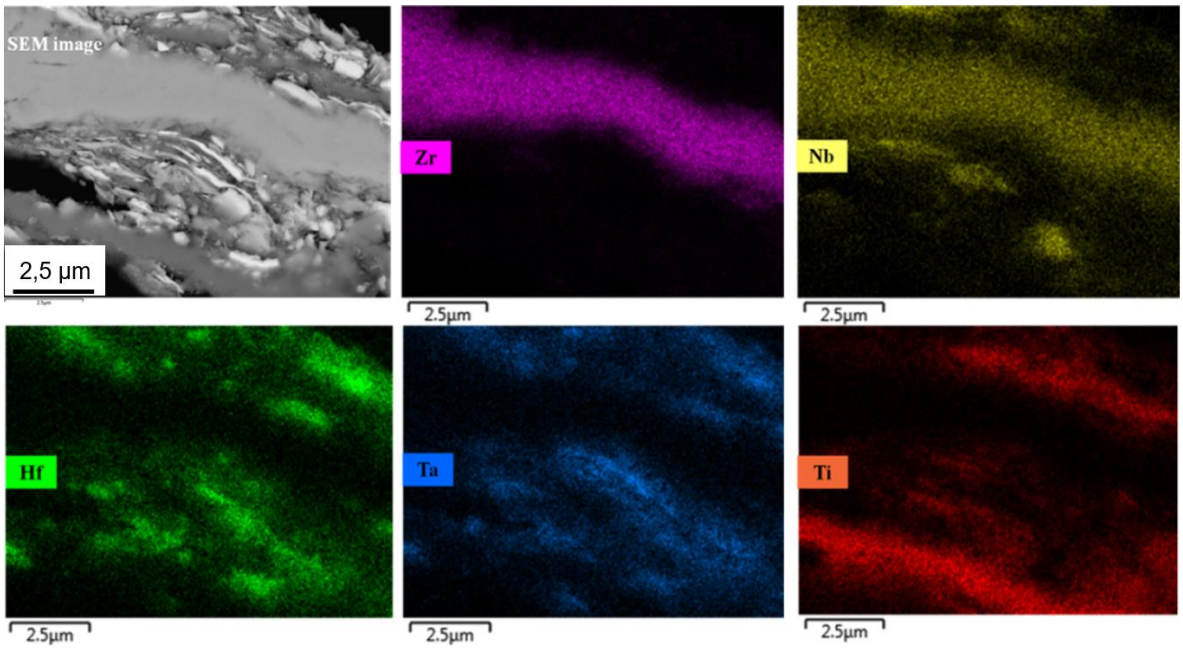


Рисунок 29 - СЭМ изображение и ЭДС карты состава Hf-Ta-Ti-Nb-Zr после 60 минут ВЭМО

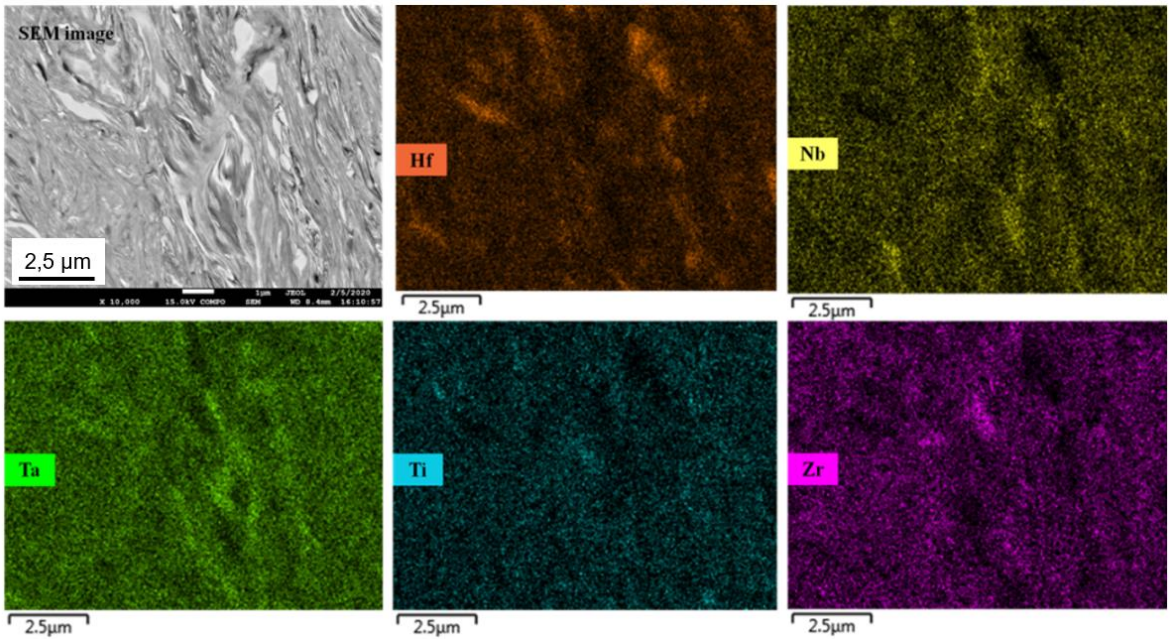


Рисунок 30 - СЭМ изображение и ЭДС карты состава Hf-Ta-Ti-Nb-Z после 120 минут ВЭМО

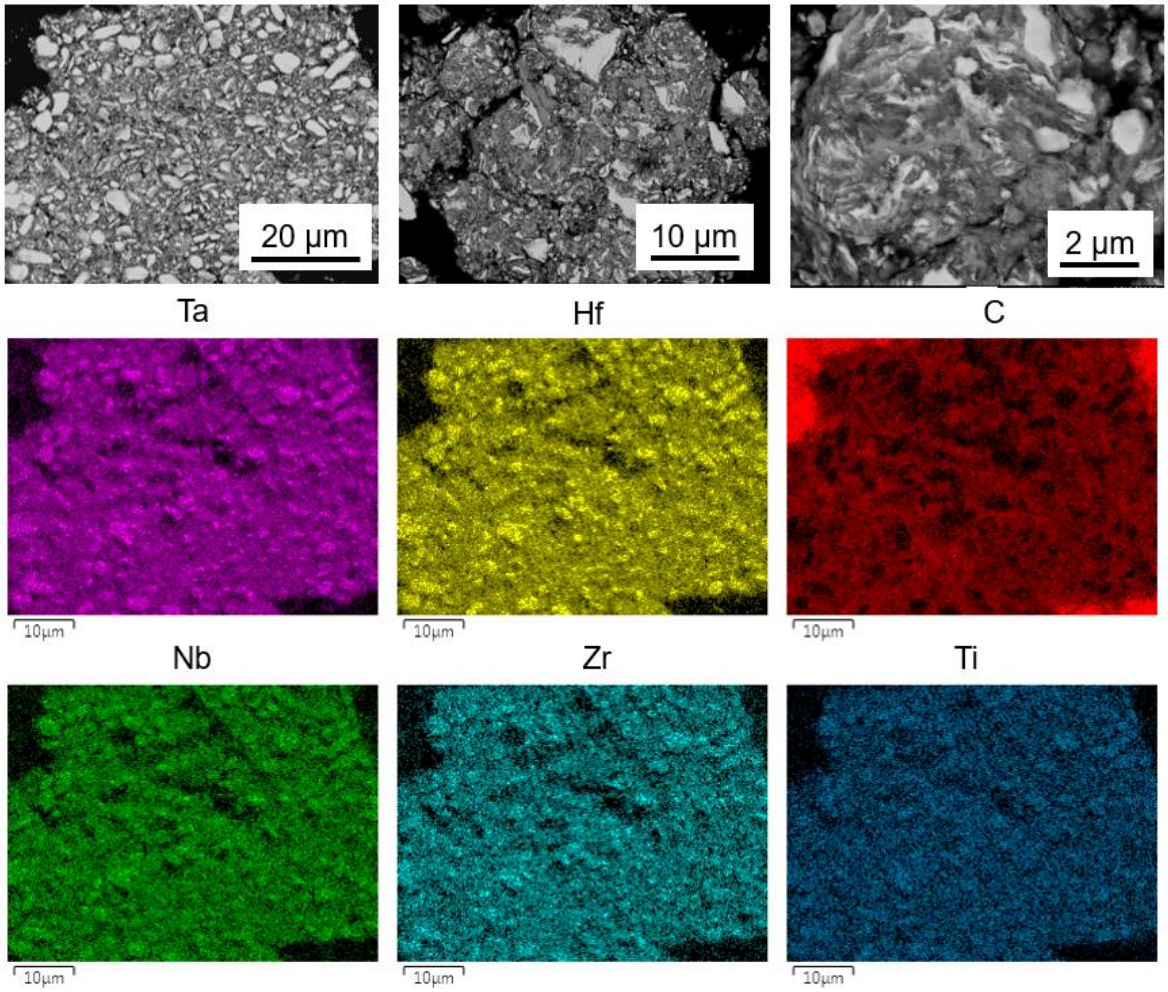


Рисунок 31 - Микроструктуры и ЭДС карты реакционного порошка HfTaTiNbZr + C после 60 мин ВЭМО

3.4 СВС в системах (TaTiNbZr)C и (TaTiNbZrX)C (X=Hf, Mo или W)

По оптимизированной методике, описанной в разделе 3.3, и результатам расчётов EFA многокомпонентных составов, а также для исследования влияния пятого металлического элемента было получено четыре ВЭ карбида: (TaTiNbZr)C, (TaTiNbZrMo)C, (TaTiNbZrW)C и (TaTiNbZrHf)C со значением EFA выше порогового и один состав (HfMoVWZr)C, у которого наименьшая вероятность формирования однофазного твердого раствора. Данной подход позволит, как изучить влияние пятого металлического элемента на макрокинетические параметры горения, морфологию и структуру порошка, так и на свойства компактной керамики после ИПС [246]. На рисунке 32 представлены термограммы горения реакционных смесей (Ta/Ti/Nb/Zr)/C и (Ta/Ti/Nb/Zr/X)/C (где X=Hf, Mo или W).

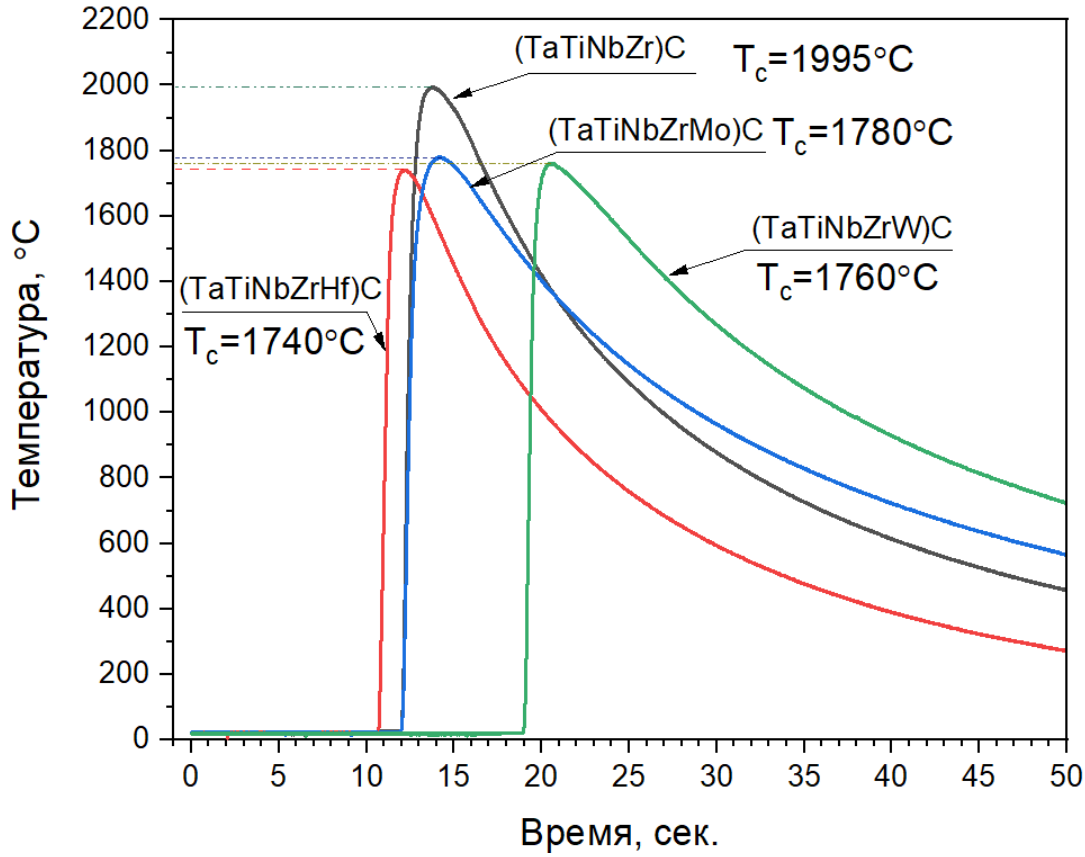


Рисунок 32 - Термограммы горения реакционных смесей

Определены температуры и скорости горения ВЭ карбидов, результаты представлены в Таблица 7. Показано, что горение для реакционных смесей (Ta/Ti/Nb/Zr)/C и (Ta/Ti/Nb/Zr/X)/C (X=Hf, Mo или W) происходит при температуре выше плавления Ti (1668°C). Также система (Ta/Ti/Nb/Zr)/C имеет температуру горения 1995 °C, которая на 200 °C выше, чем для других систем и выше температуры плавления Zr (1855°C). В свою очередь анализ термограмм горения говорит об одностадийности механизма синтеза – на кривых отсутствуют дополнительные перегибы и площадки, говорящие о сложных фазовых переходах, сложных химических превращений или наличия жидкой фазы. Отсутствие изотермического эффекта при протекании СВС реакции, например в системе (Ta/Ti/Nb/Zr)/C между расплавленными (Ti и Zr) и твердыми (Ta, Nb и углеродом) реагентами, связано с размером компонентов нанокомпозицонных частиц. В работе [249] показано, что в таких нанокомпозициоых частицах реакция протекает менее чем за 1 мкс, следовательно такой быстрый переход расплавленных компонентов в твердое состояние (TaTiNbZr)C не способствует заметной коагуляции расплавленных частиц Ti и Zr в реакционной среде, которые могли бы привести к эффектам на термограммах горения.

Таблица 7 - Температуры и скорости горения ВЭ карбидов в сравнении с некоторыми бинарными карбидами

Состав	$T_г$, °C	$U_г$, мм/сек
(TaTiNbZr)C	1995	6,6 ± 0,3
(TaTiNbZrHf)C	1740	9 ± 0,3
(TaTiNbZrMo)C	1780	5,7 ± 0,3
(TaTiNbZrW)C	1760	7,2 ± 0,3
(Ta,Zr)C [250]	1860	14
TaC [251]	-	7,5
TaC [252]	2300	4
TiC [252]	2800	5
ZrC [253]	2650	11

На рисунке 33 представлены результаты РФА синтезированных систем. На всех рентгенограммах присутствует основная ГЦК фаза ВЭ карбидов с незначительными примесями HfO_2 и ZrO_2. Также в системе (TaTiNbZrHf)C наблюдается наличие непрореагировавших чистых металлических элементов. Вполне вероятно, что из-за гетерогенности состава реакционной частицы в зоне горения не успевают пройти диффузионные процессы. Кроме того, температура горения превосходит $T_{пл}$ титана (1670 °C), следовательно, определяющей стадией реакции должно быть растворение металлов и углерода в расплаве титана или в расплаве Ti-Zr, так как температура ликвидуса в данных системах и концентрациях (от 10 до 30%) составляет 1540 °C и 1800 °C для Ti-Nb. Механизм структурообразования будет рассмотрен далее с помощью сравнения структуры шлифов поперечного сечения до и после горения.

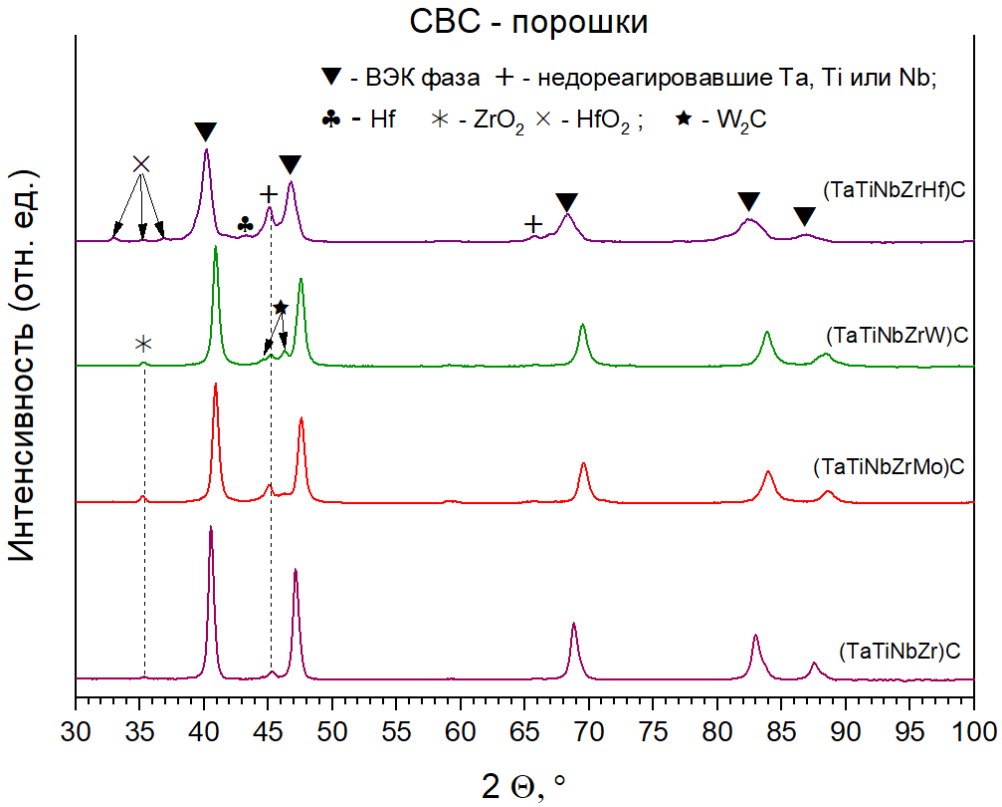


Рисунок 33 - РФА (TaTiNbZr)C, (TaTiNbZrMo)C, (TaTiNbZrW)C, (TaTiNbZrHf)C после СВС

На рисунках 34 - 37 представлены морфология и ЭДС карты полученных порошков ВЭ карбидов. Для всех систем продукт горения представляет собой

порошок округлой и продолговатой формы, размер агломератов составляет до 10 мкм. Исходя из результатов СЭМ и ЭДС можно сказать, что полученные СВС-порошки характеризуются равномерным распределением всех составляющих элементов.

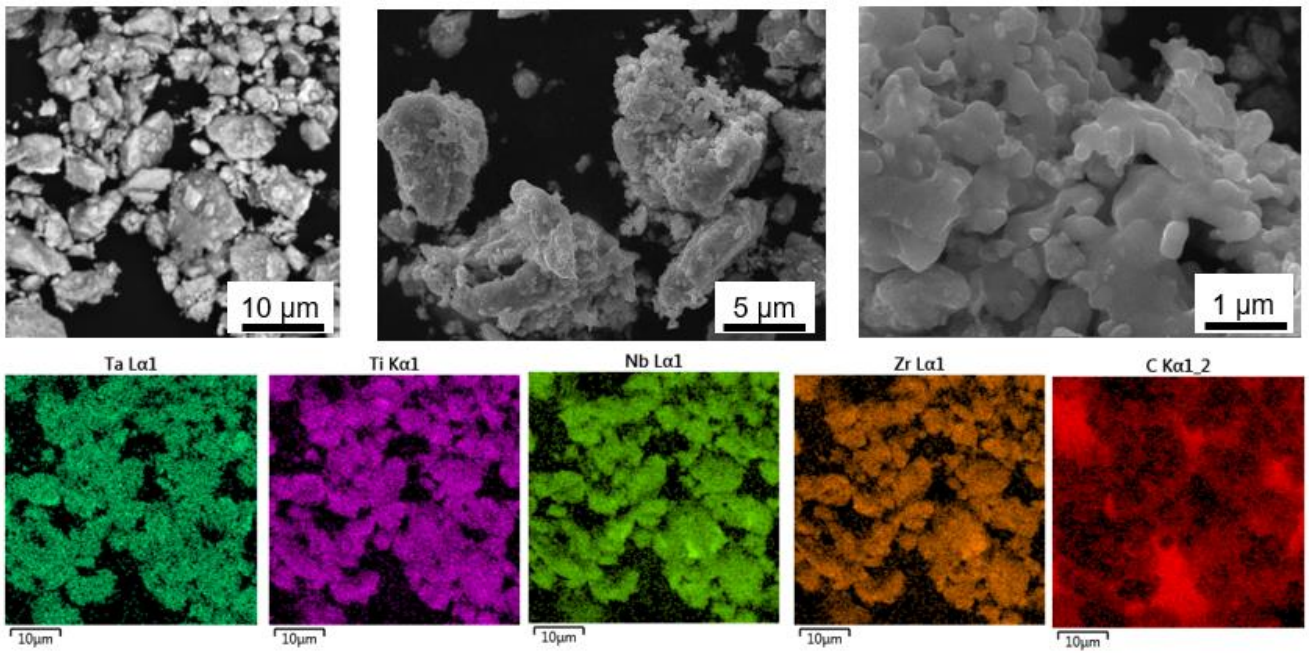


Рисунок 34 - Морфология и ЭДС карты порошка (TaTiNbZr)C после СВС

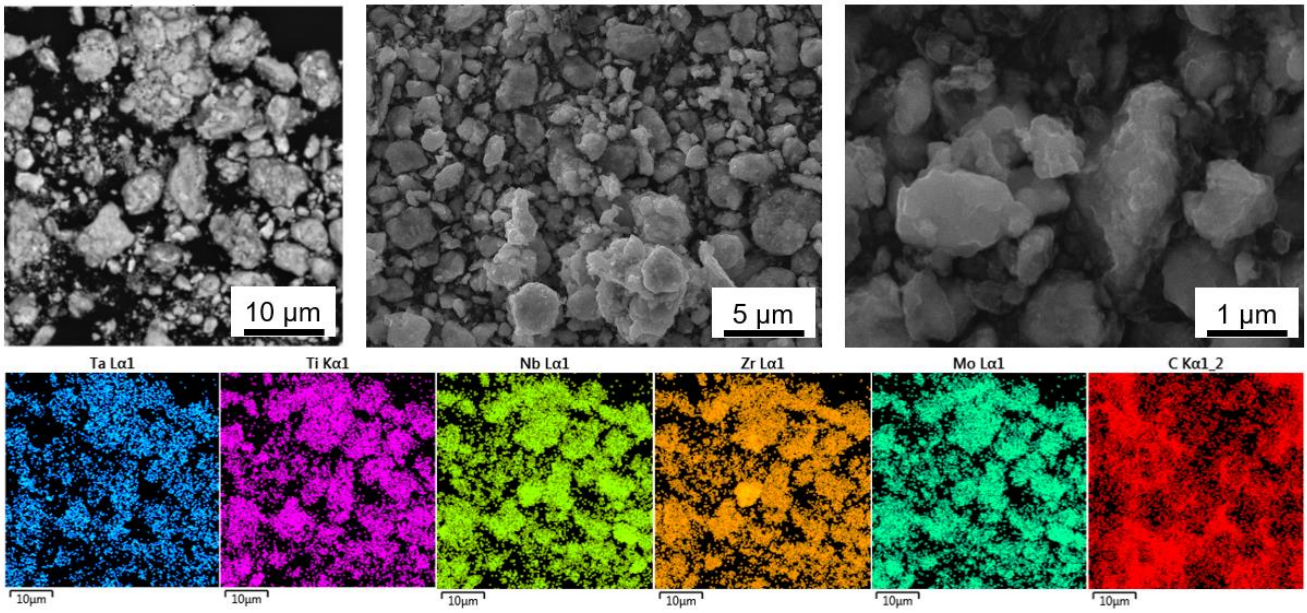


Рисунок 35 - Морфология и ЭДС карты порошка (TaTiNbZrMo)C после СВС

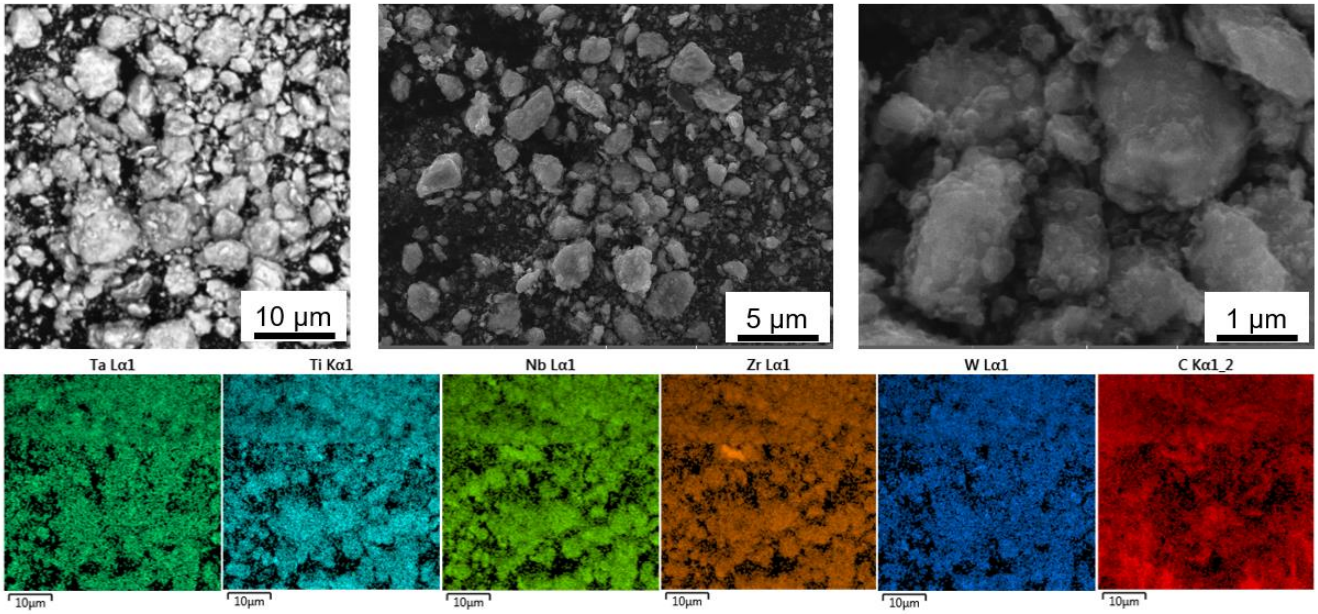


Рисунок 36 - Морфология и ЭДС карты порошка (TaTiNbZrW)C после СВС

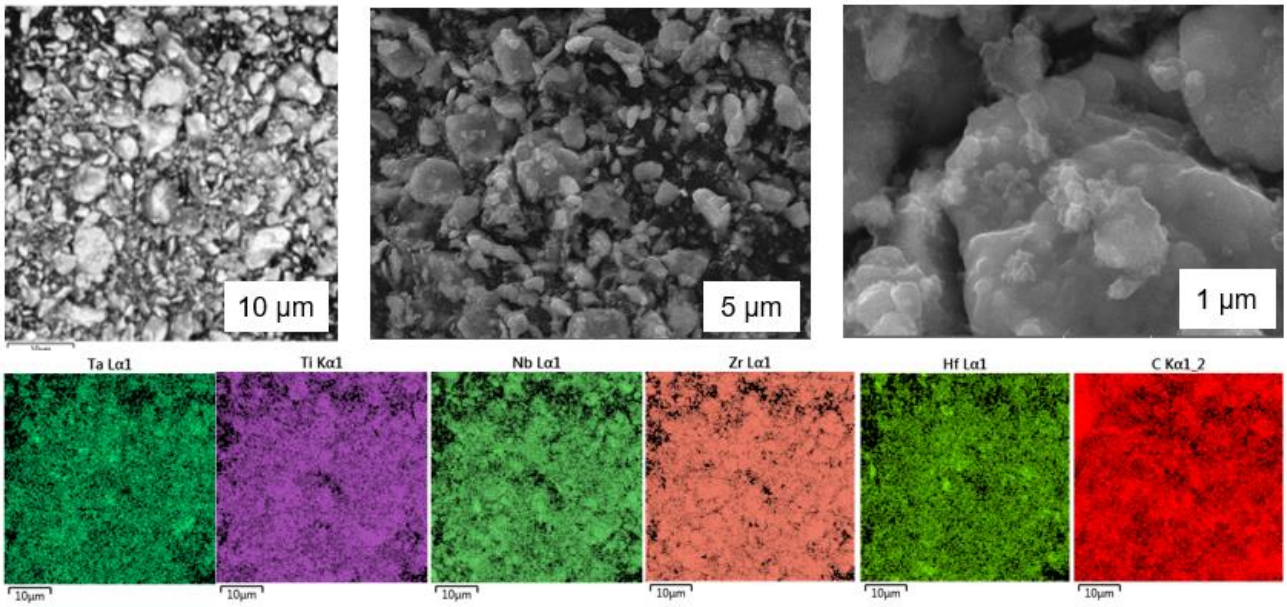


Рисунок 37 - Морфология и ЭДС карты порошка (TaTiNbZrHf)C после СВС

На рисунке 38 показаны, микроструктуры поперечного сечения реакционных частиц и СВС продуктов двух систем. Установлено, что при горении композита с субмикронным распределением реагентов (Ta/Ti/Nb/Zr)/C (рисунок 38 а, б) происходит взаимодействие реагентов с участием жидкой фазы. Как было сказано выше система (Ta/Ti/Nb/Zr)/C имеет температуру горения 1995 °C, которая выше температуры плавления Ti (1668°C) и Zr (1855°C). За счет наличия расплава титана

и циркония, морфология и размер частиц меняются, после СВС наблюдается структура с порами и крупными кавернами - кольцевыми структурами (рисунок 38 в,г). С другой стороны, в реакционном композите (Ta/Ti/Nb/Zr/Hf)/C (рисунок 38 д, е) с распределением реагентов на нано уровне плавление не наблюдается. Продукты СВС (рисунок 38 ж, з) практически неотличимы от исходных реакционных частиц, это связано с быстрым переходом жидких компонентов нанокомпозиционных сред в твердое состояние, который не способствует коагуляции расплавленных частиц Ti в реакционной среде.

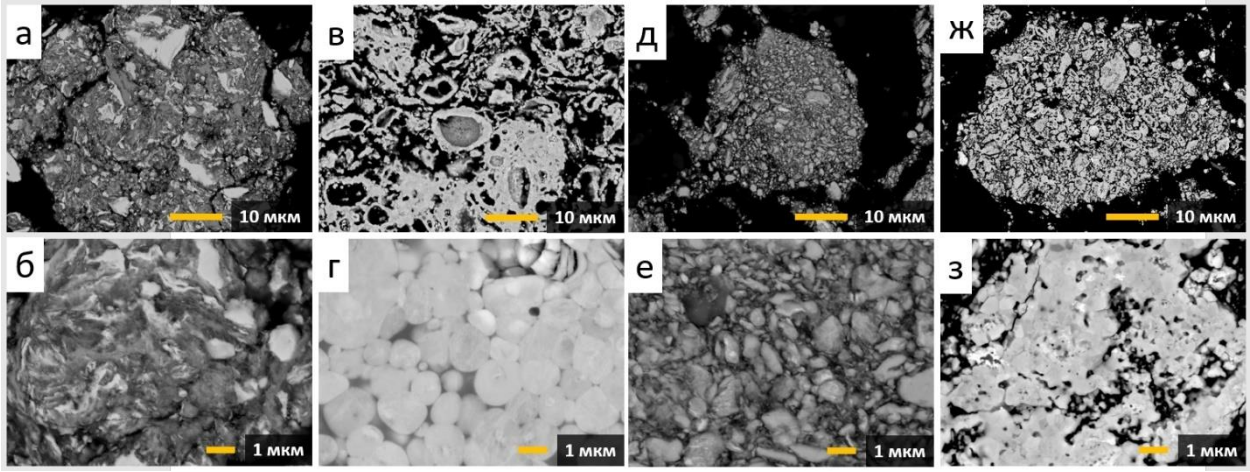


Рисунок 38 – Микроструктура поперечного сечения реакционных частиц и СВС продуктов: а,б – композит (Ta/Ti/Nb/Zr)/C; в,г – СВС-порошок (TaTiNbZr)C, д,е – нанокомпозит (Ta/Ti/Nb/Zr/Hf)/C; ж,з – СВС-порошок (TaTiNbZrHf)C

На рисунке 39 показан общий вид закаленного фронта горения смеси (Ta/Ti/Nb/Zr)/C. Данная смесь характеризовалась наиболее высокой температурой горения из всех исследованных систем (1995 °C), что привело к интенсивному плавлению и образованию ярко выраженных кольцевых структур. ЭДС анализ показал, что стенки «пузырей» состоят из эквимолярного высокоэнтропийного карбида (TaTiNbZr)C, что свидетельствует о кристаллизации высокоэнтропийного карбидного твердого раствора из расплава, образовавшегося в зоне горения.

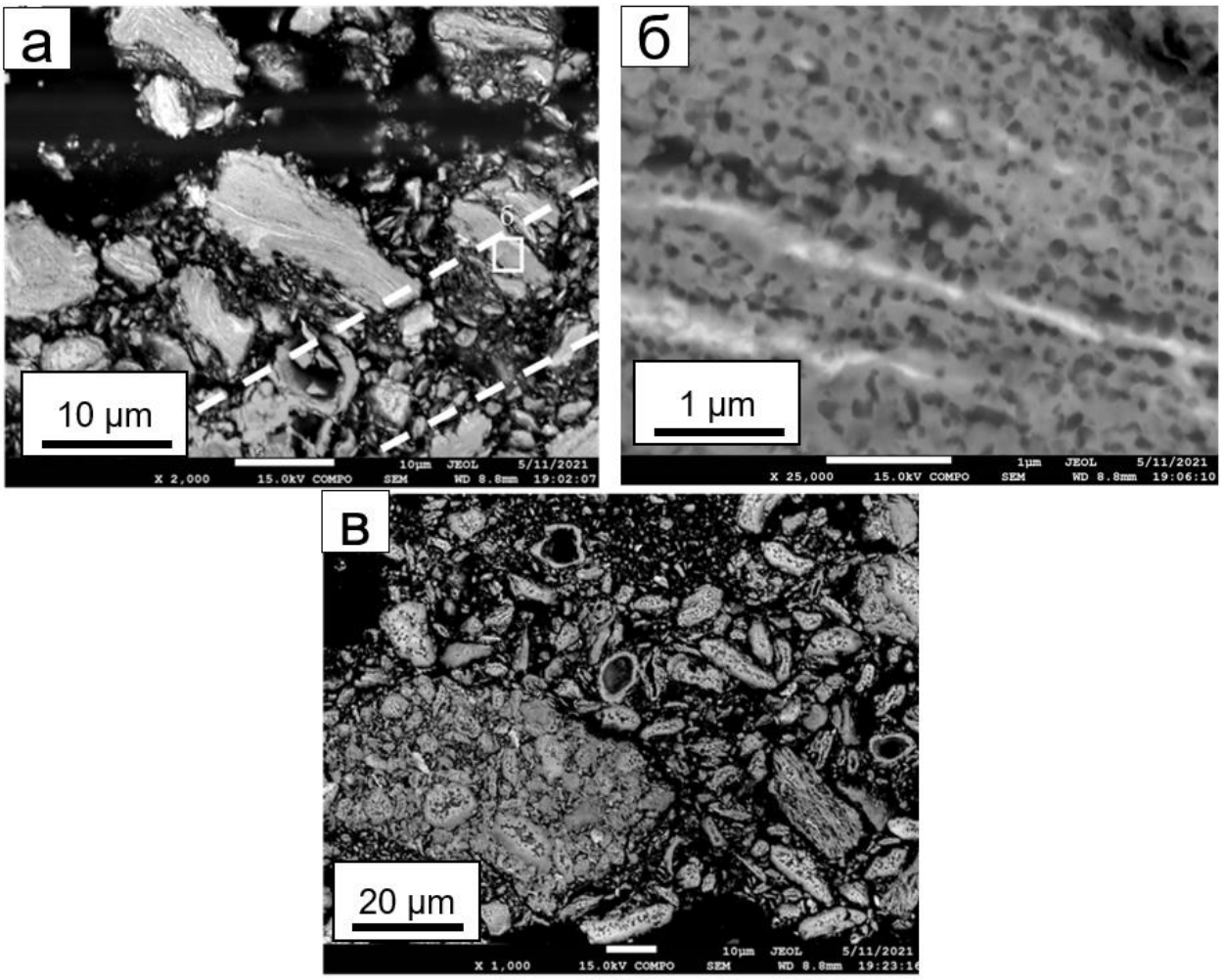


Рисунок 39 – Структура закаленного фронта горения в системе (TaTiNbZr)C: общий вид закаленного фронта (а), зона горения (б), продукт реакции (в)

Для (TaTiNbZr)C возникновение кольцевых структур, по-видимому, связано с интенсивным газовыделением при горении композиционной смеси (Ta/Ti/Nb/Zr)/C за счет выделения адсорбированных газов в виде CO и CO_2. Данные газы формируют пузыри расплава, в которые диффундирует углерод, что приводит к дальнейшей кристаллизации в них высокоэнтропийного карбида. Формирование типичных кольцевых структур может говорить о том, что первоначально образуется карбид титана, а их увеличение свидетельствует о растворении в них остальных металлов либо их карбидов с дальнейшем образованием ВЭК.

В итоге по результатам исследования СВС процесса при получении ВЭ карбидов, Установлены особенности формирования ВЭ карбидов при СВС (TaTiNbZr)C и (TaTiNbZrHf)C. Структура конечного продукта зависит от дисперсности металлических слоев в порошках реакционной смеси.

Субмикронные слои приводят к изменению морфологии порошка и образованию кольцевых структур, а в случае наноразмерных слоев данные структурные особенности не обнаруживаются, а морфология исходного порошка наследуется продуктами СВС.

3.5 Особенности кинетики горения в системе (TaTiNbZrHf)C

Кинетика горения была исследована на примере системы (TaTiNbZrHf)C, ввиду большого потенциала применимости, и повышенного интереса со стороны научного сообщества. На рисунке 40 представлены термограммы горения при различных скоростях нагрева образцов из нанокомпозиционной реакционной смеси (Ta/Ti/Nb/Zr/Hf)/C полученной в главе 3.3. Температура воспламенения T_{ig} при высоких скоростях нагрева составляет 1030 ºC, и понижается с уменьшением скорости нагрева и устанавливается на уровне 760 ºC. Из характера термограмм видно, что этой температуре соответствует фазовый переход, сопровождающийся значительным эндотермическим эффектом. В результате на термограммах появляется изотермический участок. Температуры α-β перехода металлов IV группы, входящих в состав смеси, составляют 882, 865 и 1743 ºC для титана, циркония и гафния соответственно, и они значительно выше, чем наблюдаемые на термограммах. Нужно отметить, что образование сплавов при ВЭМО может приводить к понижению температуры α-β перехода в металлах IV группы.

Как правило, при полиморфном переходе увеличиваются коэффициенты диффузии. В данном случае это приводит к ускорению взаимодействия сплавов с углеродом, и температура α-β перехода становится критической температурой теплового взрыва T_c. В таблице 8 показано, что скорость нагрева образца V_2 при температуре выше критической на 2 порядка превышает среднюю температуру нагрева на начальном участке V_1, что свидетельствует о тепловом взрыве.

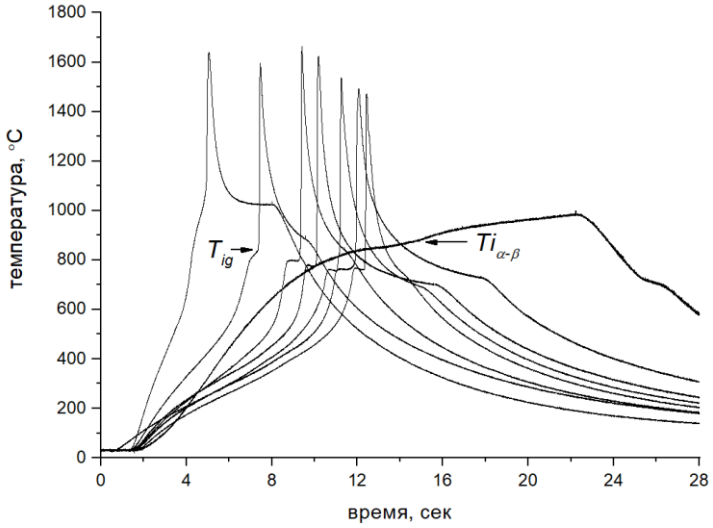


Рисунок 40 - Термограммы при различных скоростях нагрева реакционной смеси (Ta/Ti/Nb/Zr/Hf)/C и образца из титана

Таблица 8 - Скорости нагрева образца на начальной стадии (V_1) и после воспламенения (V_2)

V_1, град/сек	V_2, град/сек	T_{ig}, ºC
45	4250	760
47	5400	760
53	6500	770
68	9400	790
95	8700	830
239	11300	1000

Для исследования кинетики реакции взаимодействия в этой системе исходную смесь разбавляли конечным продуктом – СВС-порошком (TaTiNbZrHf)C. Для оценки энергии активации по уравнению Киссинджера использовались данные зависимости максимальной температуры от скорости нагрева при концентрации разбавления продуктом синтеза – 25 %. Интенсивность реакции в разбавленных смесях существенно уменьшалась, перегрев образца был относительно небольшим, и в используемых относительно тонких образцах (около 1 мм) распределение температуры по сечению незначительно. Учитывая это, была оценена энергия активации реакции по уравнению:

$$\frac{ln\beta}{T_m^2} = K + \frac{E_a}{RT_m} \quad (29)$$

где β – скорость нагрева, E_a – энергия активации, R – газовая постоянная, K – константа, T_m – максимальное значение температуры горения.

Исходя из полученных значений результатов расчётов строились зависимость $ln\beta/(T_m)^2$ от $1/T_m$, затем проводилась линейная аппроксимация данных, и определялась эффективная энергия активации. Результаты оценки энергии активации приведены на рисунке 41. Для реакции разбавленных конечным продуктом активированных смесей (Ta/Ti/Nb/Zr/Hf)/C эффективная энергия активации в интервале температур от 1000 до 1850 K составила E=258 кДж/моль. Эта величина больше значений энергии активации, рассчитанных по экспериментальным данным для безгазового горения систем металл-углерод [254], а также других аналогичных систем [251,253,255–257], в числе которых ZrC (118 кДж/моль), NbC (146 кДж/моль), TiC (148 кДж/моль), TaC (187 кДж/моль). Основной причиной повышения значения энергии активации в системе (TaTiNbZrHf)C является увеличение количества компонентов и отсутствие расплава в зоне горения, которые приводят к кинетическим затруднениям.

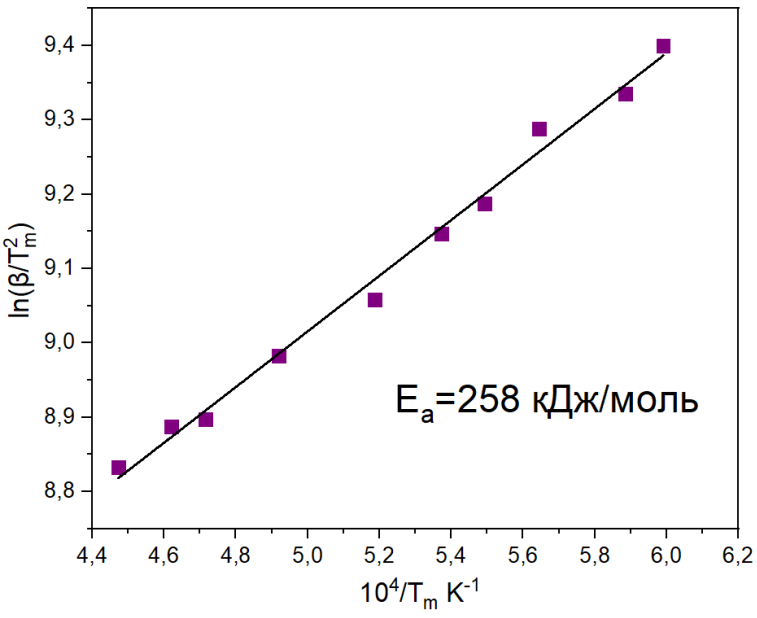


Рисунок 41 - Оценка энергии активации реакции по уравнению Киссинджера в зависимости от разных скоростей нагрева

3.6 Выводы по главе

1. Проведена оценка возможности формирования и стабильности однофазных ВЭ карбидов с помощью численного моделирования при использовании расчетов распределения энергий ячеек методом «AFLOW». Полученные значения EFA для (TaTiNbZr)C, (TaTiNbZrMo)C, (TaTiNbZrW)C и (TaTiNbZrHf)C соответственно составили 102, 76, 65 и 99 эВ/атом$^{-1}$, которые выше минимального значения – 60 эВ/атом$^{-1}$, следовательно выбранные составы имеют наибольшую вероятность формирования однофазных ВЭ карбидов.

2. Исследовано влияние продолжительности ВЭМО при скорости вращения барабанов 694 об/мин на фазовый состав порошковой смеси (Hf+Ta+Ti+Nb+Zr)+C. Показано, что формирование однофазного продукта (TaTiNbZrHf)C происходит после 60 минут. Снижение скорости вращения барабанов до 347 об/мин позволяет получать нанокомпозиционные Hf/Ta/Ti/Nb/Zr/C реакционные частицы и не приводит к формированию продукта.

4. Показано, что горение реакционных смесей (Ta/Ti/Nb/Zr)/C и (Ta/Ti/Nb/Zr/X)/C (где X=Hf, Mo или W) приводит к формированию однофазного продукта с ГЦК структурой кристаллической решетки. Установлены особенности процесса структурообразования горения, выражающиеся в том, что происходит переход от взаимодействия с участием жидкой фазы для (Ta/Ti/Nb/Zr)/C к твердофазному режиму горения для (Ta/Ti/Nb/Zr/Hf)/C, такой переход связан с дисперсностью реакционной среды.

5. Проведен расчёт энергии активации с использованием данных зависимости максимальной температуры горения от скорости нагрева, которая в интервале температур от 1000 до 1850 K составила E = 258 кДж/моль. Повышение значения эффективной энергии активации в сравнении с бинарными карбидами, характеризует протекание реакции с бóльшими кинетическими затруднениями.

ГЛАВА 4. ПОЛУЧЕНИЕ КОМПАКТНЫХ ВЭ КАРБИДОВ

4.1 Искровое плазменное спекание МХС-порошка

Полученные МХС порошки (TaTiNbZrHf)C консолидировались методом ИПС при температурах 1800 °C и 2000 °C. Данные температуры были выбраны на основе анализа результатов оптимизации спекания ВЭ карбидов аналогичных составов [82,258–260]. Основными критериями для оценки оптимальных режимов спекания были выбраны относительная плотность, твердость и наличие оксидных включений. На рисунках 42 и 43 представлены микроструктуры и ЭДС картирование спеченного ВЭ карбида при различных температурах. После ИПС при 1800 °C и 2000 °C была получена керамика с сопоставимой относительной плотностью 94,2 % и 94,8 % соответственно. Микроструктурные исследования и анализ ЭДС полученной керамики выявили некоторые структурные различия между изготовленными материалами. При повышении температуры ИПС образцы отличались в основном укрупнением зерен, для образца полученного при 2000 °C размер зерен составил от 1 до 3 мкм, для 1800 °C 0,2–1 мкм. Также в обоих случаях можно увидеть некоторое количество оксидной фазы $(Zr,Hf)O_2$ (фазы серого цвета на рисунках 42 и 43). Количество металлических элементов в твердом растворе (TaTiNbZrHf)C близко к заданному эквиатомному соотношению. Химический анализ показал, что общее содержание кислорода в керамике до и после спекания практически не изменилось и составило 2,15 и 2,07 масс. % соответственно.

Сравнение данных РФА порошков, спеченных при 1800 °C и 2000 °C (Рисунок 44), показало, что в процессе спекания образуются оксидные фазы (HfO_2 и Zr,Hf,O_x). Это связано с тем, что полученные МХС-порошки, после процесса ВЭМО содержат некоторое количество растворенного кислорода или имеют тонкие оксидные плёнки, находящиеся в аморфном состоянии. В обоих случаях на РФА такие включения обычно не видны. Последующая высокотемпературная обработка МХС порошков в течение 10 минут приводит к рекристаллизации в две фазы: практически бескислородный твердый раствор ГЦК и оксидную фазу. В

данном случае по карте ЭДС видно, что образуется тройная оксидная фаза $(Zr,Hf)O_x$.

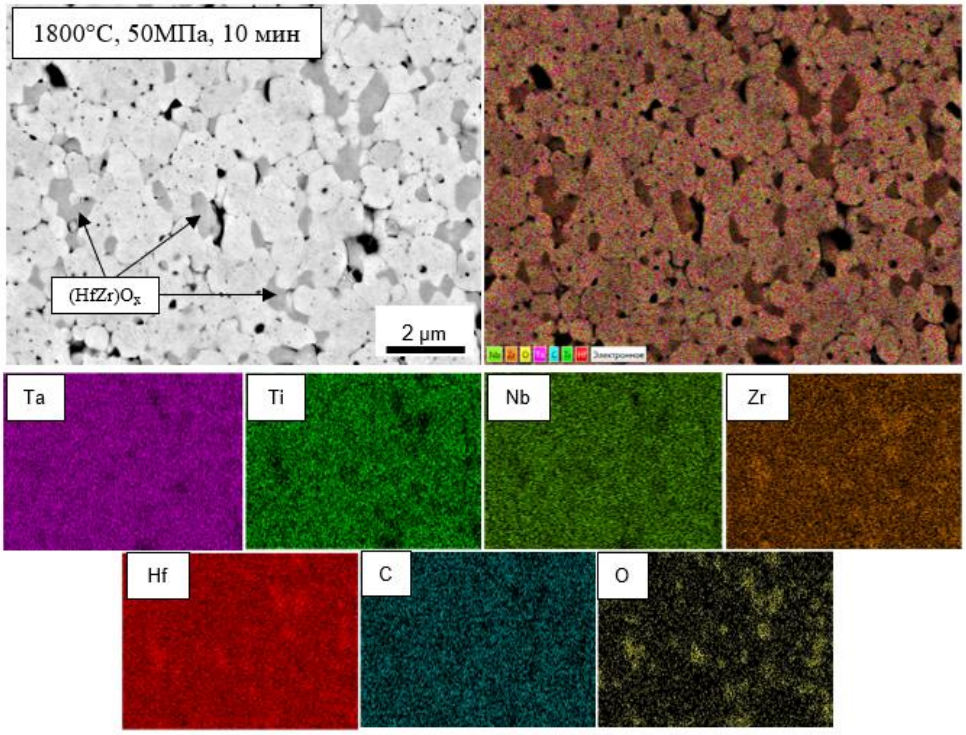


Рисунок 42 – Микроструктуры и ЭДС карты образца ВЭ карбида полученнного из МХС порошка (TaTiNbZrHf)C спеченного при 1800 °C

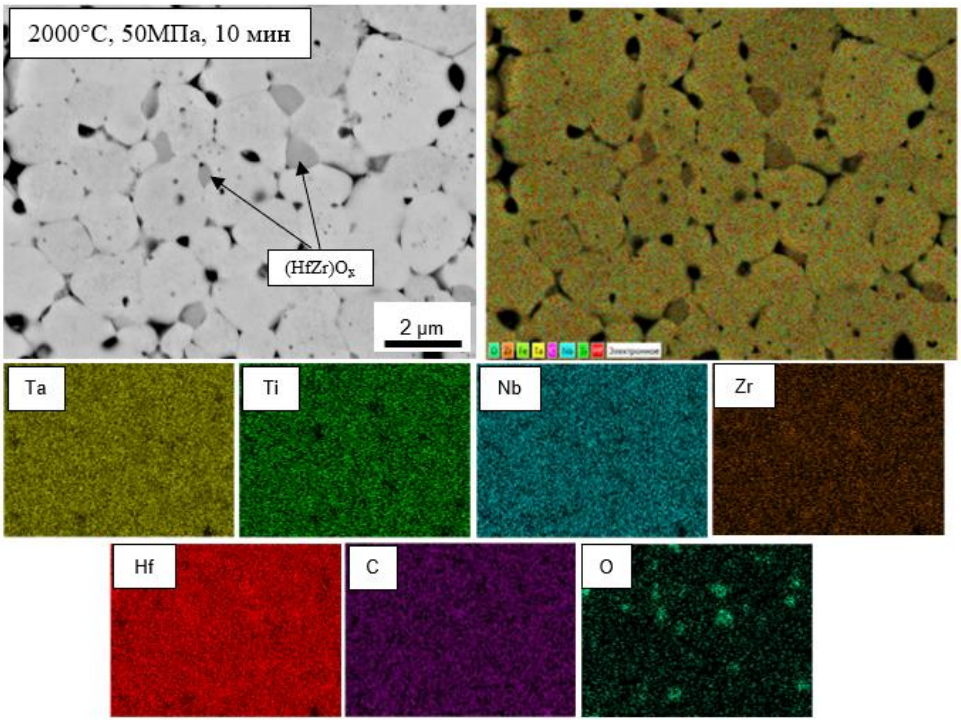


Рисунок 43 – Микроструктуры и ЭДС карты образца ВЭ карбида полученнного из МХС порошка (TaTiNbZrHf)C спеченного при 2000 °C

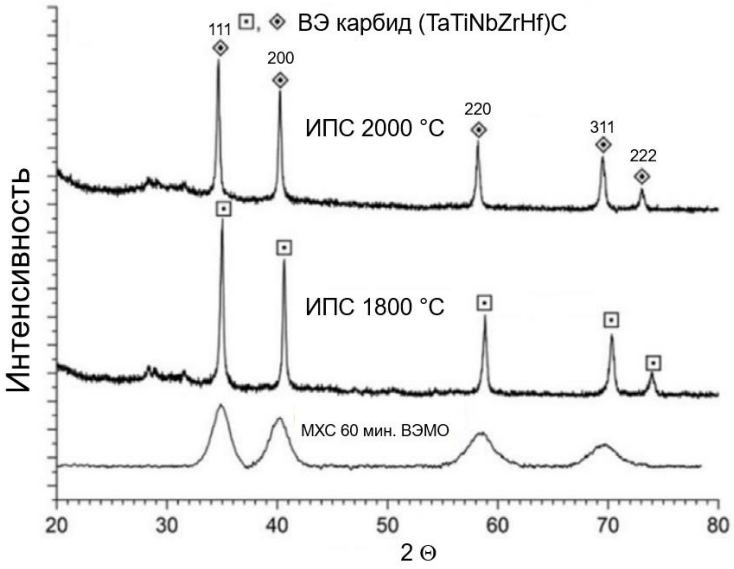
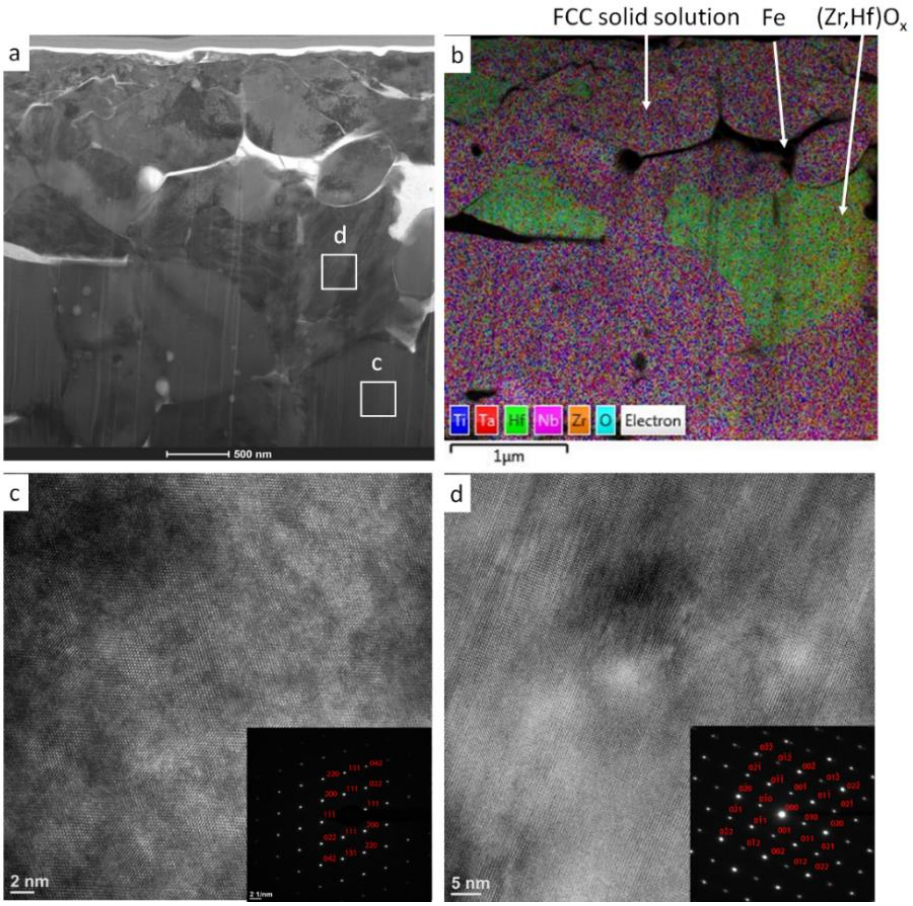


Рисунок 44 – РФА МХС-состава (TaTiNbZrHf)C после ВЭМО и спекания при различных температурах

Твердость спеченных ВЭ карбидов, полученных из МХС-порошков (TaTiNbZrHf)C при 1800 и 2000 °C, соответственно составила 19,4 и 18,6 ГПа. Образцы имеют одинаковую относительную плотность, следовательно, снижение значения твердости для образца спекаемого при более высокой температуре ИПС связано с ростом зерен за счет более интенсивной зернограничной диффузии.

На рисунке 45 представлены изображения ПЭМ, карта распределения элементов и электронограммы образца спеченного при 2000 °C. Статистическая обработка данных позволяет сделать вывод, что основная фаза керамики состоит из субмикронных кристаллитов гомогенного ГКЦ твердого раствора с параметром решетки a=4,554 Å, что хорошо согласовывается с данными РФА. Однако также в основной матрице имеются включения фазы $(Zr,Hf)O_x$. Данная фаза имеет решетку Fm3m (a=5,169 Å), характерную для высокотемпературных модификаций оксидов гафния и циркония. Более полную картину дает ЭДС карта области с оксидными включениями, по данным которых общее содержание кислорода в пересчете в ат. % не превышает 3%.



a) ПЭМ изображения образца (TaTiNbZrHf)C, b) карта ЭДС, c) HRTEM изображение основной фазы карбида, d) включения оксида гафния

Рисунок 45 – Результаты исследования тонкой структуры спеченного образца ВЭ карбида

4.2 Искровое плазменное спекание СВС-порошка

Спекание СВС порошков проводили при 1800 °C, давлении прессования 50 МПа, время выдержки 10 минут, атмосфере – вакуум/аргон.

Анализ рентгеновских спектров (рисунок 46) показал, что все спеченные материалы ВЭ карбидов имеют ГЦК структуру кристаллической решетки. Также РФА показал отсутствие непрореагировавших элементов, как это было после проведения СВС (см. главу 3.4). Также на спектрах отсутствуют пики оксидов циркония или (Zr,Hf)O_x, что говорит об аморфном состоянии данных соединений в спеченных ВЭ карбидах.

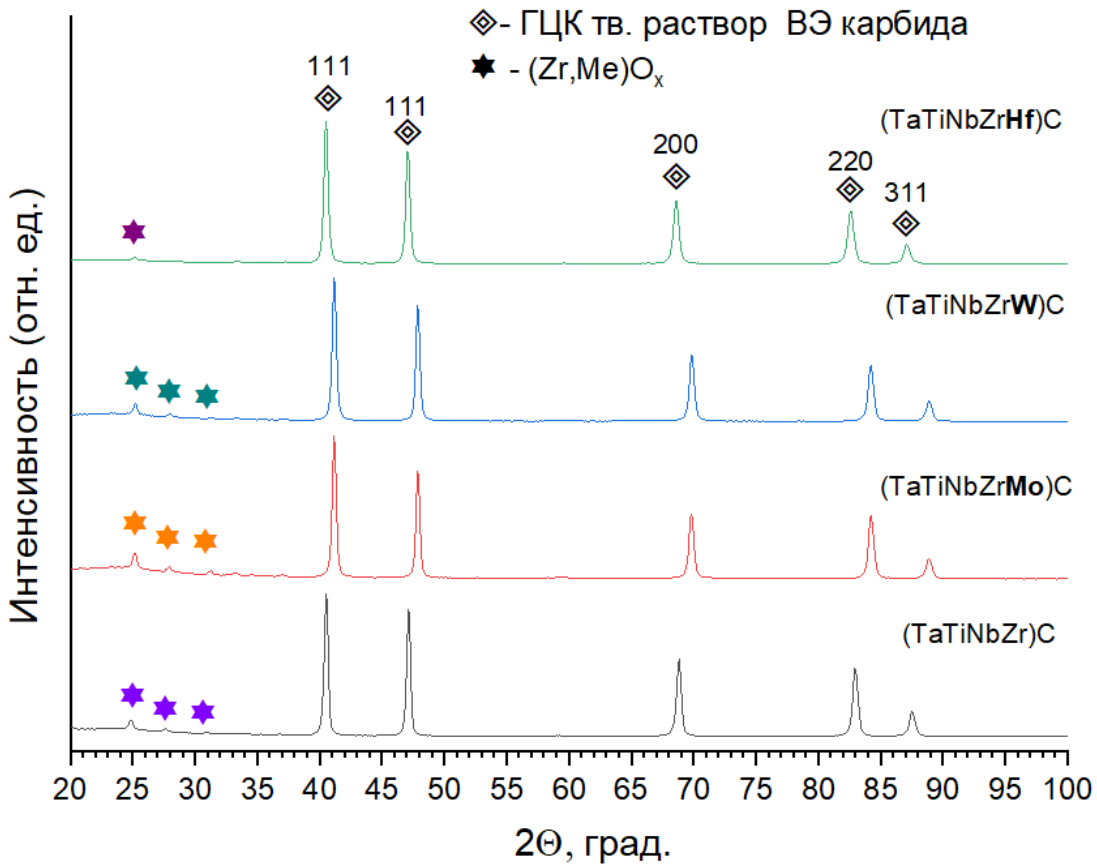
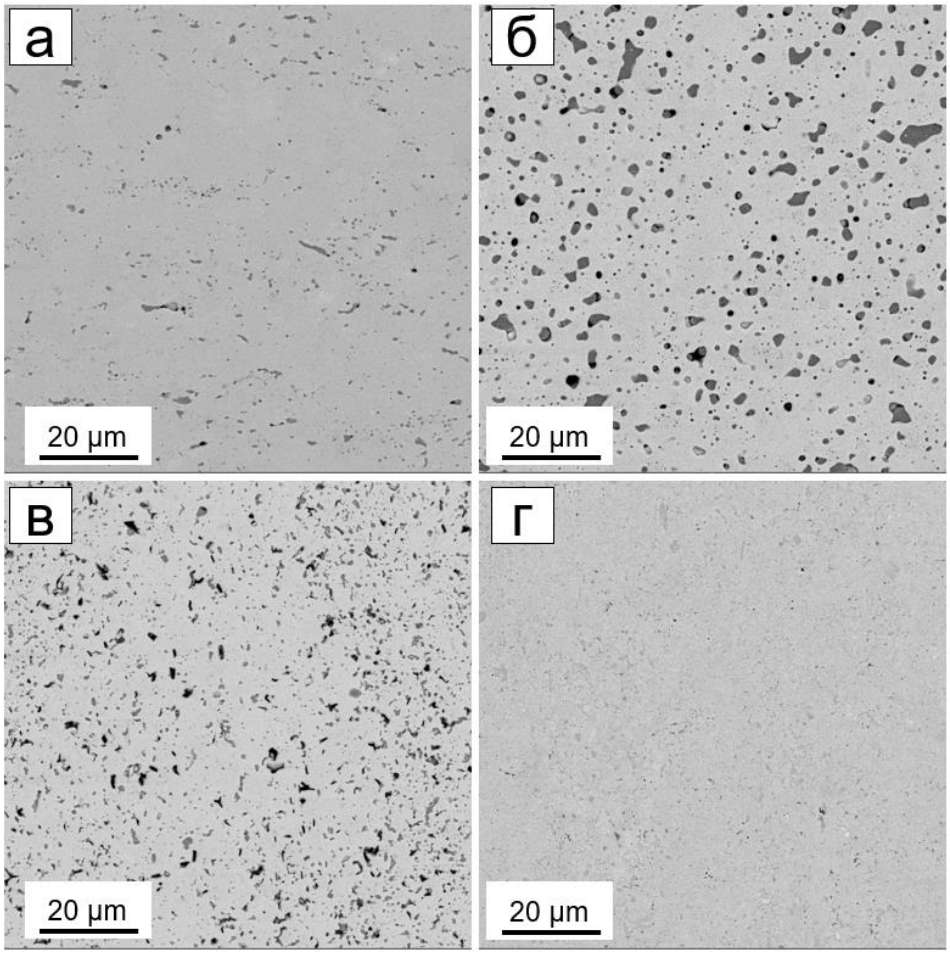


Рисунок 46 – Дифрактограммы (TaTiNbZr)C, (TaTiNbZrMo)C, (TaTiNbZrW)C, (TaTiNbZrHf)C после ИПС при 1800 °C

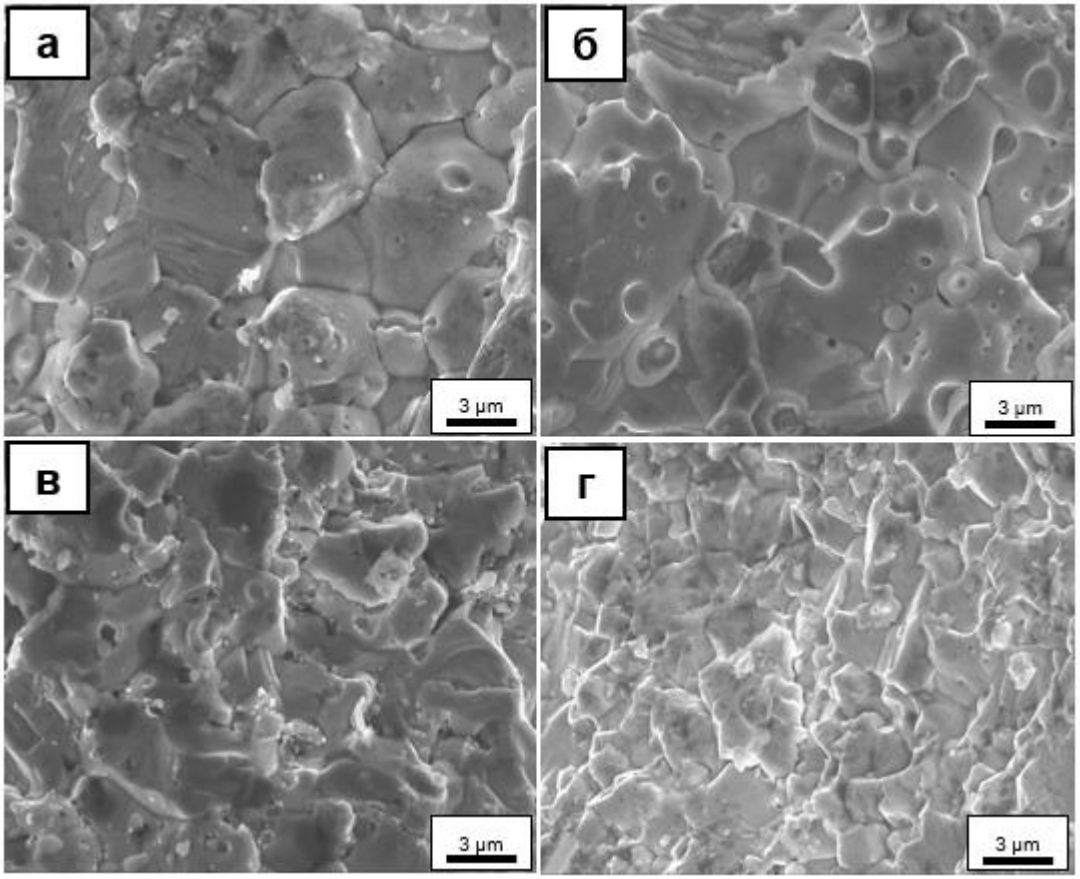
По результатам гидростатического взвешиваний и гелиевой пикнометрии остаточная пористость в спеченных материалах не превышает 5 %. На рисунке 47 представлены микроструктуры составов консолидированных ВЭ карбидов. Видно, что микроструктуру материала можно чётко разделить на три составляющие: I) карбидная матрица светло-серого цвета; II) оксидные включения тёмно-серого цвета; III) поры чёрного цвета. Керамики (TaTiNbZr)C и (TaTiNbZrHf)C содержат включения субмикронного размера, в свою очередь ВЭ карбиды с добавками вольфрама и молибдена в некоторых областях материала имеют относительно крупные единичные продолговатые включения размером до 10 мкм.



(а) (TaTiNbZr)C, (б) (TaTiNbZrMo)C, (в) (TaTiNbZrW)C, (г) (TaTiNbZrHf)C

Рисунок 47 - Микроструктуры полученные при низком контрасте

На рисунке 48 представлены микроструктуры изломов, анализ которых позволил объективно оценить размер зерен. Полученные высокоэнтропийные керамические материалы характеризуются выпукло-вогнутой формой межзеренных контактов. Средний размер зерен для керамики составов (TaTiNbZr)C, (TaTiNbZrMo)C и (TaTiNbZrW)C составил около 5 мкм, керамика (TaTiNbZrHf)C имеет средний размер частиц около 2 мкм.



(а) (TaTiNbZr)C, (б) (TaTiNbZrMo)C, (в) (TaTiNbZrW)C, (г) (TaTiNbZrHf)C
Рисунок 48 - Микроструктуры изломов ВЭ карбидов

Результаты ЭДС картирования представлены на рисунках с 49 по 52. Исходя из результатов СЭМ и ЭДС можно сказать, что спеченные образцы керамики характеризуются равномерным распределением всех составляющих элементов. Все рассматриваемые составы состоят из матрицы ВЭ карбида, в которой распределены включения оксидных соединений ZrO_2 для карбидов без гафния и $ZrHfO_x$ для карбида с гафнием, что подтверждается картой ЭДС и РФА.

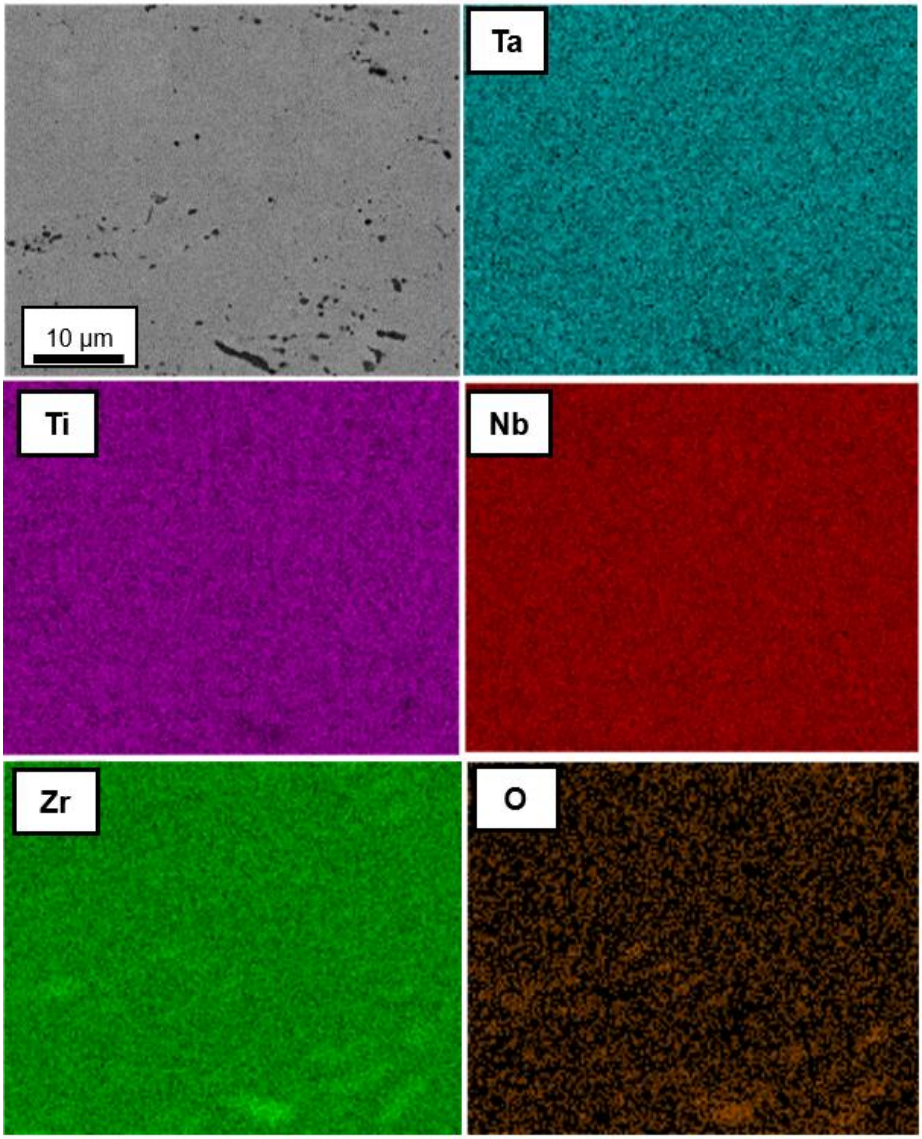


Рисунок 49 – Микроструктура и ЭДС карты спеченного карбида состава (TaTiNbZr)C

Из карт элементного анализа (TaTiNbZrMo)C (рисунок 52) отчетливо видно явное увеличение как количества, так и интенсивности мелкодисперсных включений ZrO_2 по сравнению с (TaTiNbZr)C. По ЭДС состав (TaTiNbZrMo)C содержит 5,3 – 7,7 ат. % кислорода, состав без добавления Mo от 3,3 до 4.9 ат.%.

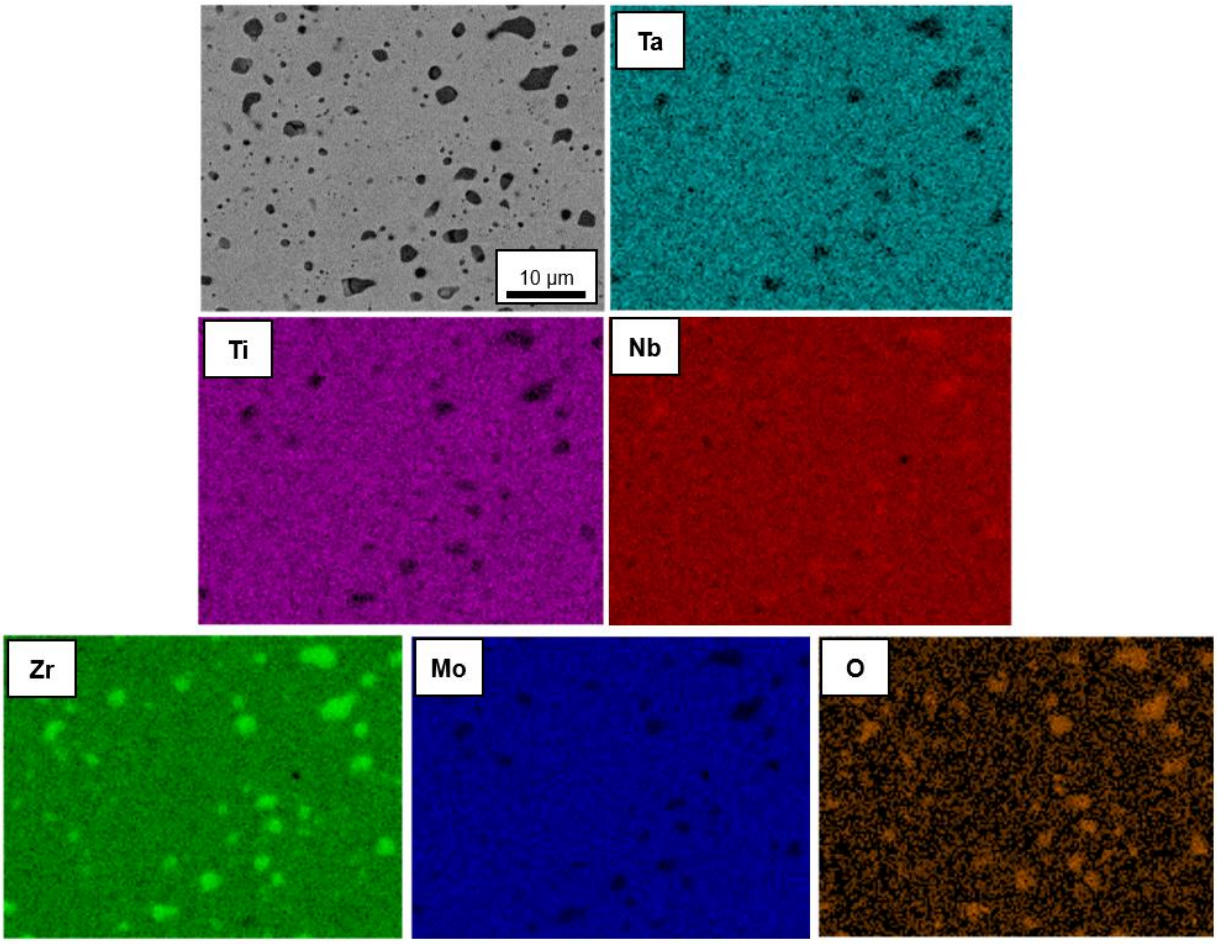


Рисунок 50- Микроструктура и ЭДС карты спеченного карбида состава (TaTiNbZrMo)C

Введение W приводит к менее значительному росту интенсивности яркости циркония и кислорода, которые подтверждают наличие включений ZrO_2. Содержание кислорода осталось на уровне четырёхкомпонентного карбида от 3,5 до 5.1 ат.%.

Значительными отличиями в микроструктуре характеризуется спеченный состав (TaTiNbZrHf)C, представленный на рисунке 52. Включения оксида циркония отсутствуют на картах элементного анализа. Вероятно, система с наличием Hf способствует более равномерному растворению кислорода. Известно, что у данного элемента, как и у циркония большое сродство к кислороду, позволившее дополнительно распределить оксидные включения в виде $(Zr,Hf)O_x$ в объёме карбида. Также вероятно введение Hf позволило больше гомогенизировать структуру материала в сравнении с Mo и W. Количественное содержание

кислорода для состава с Hf составляет от 3,7 до 4.8 ат.% осталось на уровне (TaTiNbZr)C и (TaTiNbZrW)C, но видимые включения полностью отсутствуют.

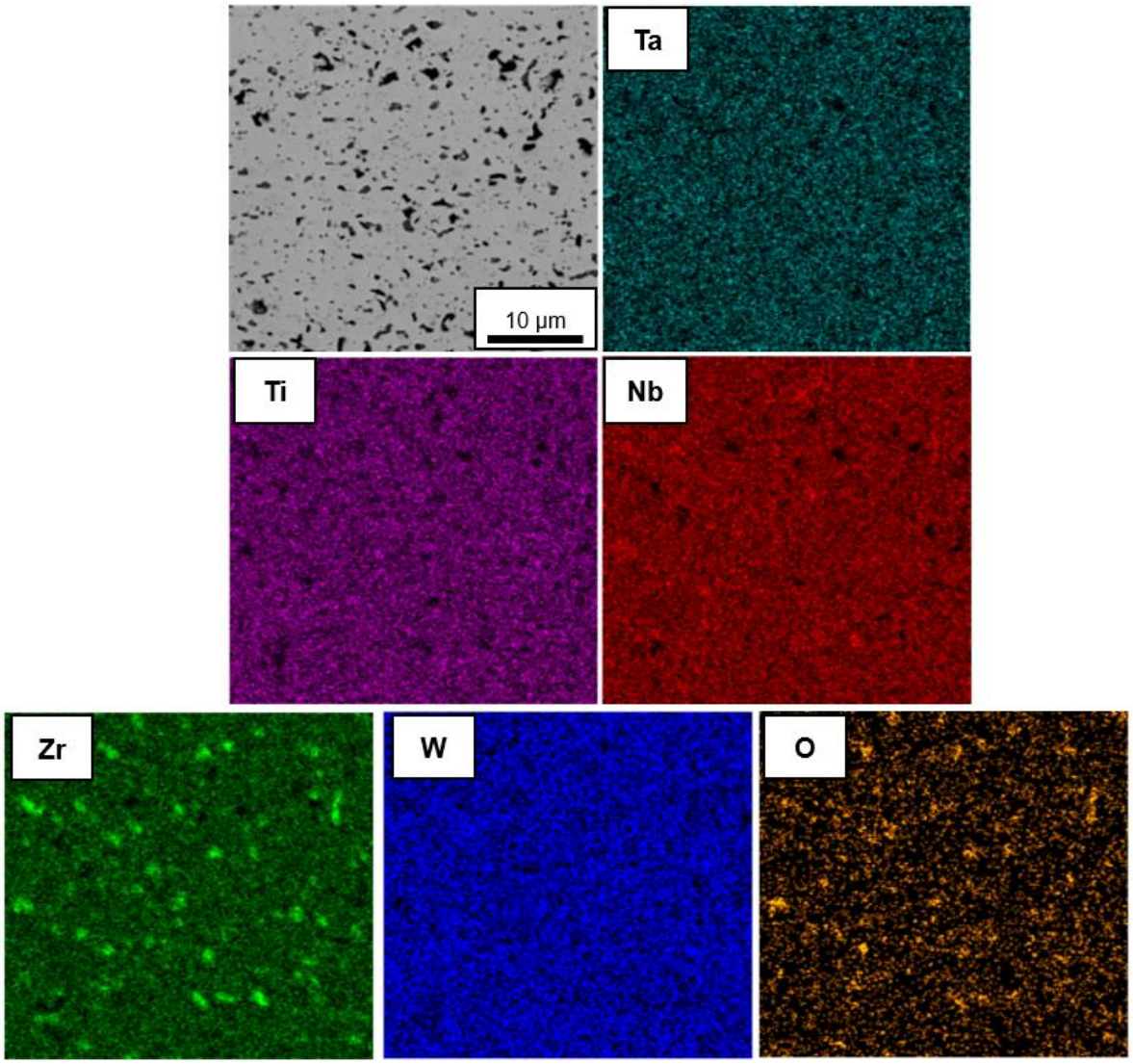


Рисунок 51 – Микроструктура и ЭДС карты спеченного карбида состава (TaTiNbZrW)C

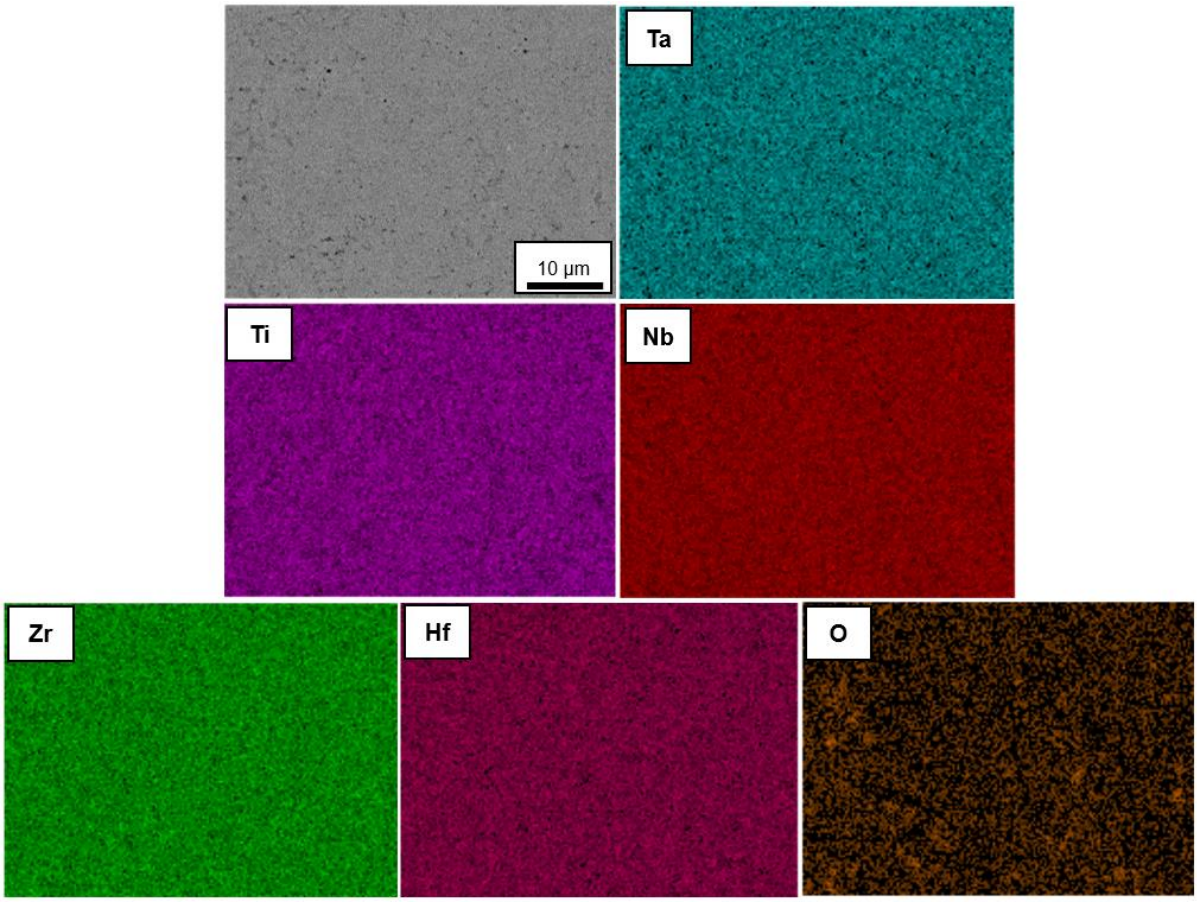


Рисунок 52 – Микроструктура и ЭДС карты спеченного карбида состава (TaTiNbZrHf)C

В таблице 9 представлены сравнительные результаты рассчитанных параметров решеток для СВС-порошка и полученных после ИПС керамических материалов. Также для СВС-порошка методом гелиевой пикнометрии измерена плотность всех составов, для спеченных образцов плотность измерена методом гидростатического взвешивания. Твердость измерена при нагрузке 98 N (HV_{10}).

Таблица 9 – Характеристики плотности, параметров решетки и твердости спеченных ВЭ карбидов

Состав	Спеченный образец			
	Плотность, г/см^3	Параметр решетки, Å	Средний размер зерна, мкм	HV_{10}, ГПа
(TaTiNbZr)C	7,95	4,4829	5 ± 0,5	19,9
(TaTiNbZrMo)C	8,18	4,4401	6 ± 1	17,8
(TaTiNbZrW)C	8,61	4,4191	5 ± 0,7	19,1
(TaTiNbZrHf)C	8,21	4,4902	1,5 ± 0,5	22,1

Параметры решетки полученных ВЭ карбидов и значения твердости при нагрузке 98 N согласуются с материалами полученными методами карботермического восстановления и спеканием смесей бинарных карбидов [196,260,261], более детальное сравнение представлено в главе 5.2.

4.3 Выводы по главе

1. Установлена оптимальная температура спекания МХС порошка, позволяющая получать ВЭ карбид с относительной плотностью более 95 %, которая составила 1800 С. ИПС при данной температуре позволяет сохранять мелкозернистую структуру керамики.

2. Искровое плазменное спекание СВС-порошков (TaTiNbZr)C и (TaTiNbZrX)C (X=Hf, Mo или W) в оптимальном режиме при 1800 °C позволяет получать керамики с относительной плотностью более 95 %. Средний размер зерен для керамики составов (TaTiNbZr)C, (TaTiNbZrMo)C и (TaTiNbZrW)C составил от 3 до 5 мкм, керамика (TaTiNbZrHf)C имеет размер зерен около 2 мкм. Все составы демонстрируют высокую твердость, значения которой лежат в диапазоне от 18 до 22 ГПа.

3. Установлено, что СВС-ИПС образцы имеют твердость на 20 % выше, чем у МХС образцов, поскольку МХС-ИПС образец имеет микронные оксидные включения и примесь железа более 3 ат. %, снижающие твердость.

ГЛАВА 5. СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ВЭ КАРБИДОВ

5.1 Результаты моделирования механических свойств

Принцип выбора систем, основанный на предварительном расчёте фактора энтропийной стабилизации, позволяет подобрать оптимальные составы, имеющие наибольшую фазовую стабильность. В перспективе использование данного метода позволит прецизионно подбирать не только конкретные компоненты и их количество в системе, но и концентрацию каждого из них. Опираясь на рассчитанные EFA составов (TaTiNbZr)C, (TaTiNbZrMo)C, (TaTiNbZrW)C, (TaTiNbZrHf)C как наиболее перспективных, также были проведены расчёты из первых принципов некоторых механических характеристик в рамках теории функционала плотности.

В результате теоретического моделирования оценивались результаты вычислений из первых принципов, выполненные при помощи двух различных методик: метод разложения разупорядоченных структур на упорядоченные структурные составляющие (AFLOW), на котором основан метод вычисления EFA, и метода специальных квазислучайных структур (SQS). Уникальность метода AFLOW состоит в том, что он позволяет в явном виде определить равновесные позиции атомов с учетом всех сил, действующих на атомы с учетом периодичности структуры, и в явном виде учесть эффекты локальных искажений.

Исходя из сравнения параметров решеток (рисунок 53) можно сделать вывод о том, что результаты моделирования в рамках методики «AFLOW» (latpar_aflow) лучше согласуются с экспериментальными значениями, чем альтернативные методы генерирования ячеек ВЭ карбидов - EOS и SQS (latpar_eos и latpar_sqs).

В Таблица 10 представлены предсказанные значения параметров решетки, твердости, трещиностойкости и модуля Юнга следующих составов: (TaTiNbZr)C, (TaTiNbZrMo)C, (TaTiNbZrW)C, (TaTiNbZrHf)C. В рамках оценки работоспособности выбранной модели и реализации алгоритма обусловлены следующие пороговые значения средних ошибок тестирования: Hv ± 5 ГПа, K_1C

± 1 МПа·м$^{1/2}$, E ± 100ГПа. Стоит отметить, что модель обучения на данном этапе не совершенна и полученные значения могут отличаться от действительности. Данный метод замечателен тем, что позволяет еще на этапе моделирования оценить резонность синтеза и проведения эксперимента по определению фактических механических свойств, что позволяет сократить сырьевые издержки и трудозатраты.

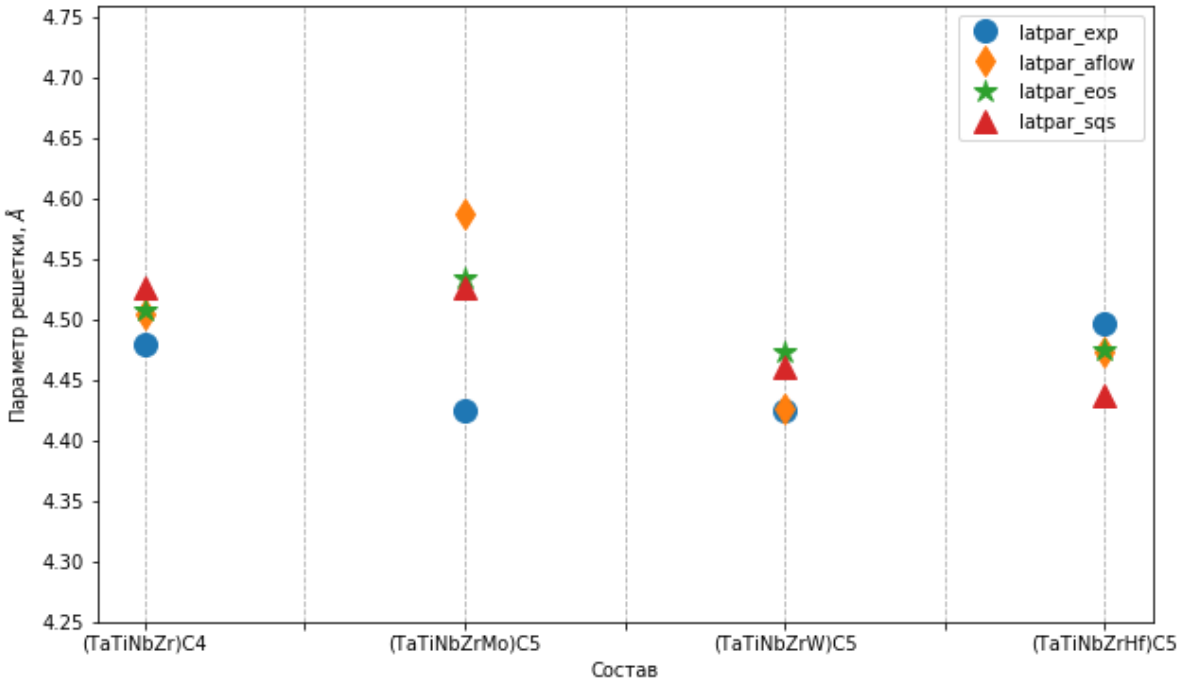


Рисунок 53 - Сравнение смоделированных и экспериментально определенных параметров решеток ВЭ карбидов

Таблица 10 - Рассчитанные значения различных характеристик для ВЭ карбидов, по сгенерированным суперъячейкам методикой AFLOW

Состав	Характеристика			
	Параметр решетки a, Å	Твердость Hv, ГПа	Модуль Юнга E, ГПа	Трещиностойкость K_1C, МПа·м$^{1/2}$
(TaTiNbZr)C	4,505	23	479	4,433
(TaTiNbZrMo)C	4,587	22	483	4,556
(TaTiNbZrW)C	4,427	23	495	4,704
(TaTiNbZrHf)C	4,473	23	472	4,217

5.2 Изучение механических свойств

В таблице 11 показаны экспериментальные результаты измерения параметров решетки, твердости, трещиностойкости и модуля упругости.

Сравнивая полученные экспериментальные данные в данной работе с литературными по твёрдости, модулю Юнга и коэффициенту трещиностойкости исследуемых составов ВЭ карбидов, можно отметить, что в большинстве случаев они близки или вовсе совпадают. Стоит отметить, что (TaTiNbZrMo)C отличается несколько меньшим модулем Юнга относительно литературного аналога [262]. Для состава (TaTiNbZrW)C литературные данные отсутствуют.

Согласно анализу научно-технической литературы, наиболее распространённым и надёжным технологическим решением при изготовлении компактных образцов ВЭ карбидов выступает реакционное спекание чистых порошков бинарных карбидов до состояния однофазного твердого раствора. Поскольку настоящие результаты механических свойств, определенных методом индентирования (таблица 12), адекватны литературным данным, то с определённой степенью уверенности можно считать, что СВС технология ВЭ карбидов также позволяет добиваться сопоставимых результатов.

Исходя из сравнения параметров решеток можно сделать вывод о том, что результаты расчета в рамках методики «AFLOW» (latpar_aflow) лучше согласуются с экспериментальными значениями, чем альтернативные методы расчета (latpar_eos, latpar_sqs). Сравнение теоретических (k1c_aflow) и экспериментальных (k1c_exp) значений трещиностойкости демонстрирует рассогласование в пределах 1 МПа·м$^{1/2}$ при сохранении общего тренда. Значения микротвердости не согласованы для состава с W в пределах 3 ГПа. Рассчитанные значения модуля Юнга (E_aflow) завышены по сравнению с экспериментальными (E_exp) при сохранении разрыва 100 ГПа для всех составов, кроме состава с Mo.

Таблица 11 - Экспериментальные значения и литературные данные различных характеристик для ВЭ карбидов

Состав	Характеристика			
	Параметр решетки a, Å	Твердость, ГПа (нагрузка)	Модуль Юнга E, ГПа	Трещиностойкость K_1C, МПа·м$^{1/2}$
(TaTiNbZr)C СВС-ИПС	4,483	19,9 (98 Н)	379±5	5,4
(TaTiNbZr)C [229]	4,489	18,9 (12 мН)	339,5±10	-
(TaTiNbZrMo)C СВС-ИПС	4,440	17,8 (98 Н)	314±5	4,8
(TaTiNbZrMo)C [262]	4,455	26,6 (9,8 Н)	409±6	2,69
(TaTiNbZrW)C СВС-ИПС	4,419	19,1 (98 Н)	391±5	5,8
(TaTiNbZrHf)C СВС-ИПС	4,490	22,1 (98 Н)	406±5	4,8
(TaTiNbZrHf)C [263]	4,445	18,9 (9,8 Н)	517±10	3,0
(TaTiNbZrHf)C [204]	4,511	24,4 (9,8 Н)	450±5	3,5

В таблице 12 представлены сведения о результатах исследования механических свойств ВЭ карбидов, полученных в данной работе. Испытания проводили при комнатной температуре по схемам трёхточечного изгиба и одноосного сжатия. Прочностные испытания проводились с учетом жесткости оснастки испытательной машины для получения наиболее достоверных значений.

Таблица 12 – Относительная плотность, прочность и значения модулей упругости ВЭ карбидов, полученных при 1800 С.

Состав	Относительная плотность, %	Трехточечный изгиб		Одноосное сжатие	
		$\sigma_в$, МПа	*E*, ГПа	$\sigma_в$, МПа	*E*, ГПа
(TaTiNbZr)C	96,8	249	356	2316	313
(TaTiNbZrMo)C	96,2	296	396	2452	368
(TaTiNbZrW)C	98,9	251	342	2381	328
(TaTiNbZrHf)C	97,7	262	362	2880	388

Согласно работе [195], состав (TaTiNbZrHf)C имеет значения $\sigma_в^{изг}$ в диапазоне 310 – 400 МПа при размере зерен от 16 до 0,6 мкм. В данной работе прочность на

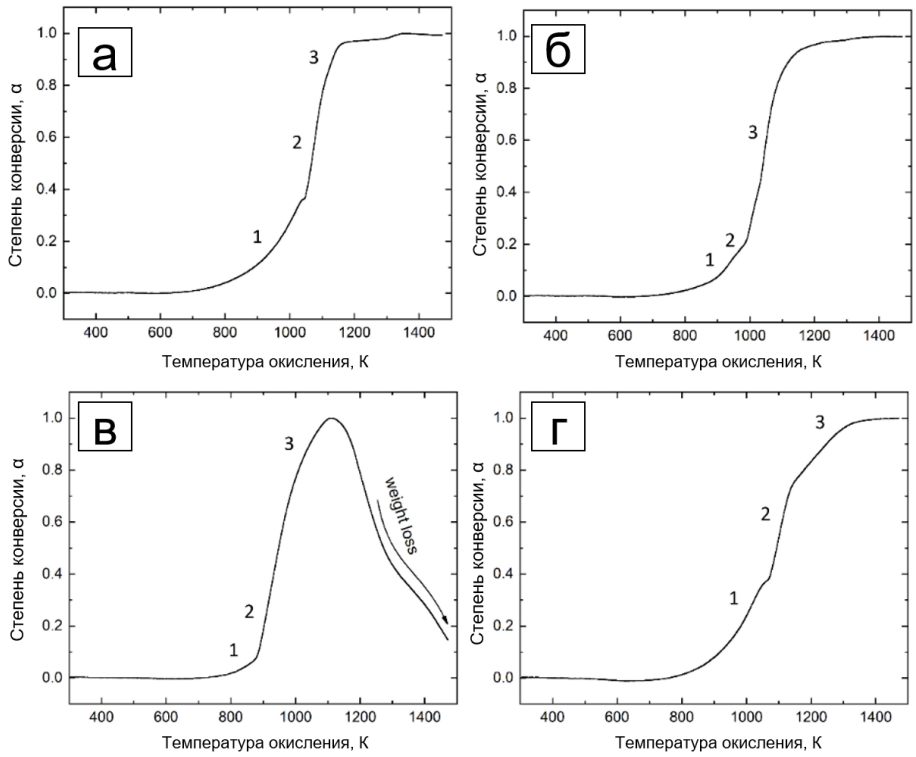
изгиб составляет 260 ГПа размере зерна около 2 мкм. Вероятно, снижение обусловлено качеством поверхности образцов, формирующейся при пробоподготовке. Известно, что при изгибе материал испытывает растягивающую компоненту, которая активно способствует раскрытию трещин. В свою очередь, все образцы ВЭ карбидов в условиях одноосного сжатия показали довольно высокую прочность, значения которых лежит в диапазоне от 2316 до 2880 МПа. Модули Юнга, определенные как по схеме трёхточечного изгиба, так и одноосного сжатия сопоставимы и достаточно близки к таковому значению, оцененному методом индентирования.

Сравнение данных по механической прочности полученные методом первопринципного моделирования с экспериментальными данными позволяет сделать вывод о перспективности применения данного метода для прогнозирования прочностных характеристик. Экспериментальные значения механических свойств находятся в согласовании с предсказанными данными. Различие в числовых значения до 100 МПа для модуля упругости объясняется тем, что моделирование системы происходит в «идеальных» условиях, при 0 К без учета дефектов и включений, которые добавляют существенный вклад в конечные свойства компактного материала.

5.3 Особенности статического высокотемпературного окисления

Стойкость материала к окислению является важным показателем при оценке ее функциональности для различных высокотемпературных применений. Однако условия окисления, такие как температура, продолжительность взаимодействия с агрессивной средой и другие, могут значительно варьироваться. Таким образом, крайне важно понимать общие законы окисления. Анализ термогравиметрических (ТГ) кривых окисления позволяет изучить кинетику окисления материала и определить механизмы окисления ВЭ карбидов. Чтобы исследовать эволюцию процесса окисления ВЭ карбидов, было проведено неизотермическое окисление компактных образцов с использованием синхронного термического анализа (СТА)

в потоке воздуха. Полученные термогравиметрические кривые (рисунок 54) могут быть пересчитаны и представлены в координатах T-α, где T - температура в K, а α - степень превращения (окисления).

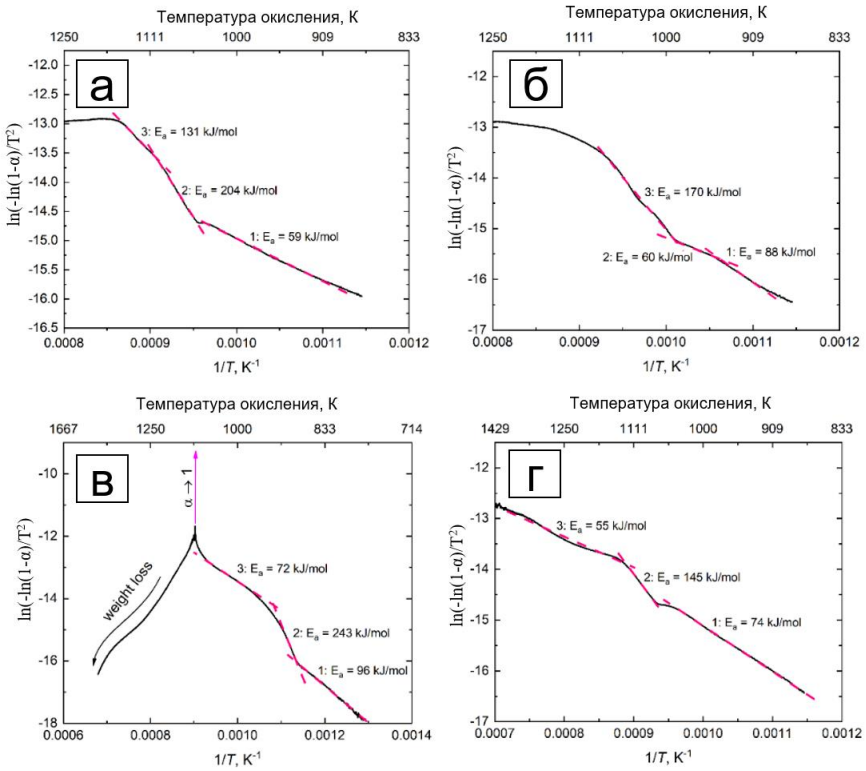


а – (TaTiNbZr)C; б – (TaTiNbZrMo)C; в – (TaTiNbZrW)C; г – (TaTiNbZrHf)C

Рисунок 54 - Степень конверсии (окисления) α при неизотермическом окислении

На рисунке 54 показано, что на кривых ТГ всех образцов можно выделить три участка окисления с различными наклонами касательной к кривой, т.е. с различными скоростями изменения массы, обозначенными как 1, 2 и 3. Каждый такой переход (1 → 2 → 3) указывает на изменение характера прохождения основной реакции, который ограничивает скорость окисления. Ранее было показано, что, представляя степень превращения α = f(T) в конкретных координатах, можно получить прямую линию, угол наклона касательной которой определяет кажущуюся энергию активации окисления на этой стадии. Известно, существует 13 основных законов твердофазных реакций. Используя методы выпрямления, было обнаружено, что химические реакции первого порядка наиболее точно описывают процессы окисления материалов HEC в этом исследовании. Результаты выпрямления кривых T-α в координатах $\ln\left[-\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2}\right]$ от

1/*T* показаны на рисунке 55. Коэффициент детерминации модели R^2 для линейной обработки для каждого участка составил от 0,993 до 0,999.



а – (TaTiNbZr)C; б – (TaTiNbZrMo)C; в – (TaTiNbZrW)C; г – (TaTiNbZrHf)C
Рисунок 55 – Результат спрямления кривых степени конверсии в координатах $\ln(-\ln(1-\alpha)/T^2)$ от 1/T

На рисунке 55 угол наклона касательной к кривой степени конверсии определяет значение кажущейся энергии активации окисления (E_a) в определенном температурном диапазоне. Результаты расчетов кажущейся энергии активации для образцов ВЭ карбидов с различной скоростью окисления представлены в таблице 13. Разумно предположить, что каждая область с различным наклоном касательной соответствует конкретной химической реакции окисления на границе раздела карбид-воздух. Конечные и начальные температуры двух последующих областей в расчетах были выбраны таким образом, чтобы они не перекрывались, поскольку вполне вероятно, что в таких температурных областях происходит несколько одновременных процессов окисления.

Данные, представленные в таблице 13, указывают на то, что начальная стадия окисления во всех случаях характеризуется относительно низкой энергией активации от 60 до 95 кДж/моль. Такое низкое значение E_a образования оксида

приводит к быстрому первоначальному окислению приповерхностных слоев материала и значительно ограничивает последующую диффузию кислорода во внутренние слои. Стоит отметить, что начальная температура этой стадии колеблется от 610 до 620 °C для (TaTiNbZr)C, (TaTiNbZrMo)C и (TaTiNbZrHf)C, в то время как для состава (TaTiNbZrW)C окисление начинается при 535 °C, на 85 градусов раньше.

Таблица 13 - Результаты расчета кажущейся энергии активации (E_a)окисления ВЭ карбидов

(TaTiNbZr)C		(TaTiNbZrMo)C		(TaTiNbZrW)C		(TaTiNbZrHf)C	
T, °C	E_a, kJ/mol	*T*, °C	E_a, kJ/mol	*T*, °C	E_a, kJ/mol	*T*, °C	E_a, kJ/mol
610 – 760	59	620 – 670	90	535 – 600	96	610 – 770	74
780 – 820	204	680 – 710	60	610 – 645	243	800 – 860	145
840 – 880	131	720 – 790	170	720 – 780	72	880 – 1090	55

В случае составов (TaTiNbZr)C, (TaTiNbZrW)C и (TaTiNbZrHf)C вторая стадия окисления характеризуется уже более высокой энергией активации образования оксида, варьирующейся от 150 до 250 кДж/моль, что говорит о снижении скорости образования оксида и потенциально об увеличении диффузии внутреннего кислорода вглубь материала. В свою очередь, значение E_a в 60 кДж/моль для образца (TaTiNbZrMo)C является самым низким среди всех стадий окисления этого материала, что позволяет формировать более толстые оксидные слои. На этой стадии можно наблюдать заметную разницу в поведении материала, помимо различий в значениях энергии активации. Начальная температура второй стадии окисления для (TaTiNbZr)C составляет 780 °C, но добавление Mo в качестве пятого элемента приводит к снижению этого значения на 100 °C до значения 680 °C. Еще более значительное падение начальной температуры этой стадии окисления на 170 °C наблюдалось для W-содержащего карбида. Для (TaTiNbZrHf)C начальная температура второй стадии окисления увеличилась на 20 °C по сравнению с (TaTiNbZr)C, до значения 800°C.

Третья стадия окисления для (TaTiNbZr)C и (TaTiNbZrMo)C характеризуется также довольно высокой энергией активации от 130 до 170 кДж/моль, в то время как для (TaTiNbZrW)C и (TaTiNbZrHf)C E_a достигает значений от 55 до 75 кДж/моль. В этом случае следует ожидать, что более низкая энергия активации окисления будет способствовать образованию более плотных, но более тонких оксидных слоев из-за уменьшения диффузии атомов кислорода во внутренние слои материала, поскольку более высокая E_a относится к более глубокой диффузии кислорода и образованию более рыхлой оксидной структуры.

Следует также отметить, что на данной стадии окисления только введение Hf в (TaTiNbZr)C в качестве пятого элемента способствует увеличению как начальной температуры окисления на 40 °C (с 840 °C для (TaTiNbZr)C до 880 °C для (TaTiNbZrHf)C, так и интервала температур окисления на 170 °C (40 °C для (TaTiNbZr)C и 210 °C для (TaTiNbZrHf)C). Пятые элементы Mo и W демонстрируют худшие результаты по стойкости к окислению по сравнению с (TaTiNbZr)C

Основываясь на представленных результатах, можно сделать вывод, что во время неизотермического окисления на поверхности карбида (TaTiNbZrHf)C образует высокоплотный слой с более высокой стойкостью к окислению по сравнению с другими ВЭ карбидами. Чтобы исследовать структурную эволюцию при окислении, был проведен качественный рентгеноструктурный анализ образцов (TaTiNbZrHf)C, нагретых на воздухе при различных характерных температурах (рисунок 56). Данные температуры были выбраны на основе результатов синхронного термического анализа в определенных точках перегиба - экзотермических пиков. Для завершения реакций окисления при каждой характерной температуре образцы выдерживали в течение 60 мин, а затем быстро охлаждали до комнатной температуры

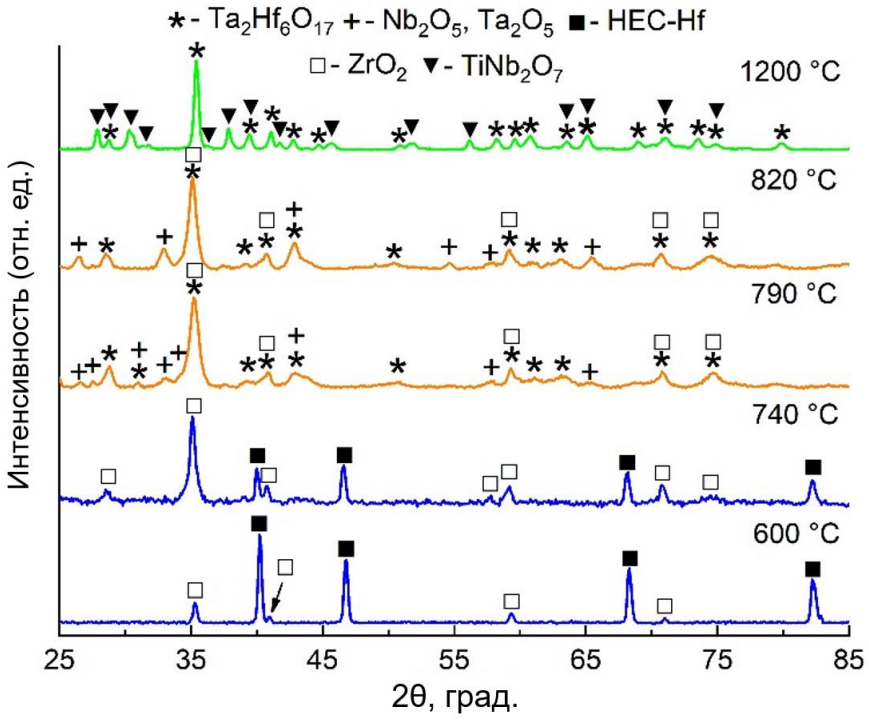


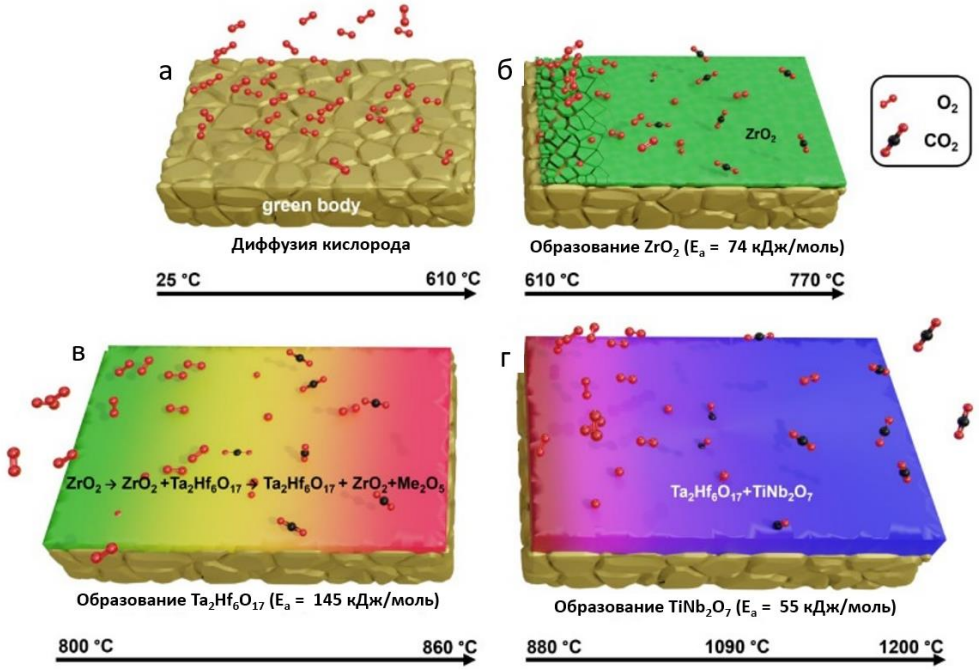
Рисунок 56 - РФА (TaTiNbZrHf)C окисленного при различных температурах

При 600 °C наблюдается образование ZrO_2 с гранецентрированной кубической структурой, при повышении температуры до 740 °C интенсивность соответствующих рентгеновских пиков этой оксидной фазы увеличивается. Образование структуры типа $Ta_2Hf_6O_{17}$ наблюдается при ~790 °C. Далее при более высоких температурах > 820 °C происходит формирование оксидов типа Me_2O_5 (Ta_2O_5, Nb_2O_5) и их взаимодействие приводит к доминирующему присутствию фазы $Ta_2Hf_6O_{17}$, в которой атомы гафния и ниобия могут быть заняты атомами циркония и тантала соответственно. Дальнейшее повышение температуры до 1200 °C приводит к увеличению интенсивности пиков, соответствующих $Ta_2Hf_6O_{17}$, и появлению другого сложного оксида $TiNb_2O_7$.

Суммируя данные СТА и РФА можно определить вероятные химические реакции, которые управляют процессом окисления (TaTiNbZrHf)C. Для наглядности предлагаемый путь окисления кратко изложен и проиллюстрирован на рисунке 57, можно выделить четыре стадии окисления (TaTiNbZrHf)C при температурах в диапазоне от 25 до 610 °C (рисунок 57 а), от 610 до 770 °C (рисунок 57 б), от 800 до 860 °C (рисунок 57 в) и от 880 до 1090 °C (рисунок 57 г), со значениями энергии активации 0, 74, 145 и 55 кДж/моль соответственно. Рентгеноструктурный анализ материала (TaTiNbZrHf)C, окисленного при определенных температурах, показал (рисунок 56), что в первом температурном диапазоне основным продуктом окисления является ZrO_2. Это говорит о том, что кажущаяся энергия активации реакции первого порядка в основном соответствует образованию оксида циркония. Кроме того, сходство значений E_a для других ВЭ карбидов (таблица 13) и тот же механизм окисления, описанный с реакцией первого порядка, могут указывать на то, что окисление всех изученных карбидов начинается с образования ZrO_2.

Результаты рентгенографии материала (TaTiNbZrHf)C, окисленного при температурах в интервале второй стадии окисления, показали образование $Ta_2Hf_6O_{17}$ с последующим появлением оксидных фаз Ta_2O_5/Nb_2O_5 при более высоких температурах. Поскольку наклон касательной на этой стадии не изменяется (рисунок 55 г), можно сделать вывод, что образование Ta_2O_5/Nb_2O_5 не

определяет скорость окисления и зависит только от образования $Ta_2Hf_6O_{17}$, что ограничивает скорость окисления (TaTiNbZrHf)C на второй стадии. Кажущаяся энергия активации для образования $Ta_2Hf_6O_{17}$ составляет ~145 кДж/моль.



Интервалы температур: а – от 25 до 610 °C; б – от 610 до 770 °C;
в – от 800 до 860 °C; г – от 880 до 1090 °C

Рисунок 57 - Схема окисления (TaTiNbZrHf)C в интервале температур до 1200°C на воздухе

Из литературы известно, что $Ta_2Hf_6O_{17}$ обладает высокими термостойкими свойствами. Данный оксид начинает образовываться в карбиде (TaTiNbZrHf)C при температуре около 790 °C, и с повышением температуры окисления его доля в структуре оксидного слоя увеличивается (рисунок 56). Это объясняется положительным влиянием Hf на термостойкость базового карбида (TaTiNbZr)C при повышенных температурах.

Поскольку наклон касательной не изменяется на третьей стадии окисления состава (TaTiNbZrHf)C в температурном диапазоне от 880 до 1090 °C, (рисунок56 55 г), можно предположить, что в этом температурном интервале происходит только одна реакция первого порядка. РФА продуктов окисления (TaTiNbZrHf)C при 1200 °C (рисунок 56) выявил присутствие фазы $TiNb_2O_7$, которая начинает образовываться при температуре около 900 °C. Учитывая, что эта температура близка к начальной температуре третьей стадии окисления (TaTiNbZrHf)C (880 °C) и отсутствие изменений в механизме окисления на

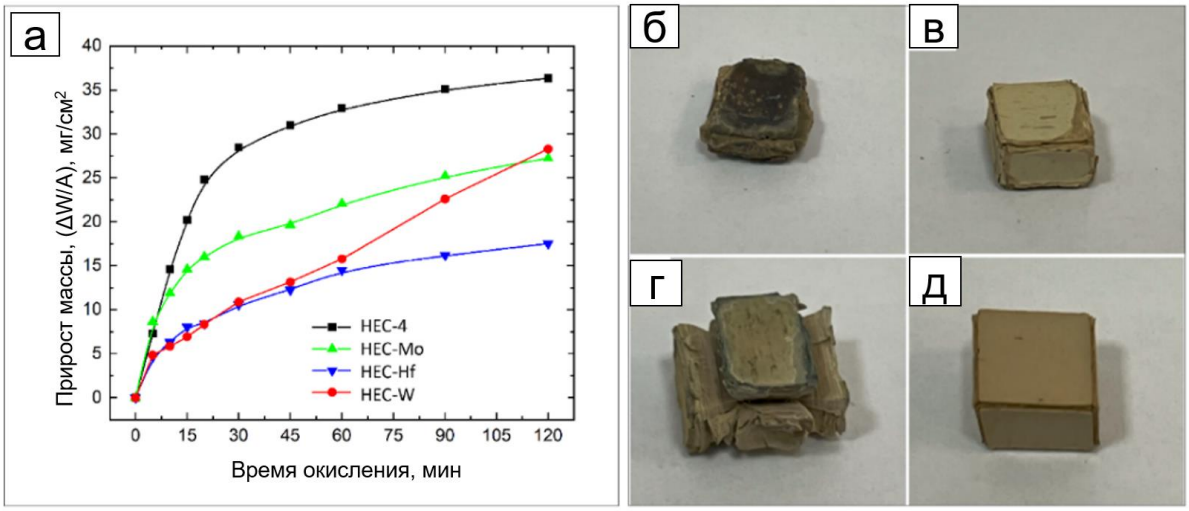
стадии 3 (рисунок 57 г), можно сделать вывод, что ведущей реакцией окисления (TaTiNbZrHf)C в диапазоне от 880 до 1090 °C является образование комплексного оксида $TiNb_2O_7$ из TiO_2 и Nb_2O_5 с энергией активации 55 кДж/моль. После окончания третьей стадии окисления (TaTiNbZrHf)C (выше 1090 °C) никаких дополнительных фазовых превращений или реакций окисления не наблюдалось. Это говорит о том, что процесс активного окисления завершен за счет формирования плотной оксидной плёнки на поверхности материала.

Таким образом, было показано, что неизотермическое окисление (TaTiNbZr)C, (TaTiNbZrMo)C, (TaTiNbZrW)C и (TaTiNbZrHf)C характеризуется реакциям первого порядка и протекает в три стадии. Добавление пятого элемента в виде Hf к (TaTiNbZr)C повышает термостойкость за счет образования высокоплотного соединения $Ta_2Hf_6O_{17}$. С другой стороны, добавление W ухудшает стойкость (TaTiNbZr)C к окислению и даже приводит к постепенному разрушению материала после нагрева выше 900 °C. Введение Mo в (TaTiNbZr)C не выявило явной тенденции к увеличению или уменьшению его стойкости к окислению в условиях неизотермического нагрева.

На втором этапе исследования механизма окисления сложных карбидов было проведено изотермическое окисление ВЭ карбидов с использованием спеченных образцов ВЭ карбидов. На рисунке 58 а показаны кривые удельного прироста массы образцов ВЭ карбидов в процессе изотермического окислении на воздухе при температуре 1200 °C. Общая длительность испытания на окисление составила 120 минут. Также на рисунке 58 показан внешний вид окисленных образцов после максимального времени окисления.

Из рисунка 58а видно, что состав (TaTiNbZr)C представляет собой материал с относительно низкой устойчивостью к окислению с увеличением массы ~ 36 мг/см^2 после 120 минут окисления, при этом до 80 % массы окисления набирается в первые 30 мин эксперимента с последующим уменьшением скорости набора массы. Поведение (TaTiNbZrMo)C при окислении схоже с поведением (TaTiNbZr)C, но с уменьшением удельной массы на 25 %, составив приблизительно 26 мг/см^2 после 120 минут воздействия, и до 70% массы при окислении, полученной

в первые 30 минут. Добавление пятого элемента привело к значительному улучшению стойкости к окислению. Еще большее улучшение стойкости к окислению наблюдалось у керамики (TaTiNbZrHf)C , внешний вид кривой окисления которой был аналогичен кривой окисления (TaTiNbZr)C и (TaTiNbZrMo)C. Удельный прирост массы состава (TaTiNbZrHf)C после 120 минут окисления был примерно в 2,2 и 1,6 раза ниже, чем у (TaTiNbZr)C и (TaTiNbZrMo)C, соответственно, достигнув значения ~16,5 мг/см^2, при этом ~ 60 % удельного прироста массы прошло в первые 30 минут окисления.



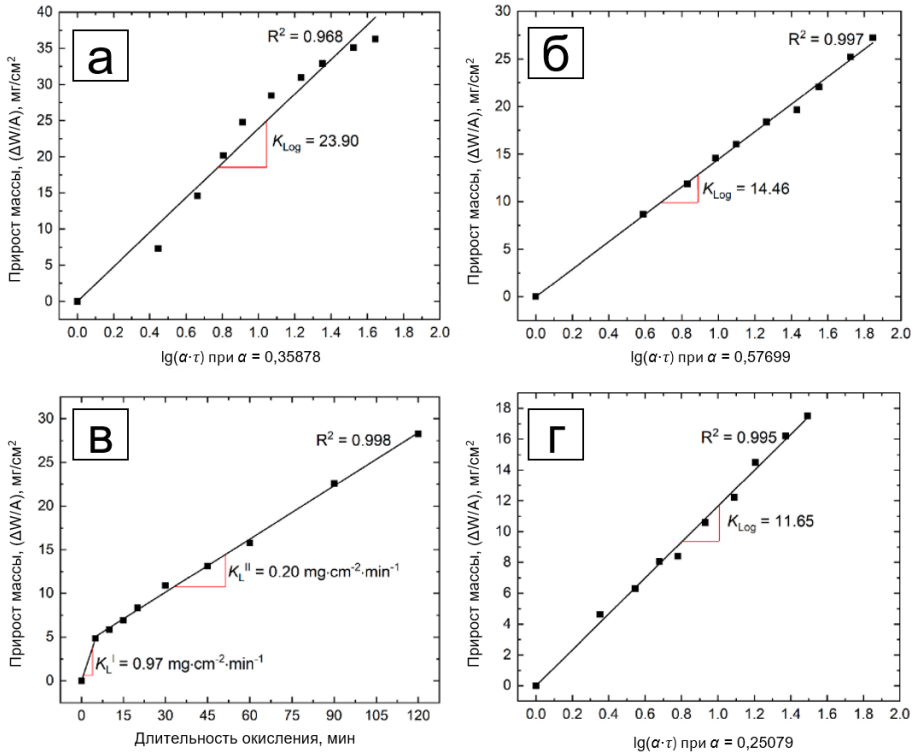
а – кривые удельного прироста массы; б – (TaTiNbZr)C; в – (TaTiNbZrMo)C; г – (TaTiNbZrW)C; д – (TaTiNbZrHf)C

Рисунок 58 - Кривые прироста массы на единицу площади в зависимости от длительности изотермического окисления и фотографии ВЭ карбидов после окисления в течение 120 мин при 1200 °C в воздухе

ВЭ карбид (TaTiNbZrW)C демонстрировал линейное увеличение удельного прироста массы, достигнув конечного значения ~28 мг/см^2. Данная разница в поведении при окислении была также очевидна при визуальном осмотре образцов ВЭ керамики после окисления. Образец (TaTiNbZr)C был деформирован, на поверхности имелись трещины, а также видны неоднородные изменения цвета формируемой плёнки (рисунок 58б), в то время как образец (TaTiNbZrMo)C сохранил свою форму и характерный оксидный цвет, показал растрескивание только вблизи верхних слоев образцы (рисунок 58 в). В свою очередь,

(TaTiNbZrHf)C имел плотную структуру без видимых трещин или пустот, образовавшихся при окислении (рисунок 58 д). Образец состава (TaTiNbZrW)C продемонстрировал значительное количество рассыпчатого оксидного слоя и изменение цвета на поверхности (рисунок 58 г), что указывает на протекание сравнительно быстрой реакции окисления материала и высокую степень деградации формируемой оксидной плёнки за счёт выделяющихся газов.

Рассчитанные кинетические параметры стойкости к окислению всех ВЭ карбидов приведены в таблице 14. Как видно из рисунка 59 и таблицы 14, модель кинетики окисления в логарифмических координатах во всех трех случаях демонстрирует превосходную согласованность с экспериментальными данными по удельному приросту массы для (TaTiNbZr)C, (TaTiNbZrMo)C и (TaTiNbZrHf)C с коэффициентом детерминации R^2 равным 0,968, 0,997 и 0,995 соответственно. В то же время, как можно видеть, (TaTiNbZrW)C следует линейному закону с двухступенчатым процессом окисления: в начальный момент процесс протекает с довольно высокой интенсивностью, но в дальнейшем скорость окисления уменьшается.



а – (TaTiNbZr)C; б – (TaTiNbZrMo)C; в – (TaTiNbZrW)C; г – (TaTiNbZrHf)C

Рисунок 59 – Кривые кинетики окисления ВЭ карбидов

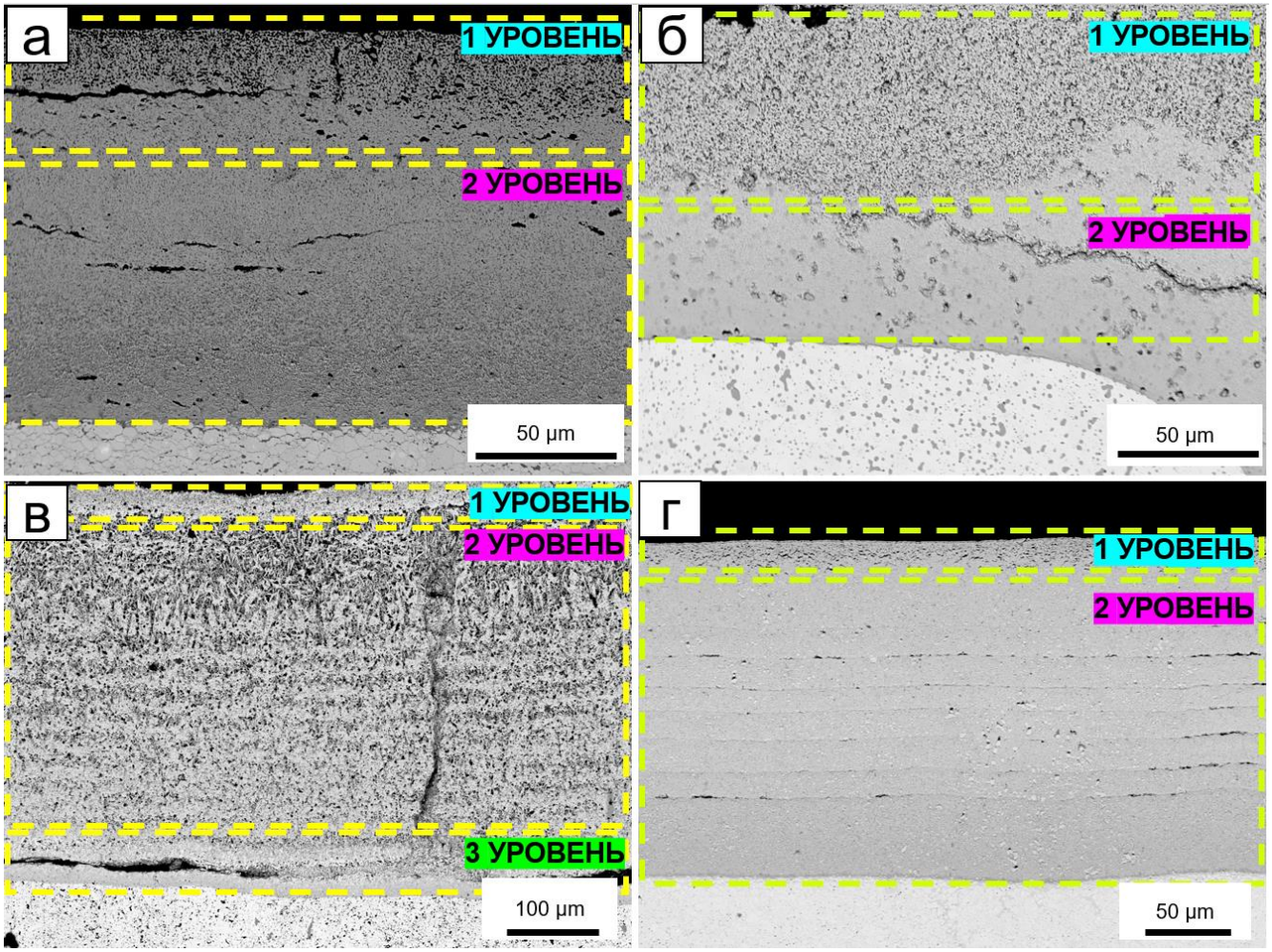
Таблица 14 - Характеристики окисления ВЭ карбидов

Состав	Закон окисления	Скорость окисления, $\frac{mg^2}{cm^4 \cdot min}$ | $\frac{mg^2}{cm^4 \cdot h}$	Максимальный прирост массы, мг/см^2	Коэффициент детерминации
(TaTiNbZr)C	параболический	11,15 | 669	36,31411	R^2 = 0,831
	логарифмический	23,90 (α = 0,35878)		R^2 = 0,968
(TaTiNbZrMo)C	параболический	5,90 | 354	27,22196	R^2 = 0,952
	логарифмический	14,46 (α = 0,57699)		R^2 = 0,997
(TaTiNbZrHf)C	параболический	2,62 | 157,7	17,5134	R^2 = 0,972
	логарифмический	11,62 (α = 0,25079)		R^2 = 0,995
(TaTiNbZrW)C	линейный (для двух стадий)	стадия 1 0,97 | 58,2	28,27093	R^2 = 0,998 (для двух стадий)
		стадия 2 0,20 | 12		

В итоге можно сделать вывод, что при изотермическом окислении состава (TaTiNbZr)C проявляется логарифмическое закон окисления с константой скорости равной K_{Log} = 23,90. Добавление Mo и Hf в качестве пятых элементов не влияет на характер окисления и даже повышает стойкость материала к окислению. Логарифмические константы скорости окисления для (TaTiNbZrMo)C и (TaTiNbZrHf)C составляют 14,46 и 11,62 соответственно, что указывает на улучшение стойкости к окислению на 39,5 % и 51,4 %. Добавление W оказывает негативное влияние на стойкость (TaTiNbZr)C к окислению, вызывая изменение типа поведения при окислении с логарифмического на линейный с константой окисления 0,2 мг/(см^2·мин) на второй стадии. Это отражается в образовании многослойного окисленного слоя с многочисленными порами и трещинами. Оксидные слои, образованные при окислении (TaTiNbZr)C, (TaTiNbZrMo)C и (TaTiNbZrHf)C плотнее, чем слои, образованные у (TaTiNbZrW)C.

Более детальное исследование влияния окисления на микроструктуру ВЭ карбидов было проведено с использованием элементного картирования микрошлифов окисленных образцов (рисунки 60 и 61). Из рисунка 60 видно, что карбиды составов (TaTiNbZr)C, (TaTiNbZrMo)C и (TaTiNbZrHf)C имеют два

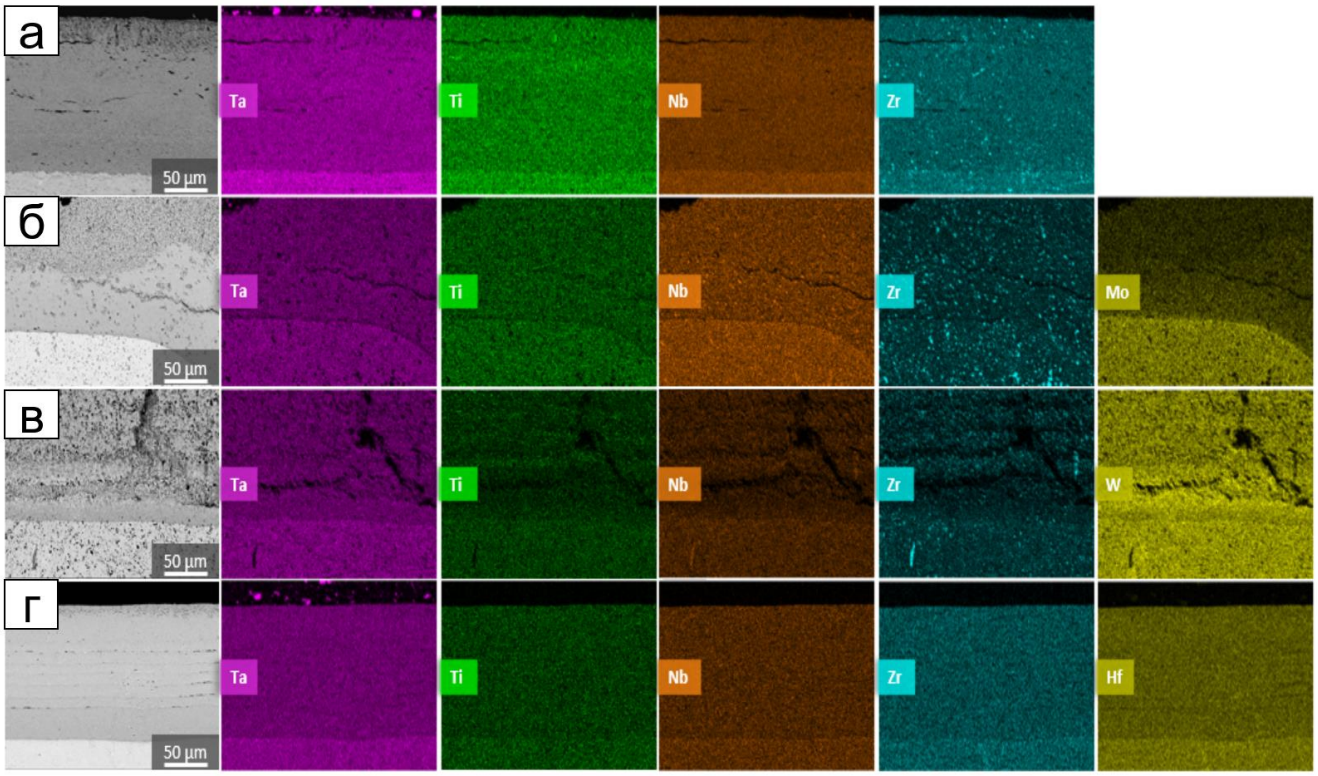
уровня оксидного слоя, когда как (TaTiNbZrW)C имеет три уровня. Окисленная поверхность (TaTiNbZr)C, (TaTiNbZrMo)C и (TaTiNbZrHf)C состоит из внешнего пористого слоя (уровень 1) и плотного слоя на поверхности карбида (уровень 2). В свою очередь, окисленная часть (TaTiNbZrW)C более сложная, с двумя плотными слоями (внешний, уровень 1; внутренний, уровень 3) и пористым слоем (уровень 2) между ними.



а – (TaTiNbZr)C; б – (TaTiNbZrMo)C; в – (TaTiNbZrW)C; г – (TaTiNbZrHf)C
Рисунок 60 – Микроструктуры окисленных слоёв ВЭ карбидов

Оксидный слой (TaTiNbZrW)C является наиболее дефектным, с многочисленными порами и трещинами. Вероятно, это связано с низкой пластичностью формируемой оксидной пленки, о чем свидетельствует его очевидная дефектная структура. Исследование с помощью ЭДС картирования (рисунок 61) показывает, что нет очевидной зоны, насыщенной каким-либо

определенным элементом. Это говорит о том, что кислород диффундирует в карбидную матрицу, образуя плотный оксидный слой, который препятствует дальнейшему проникновению в глубину материала. С увеличением длительности выдержки при постоянной температуре кислород продолжает проникать вглубь основы ВЭ карбида из-за градиента концентрации кислорода. В то же время также происходит процесс восстановления оксида за счет высвобождения углерода, приводящий к образованию пористых слоев на внешней стороне оксидных слоев.



а – (TaTiNbZr)C; б – (TaTiNbZrMo)C; в – (TaTiNbZrW)C; г – (TaTiNbZrHf)C
Рисунок 61 - Микроструктура и ЭДС картирование окисленных слоев ВЭ карбидов

Также показано, что (TaTiNbZr)C и (TaTiNbZrMo)C демонстрируют области локального насыщения Zr, которые можно отнести к остаточной фазе ZrO_2, образовавшейся на ранних стадиях синтеза. Напротив, окисленный слой керамики (TaTiNbZrW)C (уровень 3) демонстрирует область локализации атомов W. Самый плотный и однородный оксидный слой наблюдался в случае керамики (TaTiNbZrHf)C. Чтобы получить дальнейшее представление о процессах, происходящих при окислении при 1200 °C, образцы были исследованы с помощью РФА (рисунок 62). Однако следует отметить, что перекрытие дифракционных

пиков затрудняет точное определение фазового состава, что приводит к плохой индексации некоторых пиков.

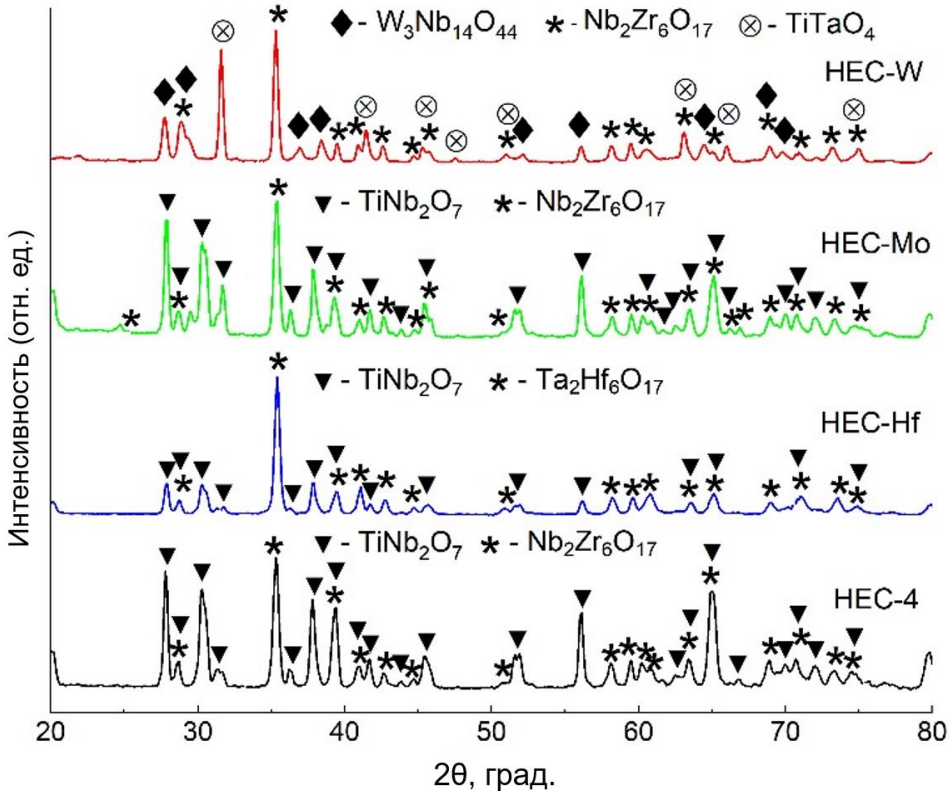


Рисунок 62 - Рентгенограммы поверхности ВЭ карбидов после изотермического окисления

Анализ данных РФА показал, что все образцы содержат многокомпонентные сложные оксидные фазы типа $Me_2Me_6O_{17}$, такие как $Nb_2Zr_6O_{17}$/$Ta_2Hf_6O_{17}$/$Ta_2Zr_6O_{17}$ с орторомбической кристаллической структурой. Кроме того, все образцы (TaTiNbZr)C, (TaTiNbZrHf)C и (TaTiNbZrMo)C содержат фазу $TiNb_2O_7$ с моноклинной решеткой. Сравнение интенсивностей рентгеновских пиков указывает на то, что содержание фазы $TiNb_2O_7$ выше в образцах (TaTiNbZr)C и (TaTiNbZrMo)C, чем в образце (TaTiNbZrHf)C, в котором фаза $Me_2Me_6O_{17}$ доминирует над другими продуктами окисления. Это согласуется с данными, полученными для состава (TaTiNbZrHf)C в экспериментах по неизотермическому окислению, предполагая, что образование фазы $Me_2Me_6O_{17}$ является ключевым фактором высокой стойкости этой керамики к окислению. Напротив, рентгеновский спектр (TaTiNbZrW)C показал присутствие фаз $W_3Nb_{14}O_{44}$ и $TiTaO_4$ вместо оксида $TiNb_2O_7$. Также вероятно, что в условиях эксперимента образуются

некоторые другие незначительные оксиды, которые может быть трудно идентифицировать на рентгеновских профилях. Ранее сообщалось, что сложные оксидные фазы, такие как $Me_2Me_6O_{17}$, вносят значительный вклад в повышение стойкости карбидов к окислению по сравнению с монокарбидами. Кроме того, присутствие фазы $W_3Nb_{14}O_{44}$ в окисленном слое состава (TaTiNbZrW)C может указывать на другой механизм окисления по сравнению с другими ВЭ карбидами. Образование этого соединения может быть результатом взаимодействия между газообразным WO_3 и твердым Nb_2O_5 при температурах от 950 до 1300 °C. Следовательно, вероятно, что присутствие газообразного WO_3 во время окисления ответственно за низкую стойкость (TaTiNbZrW)C к окислению и образование пористого оксидного слоя. Это согласуется с данными, полученными при неизотермическом окислении, при котором (TaTiNbZrW)C демонстрирует потерю массы, начиная примерно с 900 C. Важно отметить, что аналогичная фаза также может образовываться при взаимодействии газообразных MoO_3 и Nb_2O_5, что потенциально объясняет низкую стойкость материала, содержащего Mo, к окислению по сравнению с образцом (TaTiNbZrHf)C при неизотермическом окислении. Однако эта фаза не наблюдалась в (TaTiNbZrMo)C.

Наличие равномерной концентрации металлов в оксидном слое (TaTiNbZrHf)C позволяет предположить, что окисление этого материала контролируется образованием сложных и плотных оксидных структур, содержащих несколько типов оксидов, которые эффективно предотвращают диффузию кислорода внутрь. Эти результаты, наряду с наблюдением, что (TaTiNbZrMo)C и (TaTiNbZrW)C проявляют различное поведение при окислении в условиях изотермического и неизотермического нагрева, предполагают, что образование высокотемпературных оксидных фаз с низкими энергиями активации, таких как $Nb_2Zr_6O_{17}$ при окислении (TaTiNbZrMo)C и $Ta_2Hf_6O_{17}$ для (TaTiNbZrHf)C, играют решающую роль в ограничении диффузии кислорода и защищая внутренние слои материала от окисления. С другой стороны, образование летучих, WO_3, оказывает негативное влияние на стойкость материала к окислению.

5.4 Определение температуры плавления

Для определения температуры плавления ВЭ карбида состава (TaTiNbZrHf)C использовался метод импульсного нагрева тонких полосок материала с фиксацией основных теплофизических характеристик – удельной теплоемкости, удельного сопротивления, энтальпии от температуры, посредством пирометра и цифрового осциллографа.

На рисунке 63 представлена зависимость энтальпии H(T) от температуры, с регистрацией области плавления. Аппроксимация зависимости H(T) твердой и жидкой фаз в интервалах температур от 2500 до 3500 К и от 4500 до 5500 К дает линейные зависимости: $H(T) = - 0{,}646 + 8{,}52 \cdot 10^{-4}$ T (кДж/г) – твердая фаза; $H(T) = 1{,}055 + 7{,}49 \cdot 10^{-4}$ T (кДж/г) – жидкая фаза. Отклонение экспериментальных значений от расчетных не превышает 4 %.

На рисунке 63 можно чётко отличить моменты начала плавления и появления жидкой фазы. На зависимости H(T) наблюдается область плавления (2) и наклонное температурное плато при T = 3900 – 4300 К. Начало плавления данного карбида соответствует температуре 3900 ± 80 К, окончание 4300 ± 80 К. Плавление начинается при введенной энергии 2,8 кДж/г, заканчивается при 4,2 кДж/г, соответственно теплота плавления составляет 1,4 кДж/г.

Экспериментально измеренная температура плавления высокоэнтропийного карбида (HfTaTiNbZr)C составила 4300 ± 80 К, которая несколько выше, чем соответствующая средняя температура плавления 3872 К рассчитанная по правилу смесей ROM (Rule of Mixture), вероятно, именно из-за эффекта высокой энтропии. Важно отметить, что увеличение значения $T_{пл}$(эксп.) от $T_{пл}$(ROM) в целом согласуется с теоретическими расчетами $T_{пл}$ похожих высокоэнтропийный соединений, таких как (TiZrHfNb)C, (TiZrHfTa)C, (TiZrNbTa)C, (TiHfNbTa)C и (ZrHfNbTa)C [269].

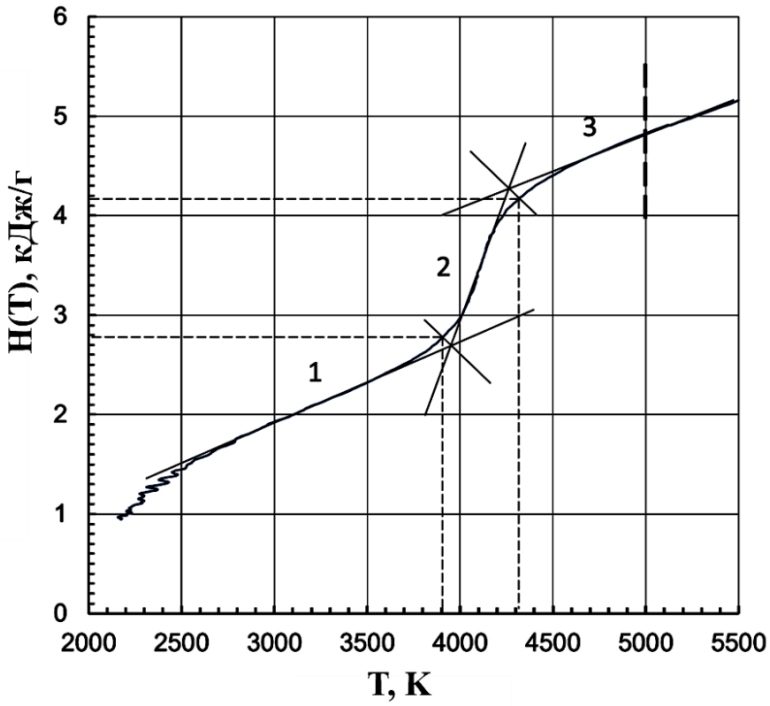


Рисунок 63 - Зависимость энтальпии H в зависимости от температуры для карбида (HfTaTiNbZr)C: 1 – твердая фаза; 2 – область плавления; 3 – жидкая фаза. Пунктир при 5000 К – граница проверки линейности пирометра

Теплоемкость Ср высокоэнтропийного карбида (TaTiNbZrHf)C, представлена на рисунке 64а. Анализ кривой теплоёмкости позволяет разделить на 4 участка, характеризующих состояние материала: 1 – твердое состояние; 2 – начало плавления (~ 3900 К); 3 – завершение плавления (4300 К); 4 – жидкое состояние. Значение рассчитанной теплоемкости Ср во всем диапазоне твердой фазы, измеренная при быстром нагреве, может быть несколько повышена за счет присутствия исходных дефектов, которые исчезают только после плавления. Кроме того, в твердой фазе наблюдается крутой рост Ср (за ~ 300-400 К до начала плавления), что возможно связано с появлением дефектов Френкеля (появление неравновесных парных дефектов – вакансии и междоузельного атома, обеспечивает начало плавления быстро нагреваемого вещества). После плавления исходные дефекты и дефекты Френкеля исчезают и не влияют на величину Ср жидкой фазы.

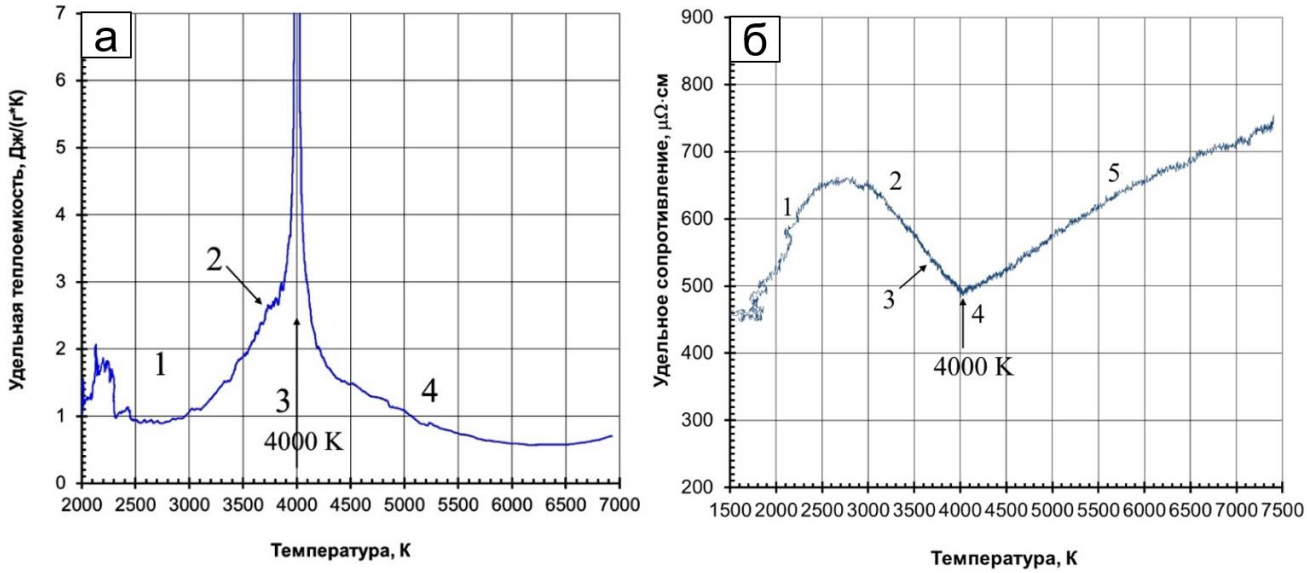


Рисунок 64 - Кривые зависимости удельной теплоемкости и удельного сопротивления от температуры образца

Подтверждением таким эффектам дает зависимость электросопротивления от температуры от 2500 до 4000 К (рисунок 64б). Кривую удельного электросопротивления также можно разделить на следующие участки: 1 – твердое состояние; 2 – «доспекание» при импульсном нагреве; 3 – начало плавления; 4 – завершение плавления (4300 К); 5 – жидкое состояние ВЭ карбида.

Учитывая согласованность результатов по значению удельной теплоемкости, энтальпии и электросопротивления, можно сделать заключение, что значение температура плавления для (TaTiNbZrHf)C составляет 4300 ± 80 К.

5.5 Газодинамические испытания

Для составов СВС-ИПС образцов (TaTiNbZrHf)C и (TaTiNbZrW)C, были проведены испытания в условиях взаимодействия материалов с высокоэнтальпийным потоком окислительного газа - воздуха. Испытания проходили при следующих условиях: скорость газа на оси плазменной струи 550 м/с, скорости теплового потока 2,3 МВт/м^2, напряжении на дуге – 500 В, токе – 740 А, мощности – 370 кВт и среднемассовой энтальпии 9,3 МДж/кг, что соответствует энтальпии торможения потока холодного воздуха со скоростью ~ 3000 м/с (М ≈ 9),

длительность воздействия потока окислительного газа 58,4 и 58,5 секунд для состава (TaTiNbZrW)C и (TaTiNbZrHf)C соответственно.

Основные значения, характеризующие результаты газодинамических испытаний представлены в таблице 15. Для расчёта значений Массовая (МСА) и линейная скорость абляции (ЛСА) использовались формулы (12) и (13).

Таблица 15 – Основные значения для характеризующие результаты газодинамических испытаний

Состав	Температура на поверхности, °C	Плотность теплового потока, МВт/см^2	Δh, мм	Δm, г	ЛСА, мкм·с$^{-1}$	МСА, мг·с$^{-1}$	Время воздействия, сек
(TaTiNbZrW)C	1890	2,4	- 0,22	-2,033	3,76	34,8	58,4
(TaTiNbZrHf)C	2460		-0,13	-0,946	2,22	16,1	58,5

На рисунке 65 показан характер изменения температуры лицевой поверхности образца (TaTiNbZrW)C и его тыльной стороны во время эксперимента. Нагрев образца на тыльной поверхности наиболее интенсивно происходит на промежутке от 20 до 33 секунды. Затем темп роста температуры падает, и с 54 секунды температура составляет от 1590 до 1620 °C, т. е. достигает температуры первой стадии образования расплава на рабочей поверхности образца. В течение эксперимента масса образца уменьшилась с 22,729 до 20,696 граммов, толщина – на 0,22 мм.

На рисунке 65 (б, в, г) представлены фотографии образца сразу после испытаний и после остывания, на которых отчётливо видны следы уноса пленки расплавленного материала, застывшие на графитовом держателе. Образование пленки расплава на поверхности образца началось примерно на 22 секунде, что соответствует температуре поверхности 1500 °C. Исходя из рентгенофазового анализа окисленного слоя (рисунок 66), образование расплава объясняется формированием оксидов $NbWO_{5.5}$ и $W_3Nb_{14}O_{44}$, имеющих температуры плавления порядка 1500 °C. Что подтверждается термограммой, снятой с поверхности образца - несколько секунд температура сохраняется на уровне 1600 °C, а затем растет. При данных условиях также образуются следующие оксиды – $Ta_{16}W_{18}O_{94}$, ZrO_x и TiO_2,

что хорошо согласуется с результатами анализа распределения элементов, представленными на рисунке 67. В верхнем слое материала на общей карте (рисунок 67 б, обведен желтой штриховой рамкой) наблюдается насыщение такими элементами как W, Ta и Nb, а на картах отдельных элементов выделяются Ti и Zr.

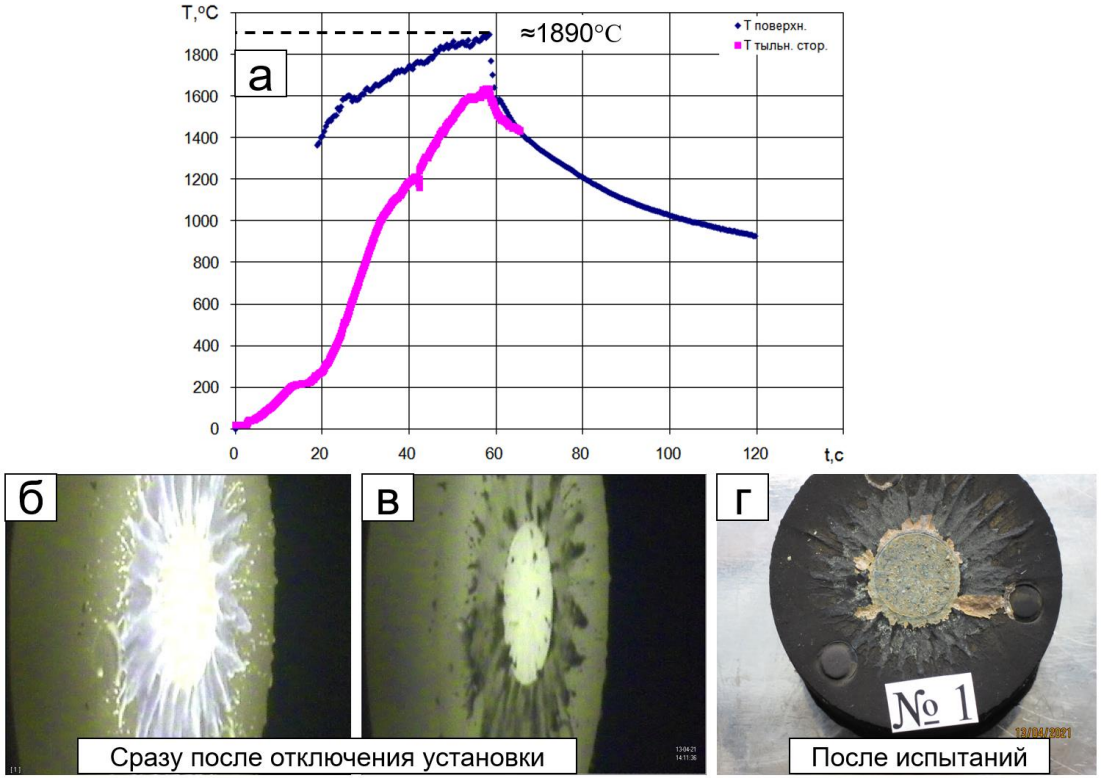


Рисунок 65 – Результаты газодинамических испытаний: температурный профиль, снятый с лицевой поверхности образца и его тыльной стороны, внешний вид образца состава (TaTiNbZrW)C

Структура окисленного слоя (рисунок 67а) представляет собой смесь оксидов, сформировавшихся во время воздействия высокоэнтальпийного газового потока. Данный слой также характеризуется наличием большого количества пустот в виде округлых пор, размерами от 2 до 15 мкм, очевидно образовавшихся во время выделения газообразных WO_3 (температура формирования >500 °C) и CO_x в процессе реакции с кислородом воздуха. В основной части ВЭ карбида наблюдаются отдельные включения ZrO_x, образовавшиеся на стадии синтеза и консолидации. В случае состава (TaTiNbZrW)C при окислении высокоэнтальпийным потоком газа в первую очередь формируются соединения на основе W, Nb и O с последующим их расплавлением и уносом с поверхности

образца вместе с более тугоплавким оксидом $Ta_{16}W_{18}O_{94}$, оставляя рыхлый пористый слой.

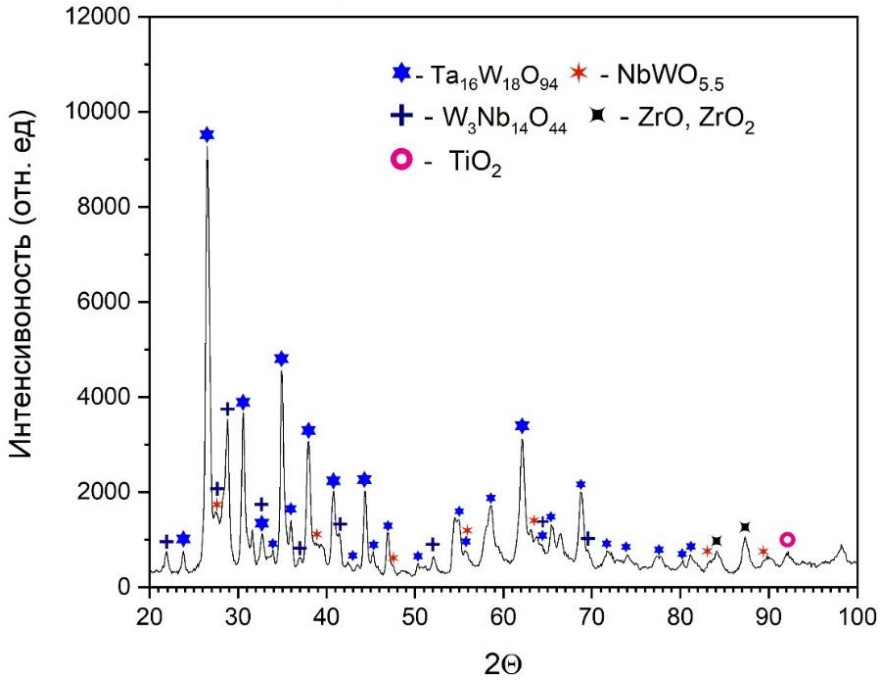


Рисунок 66 - Результаты РФА слоя материала состава (TaTiNbZrW)C, подвергшегося ГДИ

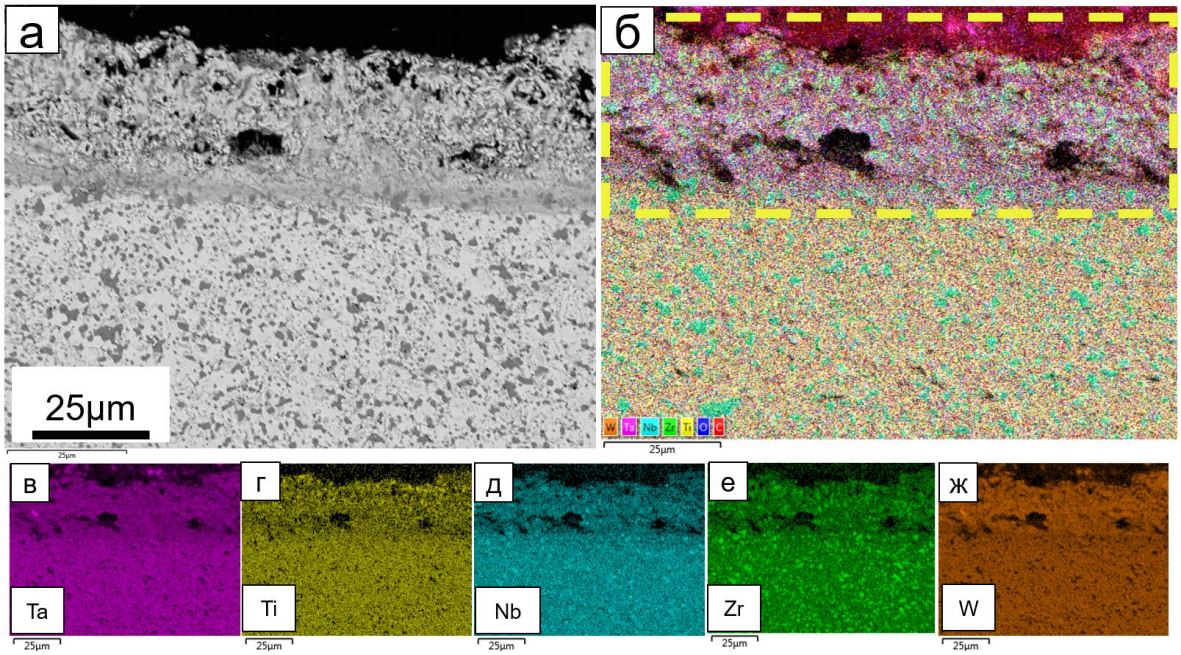


Рисунок 67 - Микроструктуры и ЭДС карты поперечного сечения слоя, подвергшегося абляции, образец (TaTiNbZrW)C

На рисунке 68а, показана температура поверхности образца состава (TaTiNbZrHf)C. Как видно из термограммы, температура равномерно росла с 1285 °C (12 секунда) до 2000 °C (46 секунда). К 46 секунде, вероятней всего,

произошло обеднение поверхностного более разогретого слоя с промежуточным, сопровождающийся фазовым переходом и первой стадией уноса материала. На 47 секунде имел место резкий скачок температуры, к концу эксперимента температура достигла 2460 °С.

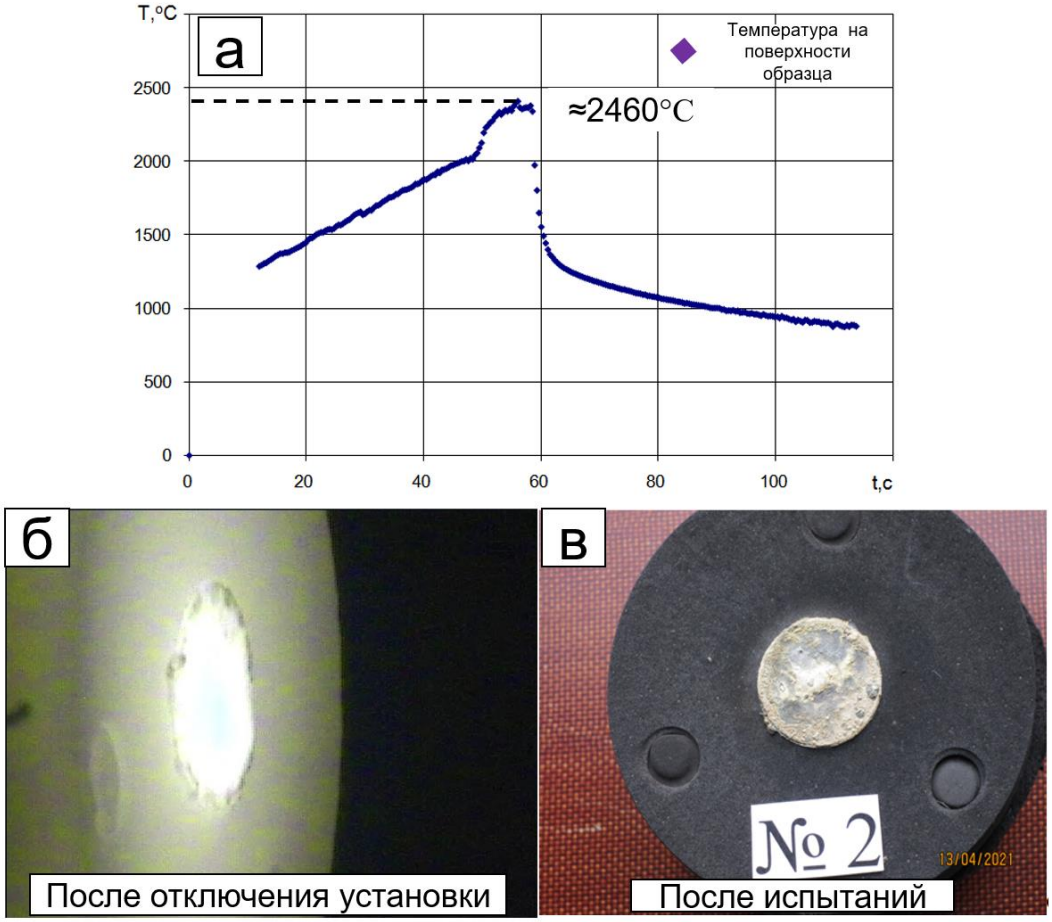


Рисунок 68 – Результаты газодинамических испытаний: температурный профиль, снятый с поверхности и внешний вид образца состава (TaTiNbZrHf)C

Более высокая температура поверхности образца при равных условиях испытаний состава (TaTiNbZrHf)C, объясняется отсутствием в окисленном слое легкоплавких соединений (как это было в случае (TaTiNbZrW)C) и постоянного уноса материала с поверхности. Резкий скачок температуры на 47-й секунде испытаний вероятней всего произошёл из-за моментального характера уноса слоя твердого оксида за счёт разрыхления слоя выделяющимся газообразным CO_x и более низким значением коэффициента теплопроводности, характерным для ВЭ карбида данного состава. Рентгенофазовый анализ окисленного слоя,

представленный на рисунке 69, позволил выявить наличие тугоплавкой суперструктуры $Hf_6Ta_2O_{17}$ в совокупности с $Nb_6Zr_2O_{17}$ что объясняет отсутствие следов жидких подтёков на графитовой державке после испытаний и моментальный характер разрушения оксидного слоя с сопровождающимся скачком температуры поверхности. Также в окисленном слое удалось идентифицировать следующие соединения: $TaZr_{2.75}O_8$, Ta_2O_5 и Nb_2O_5.

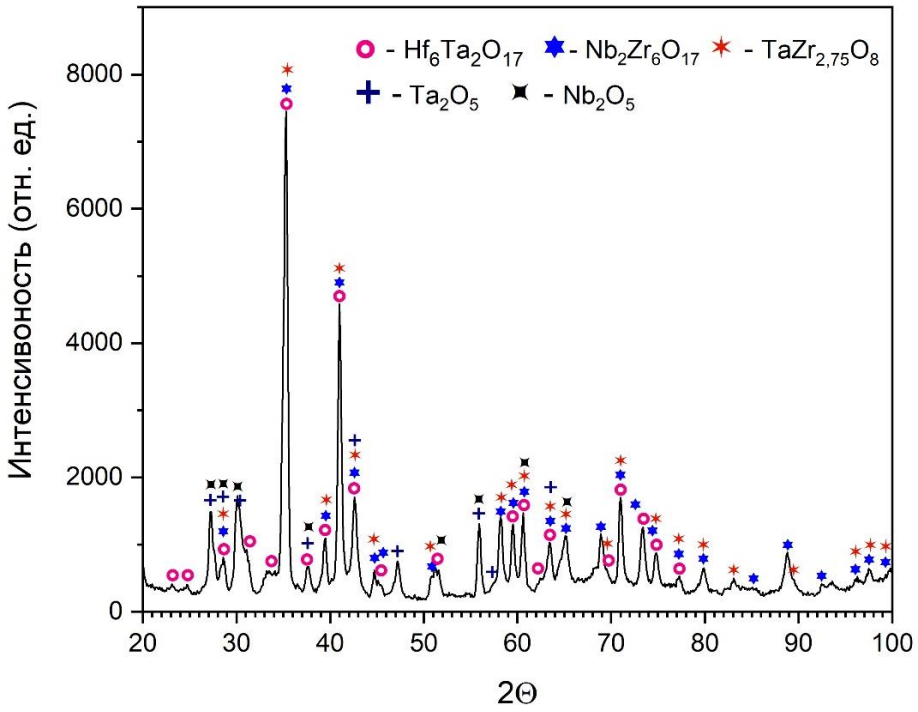


Рисунок 69 - Результаты РФА слоя материала состава (TaTiNbZrHf)C, подвергшегося ГДИ

Структура и распределение элементов в окисленном слое образца состава (TaTiNbZrHf)C после ГДИ представлены на рисунке 70. Слой состоит из 3 уровней – верхний, обогащенный Ta и Hf (соответствует наличию $Hf_6Ta_2O_{17}$) характеризуется четким фазовым контрастом и развитой поверхностью, говорящей о фактическом «отрыве» во время испытаний внешнего слоя. Промежуточный – без контрастного разделения фаз, относительно плотный, толщиной около 70 мкм. И нижний – состоящий из тех же фаз что и промежуточный, но более рыхлый, с наличием большого количества пустот, вероятней всего формирующийся за счёт «вспенивания» при резком нагреве и выделении газообразного CO_x.

Ведущей реакцией является формирование твердой фазы $Hf_6Ta_2O_{17}$, которая ограничивает скоротечную диффузию кислорода вглубь образца и предотвращает критический унос материала с поверхности.

Сравнение ключевых характеристик взаимодействия с высокоэнтальпийным потоком с аналогичными ВЭ материалами показано в таблице 16, значения для СВС-ИПС образцов находятся на сопоставимом уровне с материалами, полученными при ИПС смесей карбидов. Полученные данные о стойкости ВЭ карбидов (TaTiNbZrHf)C и (TaTiNbZrW)C к высокоэнтальпийным потокам окисляющего газа говорят о перспективе как применения технологии СВС, так и использования данного класса материала в качестве потенциальных кандидатов для защиты наиболее теплонагруженных узлов и конструкций летательных аппаратов.

Таблица 16 - Значения показателей массовой и линейной скорости абляции образцов при 2,3 МВт·м^2, полученных в данной работе в сравнении с аналогичными составами

Состав	МСА, мг·с$^{-1}$	Удельное значение МСА, мг·с$^{-1}$·см$^{-2}$	ЛСА, мкм·с$^{-1}$
(TaTiNbZrW)C [СВС-ИПС]	34,8	2,88	3,76
(TaTiNbZrHf)C [СВС-ИПС]	16,1	1,33	2,22
$(Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})C$ – C_f-SiC [237]	-	2,6	2,89
$(Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})C$ [269]	-	23,6	33,8
(HfTaZrNb)C (1,3 МВт·м^2) [238]	-	2,3	-
$(Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})C$ (1,3 МВт·м^2) [270]	-	3,3	-
$(Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})C$ [236]	33,8		2,36
$(Ta_{0.2}Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ti_{0.2}Nb_{0.2})C_{0.8}N_{0.2}$ [270]	1,47		0,654

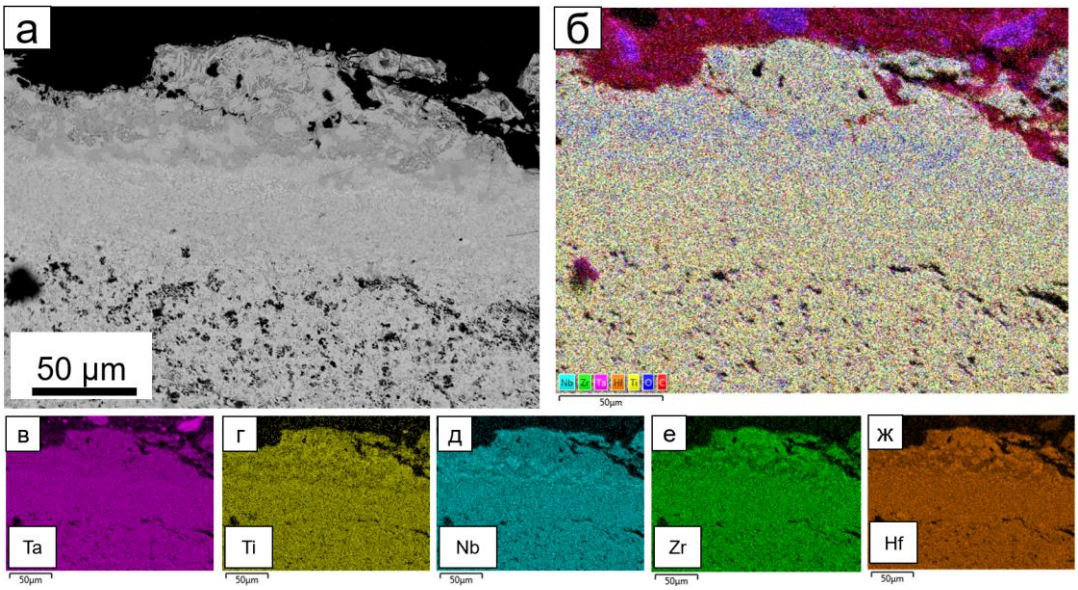


Рисунок 70 – Микроструктура поперечного сечения слоя, подвергшегося абляции, образец (TaTiNbZrHf)C

5.6 Стойкость к облучению быстрыми нейтронами

Карбиды и нитриды переходных металлов с кубической структурой имеют хорошую растворимость с актиноидами, что позволяет использовать их в качестве инертной матричной структуры для трансмутации трансурановых элементов при переработке ядерного топлива и производстве чистых отходов [224,271,272]. Так же ВЭ карбидная керамика может использоваться как один конструкционный слой в триструктурно изотропных топливных ячейках ввиду их уникального сочетания стойкости к облучению и высоких показателей механических свойств при высоких температурах. На данный момент уже имеющиеся исследования состава (TaTiNbZrHf)C позволяют сделать заключение о перспективности возможности использования в ядерных применениях за счёт стабильности при облучении и замедленной диффузии кислорода при окислении в водяном паре вплоть до 1200 °C [94,273].

Соответственно для оценки стойкости к радиации и исследования изменения внутренней структуры и фазового состава под её воздействием были проведены испытания по облучению большими дозами ионами He^{+}. Ниже представлены результаты сравнение фазового состояния после облучения дозами различной мощности в формате рентгено фазового анализа.

В исходном состоянии формируется основная фаза (HfTaTiNbZr)C с кубической решеткой (рисунок 71). Дополнительные фазы – оксиды Zr и Ti. Также на рентгенограмме, снятой в обычной геометрии, присутствуют дифракционные пики, соответствующие отражениям от твердых растворов многокомпонентных карбидов.

Облучение ионами Не мощностью 40 кэВ в диапазоне от 1 до 3E17 $см^{-2}$ не приводит к изменению фазового состава (TaTiNbZrHf)C (рисунок 72). Обнаружен небольшой сдвиг дифракционных линий основной фазы в область меньших углов 2θ, что свидетельствует о росте параметра решетки (HfTaTiNbZr)C. Облучение также приводит к уменьшению интенсивности дифракционной линии оксида титана (26,6°) при дозе 2E17 $см^{-2}$.

Вакуумный отжиг при 950 °C в течении 1 ч. Не приводит к изменению фазового состава (HfTaTiNbZr)C (рисунок 73). Параметр решетки (HfTaTiNbZr)C остается постоянным. Отжиг приводит только к увеличению интенсивности дифракционных линий, соответствующих оксидам.

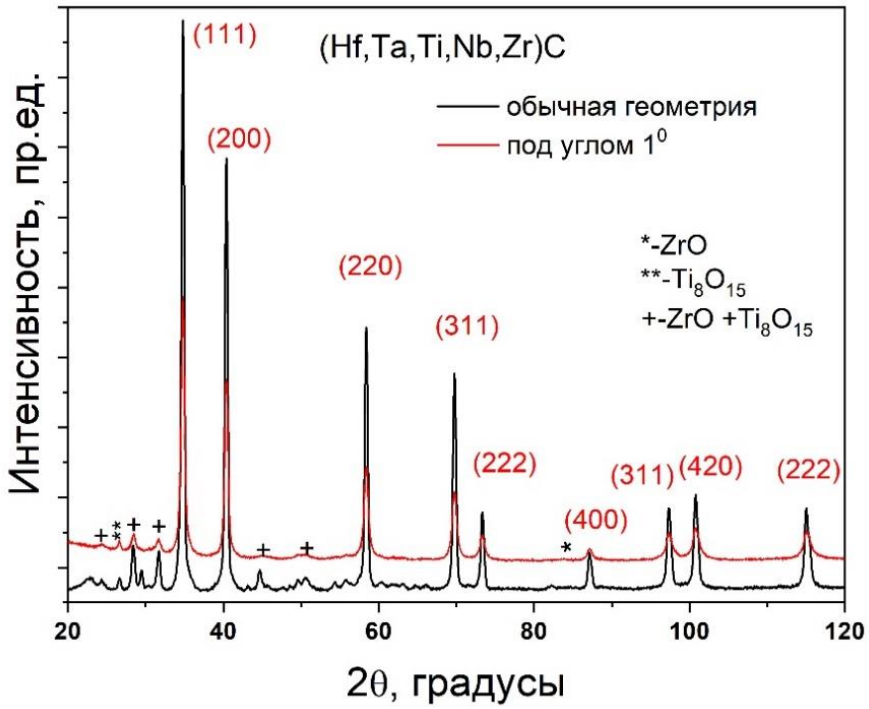


Рисунок 71 - Рентгенограммы образца HfTaTiNbZrC5, снятые в обычной геометрии и под углом 1°

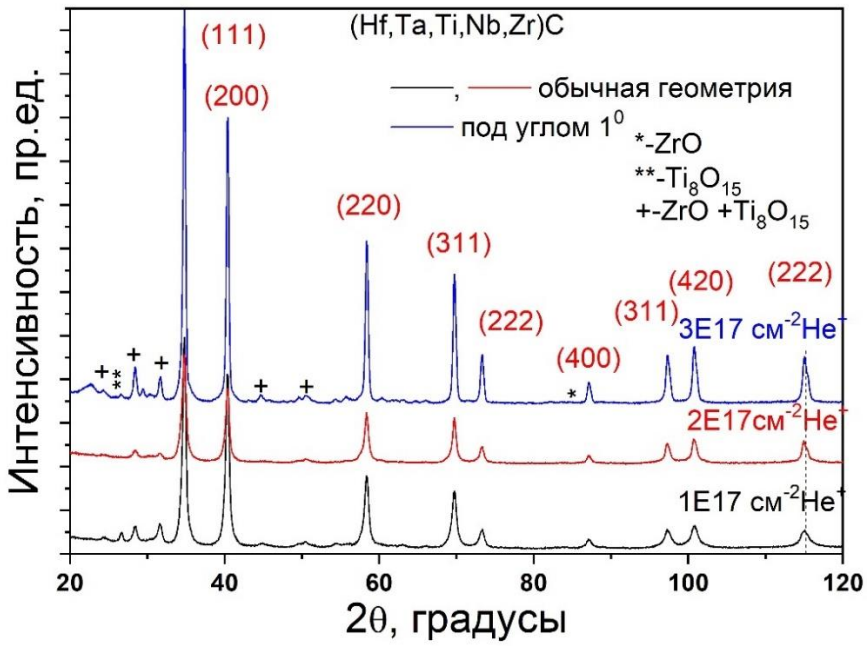


Рисунок 72 - Рентгенограммы образца (HfTaTiNbZr)C, облученного ионами He (40 кэВ) с различными дозами и снятые в обычной геометрии и под углом 1

Рентгенофазовый анализ исходного и облученного ионами He (40 кэВ) с дозой 3E17 $см^{-2}$ образцов (HfTaTiNbZr)C после вакуумного отжига при 950°C в течении 1 ч показал, что облучение практически не оказывает влияние на структуру образцов (HfTaTiNbZr)C после вакуумного отжига (рисунок 73). Выявлен только рост интенсивности дифракционных пиков, соответствующих оксидам.

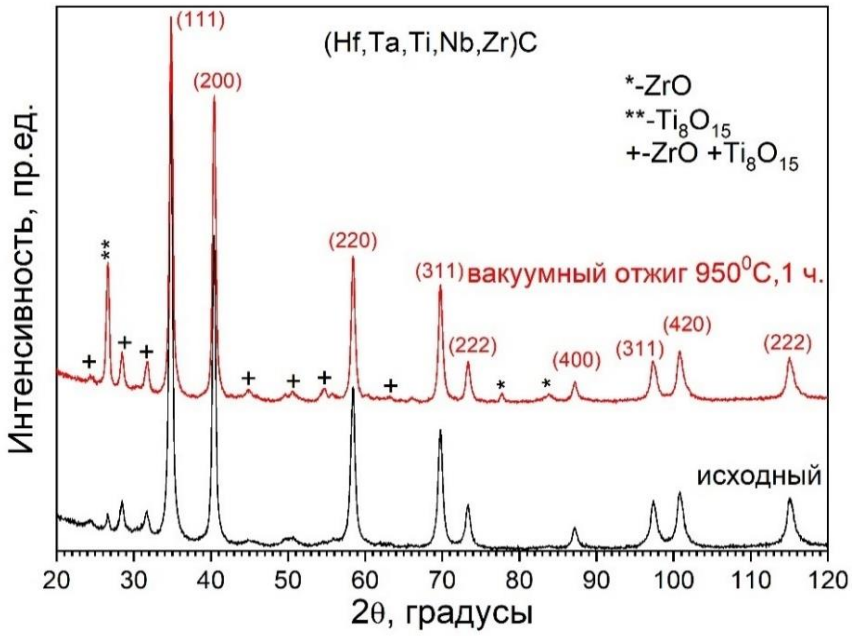


Рисунок 73 - Рентгенограммы исходного и отожженного образца HfTaTiNbZrC, снятые под углом 1°

Изменения в фазовом составе, а именно обнародование и интенсификация включений оксидов является результатом термической обработки. Учитывая, что при таких колоссальных дозах облучения до 3E17 см$^{-2}$ параметр решетки практически не меняется, а основная фаза сохраняется,

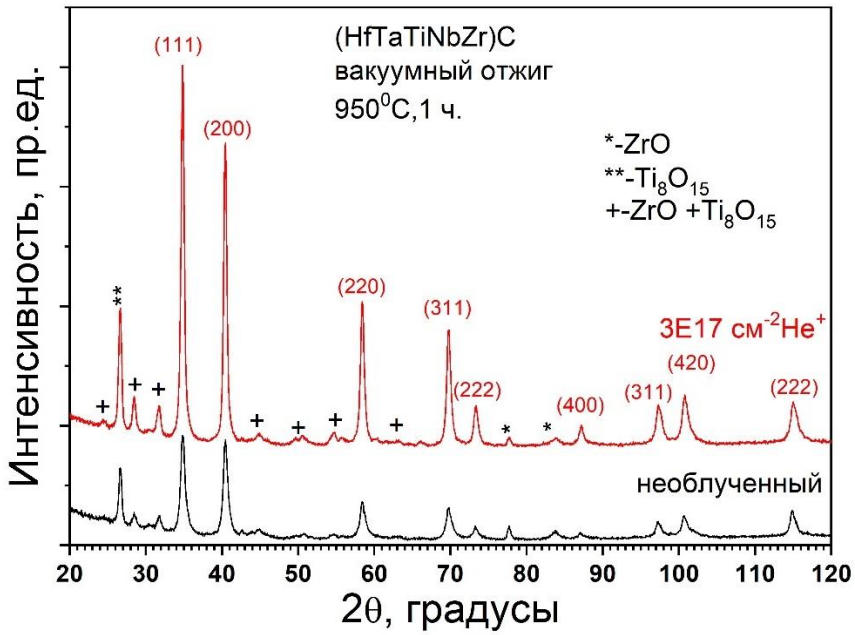


Рисунок 74 - Рентгенограммы исходного и облученного ионами He^+ (40 кэВ) с дозой 3E17 см$^{-2}$ образцов HfTaTiNbZr после вакуумного отжига при 950°C в течении 1 ч, снятые под углом 1°

Результаты исследования стойкости к облучению быстрыми нейтронами в совокупности с полученными значениями механической прочности, в т.ч. при высоких температурах [128] позволяют сделать вывод о перспективной возможности использования ВЭ карбида состава (TaTiNbZrHf)C как одного из компонентов ячеек триструктурно-изотропного ядерного топлива для реакторов IV поколения и изготовления тепловыделяющих элементов.

5.7 Выводы по главе

1. Проведено сравнение экспериментальных и рассчитанных значений параметра решетки и механических свойств ВЭ карбидов. Установлено, что рассчитанные в рамках методики «AFLOW» параметры решеток лучше согласуются с экспериментальными значениями, чем альтернативные методы

расчета EOS и SQS. На основании данной методики также были рассчитаны прогнозируемые значения механических характеристик. Разница экспериментальных и рассчитанных значений трещиностойкости не превышает 1 МПа·м$^{1/2}$, твердости – 3 ГПа. Рассчитанные значения модуля Юнга завышены на 15 – 35 % по сравнению с экспериментальными данными, ввиду несовершенства модели на начальном этапе разработки и проведением первопринципных расчётов в «идеальных условиях», то есть при 0 К, без учета эффекта границ зерен и прочих дефектов. Таким образом примененные методы моделирования могут быть использованы для первичной оценки механических характеристик ВЭ керамик.

2. Установлены законы окисления ВЭ карбидов в статических условиях при 1200 С. Показано, что керамики (TaTiNbZr)C и (TaTiNbZrW)C окисляются по линейному закону. Окисление (TaTiNbZrMo)C и (TaTiNbZrHf)C протекает по логарифмическому закону со значительным самоторможением. Механизм окисления определяется формированием плотных оксидных структур с сильной адгезией на границе раздела с не окисленным материалом. Определены энергии активации реакций окисления всех составов, которые характеризуют окисление в исследуемых составах как многостадийный процесс с образованием нескольких типов оксидов. Это также означает, что данная температура (1200 °C) является недостаточной для проявления параболических зависимостей в законе окисления.

Лучшим составам с точки зрения жаростойкости является состав (TaTiNbZrHf)C, характеризующийся меньшей логарифмической константой прироста в сравнении с составом (TaTiNbZrMo)C, а также ввиду формирования суперструктуры $Hf_6Ta_2O_{17}$, обладающей наиболее плотной упаковкой атомов среди оксидных соединений и сильной адгезией с подложкой.

3. Методом Коутса-Редферна были рассчитаны энергии активации на основе зависимостей прироста массы при постепенном нагреве (ТГА). Результаты расчётов показали, что процесс окисления неоднороден и на определенных участках наблюдается изменение угла наклона кривой в характерных координатах $ln\left[-\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2}\right]$ от 1/T, что говорит о наличии нескольких реакций формирования окислов на поверхности.

4. Впервые исследован высокоэнтропийный карбид (HfTaTiNbZr)C, как в твердом состоянии, так и в жидком в диапазоне температур от 2500 до 5500 К. Получены следующие значения физических параметров: теплота плавления (1.4 кДж/г), температура солидуса и ликвидуса (3900 и 4300 К); энтальпия и теплоемкость (до 5500 К).

5. Высокоэнтропийные карбиды сохраняют свою целостность в высокотемпературном газовом потоке мощностью 2,8 МВт/м^2 при температуре до 2460 °C в течение 60 с. Наилучшую стойкость продемонстрировал СВС-ИПС образец (TaTiNbZrHf)C, что обусловлено образованием на поверхности соединений $Hf_6Ta_2O_{17}$ и $Nb_6Zr_2O_{17}$. Линейная скорость абляции карбида (TaTiNbZrHf)C составляет 2,22 мкм·с-1, что сопоставимо со значениями, полученных на композитах HfC-SiC, что может говорить о перспективность применения ВЭ карбидов в авиакосмической области.

6. Проведено облучение СВС-ИПС образца (TaTiNbZrHf)C ионами He мощностью 40 кэВ в диапазоне от 1E17 до 3E17 см$^{-2}$, которое не приводит к изменению фазового состава. Присутствует небольшой сдвиг дифракционных линий основной фазы в область меньших углов 2θ, что свидетельствует о росте параметра решетки. Результаты исследования стойкости к облучению быстрыми нейтронами позволяют сделать вывод о перспективной возможности использования ВЭ карбида состава (TaTiNbZrHf)C для изготовления тепловыделяющих элементов.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. С помощью численного моделирования при использовании расчетов распределения энергий ячеек методом «AFLOW» предложены 4 состава: $(Ta_{0.25}Ti_{0.25}Nb_{0.25}Zr_{0.25})C$, $(Ta_{0.2}Ti_{0.2}Nb_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2})C$, $(Ta_{0.2}Ti_{0.2}Nb_{0.2}Zr_{0.2}W_{0.2})C$ и $(Ta_{0.2}Ti_{0.2}Nb_{0.2}Zr_{0.2}Mo_{0.2})C$. Проведена теоретическая оценка возможности формирования и стабильности ВЭ карбидов. Полученные значения EFA для (TaTiNbZr)C, (TaTiNbZrMo)C, (TaTiNbZrW)C и (TaTiNbZrHf)C соответственно составили 102, 76, 65 и 99 эВ/атом$^{-1}$, которые выше порогового значения – 60 эВ/атом$^{-1}$, следовательно выбранные составы имеют наибольшую вероятность формирования структуры ВЭ карбида на основе всех элементов, входящих в состав.

2. В результате исследования влияние ВЭМО на структуру и фазовый состав порошковой смеси (Hf+Ta+Ti+Nb+Zr)+C показано, что при высокоэнергетическом режиме обработки формируется ВЭ карбид с ГЦК решеткой. Использование низкоэнергетических режимов приводит к формированию композиционной структуры с наноразменными слоями металлов и углерода.

3. Установлена возможность получения ВЭ карбидов методом СВС. Показано, что горение реакционных смесей (Ta/Ti/Nb/Zr)/C и (Ta/Ti/Nb/Zr/X)/C (где X=Hf, Mo или W) приводит к формированию высокоэнтропийного карбида с ГЦК структурой. Для составов (Ta/Ti/Nb/Zr)/C и (Ta/Ti/Nb/Zr/Hf)/C установлено влияние дисперсности реакционной среды на структурообразование при горении. Показано, что в обоих случаях формирование продукта происходит через жидкую фазу, однако, дисперсность реакционной среды значимо влияет на структуру конечного продукта. В случае наноразмерной реакционной смеси (Ta/Ti/Nb/Zr/Hf)/C морфология исходного порошка наследуется СВС порошком, а для субмикронной смеси (Ta/Ti/Nb/Zr)/C происходит образование кольцевых структур зерен, что объясняется разной скоростью кристаллизации субмикронных и наноразмерных объемов реакционных смесей при СВС.

4. Проведено сравнение экспериментальных и рассчитанных значений параметра решетки и механических свойств ВЭ карбидов. Установлено, что

рассчитанные в рамках методики «AFLOW» параметры решеток лучше согласуются с экспериментальными значениями, чем альтернативные методы расчета EOS и SQS. На основании данной методики также были рассчитаны прогнозируемые значения механических характеристик. Разница экспериментальных и рассчитанных значений трещиностойкости и твердости не превышает 20% по сравнению с экспериментальными данными. Таким образом примененные методы моделирования могут быть использованы для первичной оценки механических характеристик ВЭ керамик.

5. Проведены комплексные исследования окисления исследуемых ВЭ карбидов. Показано, что жаростойкость всех ВЭ карбидов превосходит таковую для монокарбидов отдельных металлов. Худшую жаростойкость имеет (TaTiNbZr)C, а его легирование Hf, Mo и W повышает стойкость к высокотемпературному окислению. Показано, что состав (TaTiNbZrHf)C обладает наилучшей жаростойкость из представленных в работе ВЭ карбидов, что достигается за счет образования в интервале от 800 до 1200 °C беспористых оксидных пленок, состоящих из оксидов типа $TiNb_2O_7$ и $Ta_2Hf_6O_{17}$.

6. Впервые исследован комплекс теплофизических свойств высокоэнтропийного карбида (TaTiNbZrHf)C. Получены следующие величины: теплота плавления (1,4 кДж/г), температура солидуса и ликвидуса (3900 и 4300 К); зависимость энтальпии и теплоемкости в диапазоне температур от 2500 до 5500 К. Показано, что карбид (TaTiNbZrHf)C характеризуется высокой стойкостью к радиационному облучению (величина разбухания решетки 3 %) и превосходит монокарбид ZrC (4 – 5 %). По результатам газодинамических испытаний установлено, что линейная скорость абляции карбида (TaTiNbZrHf)C составляет 2,22 мкм·с$^{-1}$, что сопоставимо со значениями, полученных на композитах HfC-SiC, что может говорить о перспективность применения ВЭ карбидов в авиакосмической области.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Abdellahi M., Bahmanpour H., Bahmanpour M. The best conditions for minimizing the synthesis time of nanocomposites during high energy ball milling: Modeling and optimizing // Ceram. Int. 2014. Т. 40. № 7. С. 9675–9692.

2. Agarwal S. и др. Neutron irradiation-induced microstructure damage in ultra-high temperature ceramic TiC // Acta Mater. 2020. Т. 186. С. 1–10.

3. Anand G. и др. Phase stability and distortion in high-entropy oxides // Acta Mater. 2018. Т. 146. С. 119–125.

4. Balcerzak M. и др. Mechanochemical Synthesis of (Co,Cu,Mg,Ni,Zn)O High-Entropy Oxide and Its Physicochemical Properties // J. Electron. Mater. 2019 4811. 2019. Т. 48. № 11. С. 7105–7113.

5. Barbarossa S. и др. Ultra high temperature high-entropy borides: Effect of graphite addition on oxides removal and densification behaviour // Ceram. Int. 2021a. Т. 47. № 5. С. 6220–6231.

6. Barbarossa S. и др. Fabrication and Characterization of Quinary High Entropy-Ultra-High Temperature Diborides // Ceram. 2021, Vol. 4, Pages 108-120. 2021b. Т. 4. № 2. С. 108–120.

7. Bellosi A., Monteverde F., Sciti D. Fast Densification of Ultra-High-Temperature Ceramics by Spark Plasma Sintering // Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2006. Т. 3. № 1. С. 32–40.

8. Benjamin J. S., Volin T. E. The mechanism of mechanical alloying // Metall. Trans. 1974 58. 1974. Т. 5. № 8. С. 1929–1934.

9. Bérardan D. и др. Colossal dielectric constant in high entropy oxides // Phys. status solidi – Rapid Res. Lett. 2016. Т. 10. № 4. С. 328–333.

10. Biesuz M. и др. Interfacial reaction between ZrNbHfTa foil and graphite: Formation of high-entropy carbide and the effect of heating rate on its microstructure // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. Т. 40. № 7. С. 2699–2708.

11. Braic M. и др. Characteristics of (TiAlCrNbY)C films deposited by reactive magnetron sputtering // Surf. Coatings Technol. 2010. Т. 204. № 12–13. С. 2010–2014.

12. Braic M. и др. Deposition and characterization of multi-principal-element

(CuSiTiYZr)C coatings // Appl. Surf. Sci. 2013. T. 284. C. 671–678.

13. Braic V. и др. Nanostructured multi-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C hard coatings // Surf. Coatings Technol. 2012a. T. 211. C. 117–121.

14. Braic V. и др. Characterization of multi-principal-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C coatings for biomedical applications // J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 2012b. T. 10. C. 197–205.

15. Braic V. и др. Nanostructured multi-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C hard coatings // Surf. Coatings Technol. 2012c. T. 211. C. 117–121.

16. Braic V. и др. Effects of substrate temperature and carbon content on the structure and properties of (CrCuNbTiY)C multicomponent coatings // Surf. Coatings Technol. 2014. T. 258. C. 996–1005.

17. Braun J. L. и др. Charge-Induced Disorder Controls the Thermal Conductivity of Entropy-Stabilized Oxides // Adv. Mater. 2018. T. 30. № 51. C. 1805004.

18. Cai F. и др. Fabrication and properties of Cf/($Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}$)C-SiC high-entropy ceramic matrix composites via precursor infiltration and pyrolysis // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. T. 41. № 12. C. 5863–5871.

19. Cantor B. и др. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys // Mater. Sci. Eng. A. 2004. T. 375–377. № 1- 2 SPEC. ISS. C. 213–218.

20. Cantor B. Multicomponent and High Entropy Alloys // 2014. C. 4749–4768.

21. Castle E. и др. Processing and Properties of High-Entropy Ultra-High Temperature Carbides // Sci. Rep. 2018a. T. 8. № 1. C. 1–12.

22. Castle E. и др. Processing and Properties of High-Entropy Ultra-High Temperature Carbides // Sci. Reports 2018 81. 2018b. T. 8. № 1. C. 1–12.

23. Castle E. и др. Processing and Properties of High-Entropy Ultra-High Temperature Carbides // Sci. Reports 2018 81. 2018c. T. 8. № 1. C. 1–12.

24. Castle E. и др. Processing and Properties of High-Entropy Ultra-High Temperature Carbides // Sci. Reports 2018 81. 2018d. T. 8. № 1. C. 1–12.

25. Chamberlain A. L. и др. High-Strength Zirconium Diboride-Based Ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 2004. T. 87. № 6. C. 1170–1172.

26. Chellali M. R. и др. On the homogeneity of high entropy oxides: An

investigation at the atomic scale // Scr. Mater. 2019. Т. 166. С. 58–63.

27. Chen C. S. и др. Novel cermet material of WC/multi-element alloy // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2014. Т. 43. С. 200–204.

28. Chen H. и др. Mechanochemical Synthesis of High Entropy Oxide Materials under Ambient Conditions: Dispersion of Catalysts via Entropy Maximization // ACS Mater. Lett. 2019a. Т. 1. № 1. С. 83–88.

29. Chen H. и др. High porosity and low thermal conductivity high entropy (Zr0.2Hf0.2Ti0.2Nb0.2Ta0.2)C // J. Mater. Sci. Technol. 2019b. Т. 35. № 8. С. 1700–1705.

30. Chen H. и др. Porous high entropy (Zr0.2Hf0.2Ti0.2Nb0.2Ta0.2)B2: A novel strategy towards making ultrahigh temperature ceramics thermal insulating // J. Mater. Sci. Technol. 2019c. Т. 35. № 10. С. 2404–2408.

31. Chen H. и др. High entropy (Yb0.25Y0.25Lu0.25Er0.25)2SiO5 with strong anisotropy in thermal expansion // J. Mater. Sci. Technol. 2020a. Т. 36. С. 134–139.

32. Chen J. и др. Stability and Compressibility of Cation-Doped High-Entropy Oxide MgCoNiCuZnO5 // J. Phys. Chem. C. 2019d. Т. 123. № 29. С. 17735–17744.

33. Chen K. и др. A five-component entropy-stabilized fluorite oxide // J. Eur. Ceram. Soc. 2018. Т. 38. № 11. С. 4161–4164.

34. Chen R. и др. Effects of nitriding on the microstructure and properties of VAlTiCrMo high-entropy alloy coatings by sputtering technique // J. Alloys Compd. 2020b. Т. 827. С. 153836.

35. Chen T. K., Wong M. S. Thermal stability of hard transparent AlxCoCrCuFeNi oxide thin films // Surf. Coatings Technol. 2008. Т. 203. № 5–7. С. 495–500.

36. Chen Y. и др. One-dimensional nanomaterials synthesized using high-energy ball milling and annealing process // Sci. Technol. Adv. Mater. 2006. Т. 7. № 8. С. 839–846.

37. Chicardi E. и др. Synthesis of all equiatomic five-transition metals High Entropy Carbides of the IVB (Ti, Zr, Hf) and VB (V, Nb, Ta) groups by a low temperature route // Ceram. Int. 2020. Т. 46. № 13. С. 21421–21430.

38. Chicardi E., García-Garrido C., Gotor F. J. Low temperature synthesis of an

equiatomic (TiZrHfVNb)C5 high entropy carbide by a mechanically-induced carbon diffusion route // Ceram. Int. 2019. Т. 45. № 17. С. 21858–21863.

39. Cologna M., Francis J. S. C., Raj R. Field assisted and flash sintering of alumina and its relationship to conductivity and MgO-doping // J. Eur. Ceram. Soc. 2011. Т. 31. № 15. С. 2827–2837.

40. Csanádi T. и др. Small scale fracture and strength of high-entropy carbide grains during microcantilever bending experiments // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. Т. 40. № 14. С. 4774–4782.

41. Dąbrowa J. и др. Synthesis and microstructure of the (Co,Cr,Fe,Mn,Ni)3O4 high entropy oxide characterized by spinel structure // Mater. Lett. 2018. Т. 216. С. 32–36.

42. Deluigi O. R. и др. Simulations of primary damage in a High Entropy Alloy: Probing enhanced radiation resistance // Acta Mater. 2021. Т. 213. С. 116951.

43. Demirskyi D. и др. High-temperature flexural strength performance of ternary high-entropy carbide consolidated via spark plasma sintering of TaC, ZrC and NbC // Scr. Mater. 2019. Т. 164. С. 12–16.

44. Demirskyi D., Vasylkiv O. Consolidation and grain growth of tantalum diboride during spark plasma sintering // Ceram. Int. 2016. Т. 42. № 14. С. 16396–16400.

45. Dippo O. F. и др. Bulk high-entropy nitrides and carbonitrides // Sci. Reports 2020 101. 2020. Т. 10. № 1. С. 1–11.

46. Djenadic R. и др. Multicomponent equiatomic rare earth oxides // Mater. Res. Lett. 2017. Т. 5. № 2. С. 102–109.

47. Du B., Liu H., Chu Y. Fabrication and characterization of polymer-derived high-entropy carbide ceramic powders // J. Am. Ceram. Soc. 2020. Т. 103. № 8. С. 4063–4068.

48. Duan L., Zhao X., Wang Y. Comparative ablation behaviors of C/SiC-HfC composites prepared by reactive melt infiltration and precursor infiltration and pyrolysis routes // Ceram. Int. 2017. Т. 43. № 18. С. 16114–16120.

49. Dusza J. и др. Microstructure of (Hf-Ta-Zr-Nb)C high-entropy carbide at micro and nano/atomic level // J. Eur. Ceram. Soc. 2018a. Т. 38. № 12. С. 4303–4307.

50. Dusza J. и др. Microstructure of (Hf-Ta-Zr-Nb)C high-entropy carbide at micro and nano/atomic level // J. Eur. Ceram. Soc. 2018b. Т. 38. № 12. С. 4303–4307.

51. Fahrenholtz W. G. Thermodynamic Analysis of ZrB2–SiC Oxidation: Formation of a SiC-Depleted Region // J. Am. Ceram. Soc. 2007. Т. 90. № 1. С. 143–148.

52. Failla S. и др. Formation of high entropy metal diborides using arc-melting and combinatorial approach to study quinary and quaternary solid solutions // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. Т. 40. № 3. С. 588–593.

53. Fecht H. J. и др. Nanocrystalline metals prepared by high-energy ball milling // Metall. Trans. A 1990 219. 1990. Т. 21. № 9. С. 2333–2337.

54. Feng L. и др. Synthesis of single-phase high-entropy carbide powders // Scr. Mater. 2019. Т. 162. С. 90–93.

55. Feng L. и др. Strength of single-phase high-entropy carbide ceramics up to 2300°C // J. Am. Ceram. Soc. 2021a. Т. 104. № 1. С. 419–427.

56. Feng L. и др. Effect of Nb content on the phase composition, densification, microstructure, and mechanical properties of high-entropy boride ceramics // J. Eur. Ceram. Soc. 2021b. Т. 41. № 1. С. 92–100.

57. Feng L. и др. Strength of single-phase high-entropy carbide ceramics up to 2300°C // J. Am. Ceram. Soc. 2021c. Т. 104. № 1. С. 419–427.

58. Feng L. и др. Superhard high-entropy AlB2-type diboride ceramics // Scr. Mater. 2021d. Т. 199. С. 113855.

59. Feng L., Fahrenholtz W. G., Brenner D. W. High-Entropy Ultra-High-Temperature Borides and Carbides: A New Class of Materials for Extreme Environments // https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-080819-121217. 2021. Т. 51. С. 165–185.

60. Feng L., Fahrenholtz W. G., Hilmas G. E. Low-temperature sintering of single-phase, high-entropy carbide ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 2019a. Т. 102. № 12. С. 7217–7224.

61. Feng L., Fahrenholtz W. G., Hilmas G. E. Low-temperature sintering of single-phase, high-entropy carbide ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 2019b. Т. 102. № 12. С. 7217–7224.

62. Feng L., Fahrenholtz W. G., Hilmas G. E. Low-temperature sintering of single-phase, high-entropy carbide ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 2019c. Т. 102. № 12. С. 7217–7224.

63. Fieandt K. von и др. Influence of N content on structure and mechanical properties of multi-component Al-Cr-Nb-Y-Zr based thin films by reactive magnetron sputtering // Surf. Coatings Technol. 2020. Т. 389. С. 125614.

64. Fracchia M. и др. A new eight-cation inverse high entropy spinel with large configurational entropy in both tetrahedral and octahedral sites: Synthesis and cation distribution by X-ray absorption spectroscopy // Scr. Mater. 2020. Т. 188. С. 26–31.

65. Fultz B. Progress in Materials Science Vibrational thermodynamics of materials // Prog. Mater. Sci. 2010. Т. 55. № 4. С. 247–352.

66. Gao N. и др. Strengthening of a CrMnFeCoNi high-entropy alloy by carbide precipitation // J. Alloys Compd. 2019. Т. 792. С. 1028–1035.

67. Gasch M. и др. Processing, properties and arc jet oxidation of hafnium diboride/silicon carbide ultra high temperature ceramics // J. Mater. Sci. 2004. Т. 39. № 19. С. 5925–5937.

68. Gaskell D. R., Laighlin D. E. Introduction to the thermodynamics of materials. : Taylor & Francis Group, 2018. Вып. sixth. 694 с.

69. Gild J. и др. High-Entropy Metal Diborides: A New Class of High-Entropy Materials and a New Type of Ultrahigh Temperature Ceramics // Sci. Rep. 2016. Т. 6. № October. С. 2–11.

70. Gild J. и др. High-entropy fluorite oxides // J. Eur. Ceram. Soc. 2018a. Т. 38. № 10. С. 3578–3584.

71. Gild J. и др. High-entropy fluorite oxides // J. Eur. Ceram. Soc. 2018b. Т. 38. № 10. С. 3578–3584.

72. Gild J. и др. A high-entropy silicide: (Mo0.2Nb0.2Ta0.2Ti0.2W0.2)Si2 // J. Mater. 2019a. Т. 5. № 3. С. 337–343.

73. Gild J. и др. Reactive flash spark plasma sintering of high-entropy ultrahigh temperature ceramics // Scr. Mater. 2019b. Т. 170. С. 106–110.

74. Gild J. и др. A high-entropy silicide: (Mo0.2Nb0.2Ta0.2Ti0.2W0.2)Si2 // J.

Mater. 2019c. T. 5. № 3. C. 337–343.

75. Gild J. и др. Thermal conductivity and hardness of three single-phase high-entropy metal diborides fabricated by borocarbothermal reduction and spark plasma sintering // Ceram. Int. 2020. T. 46. № 5. C. 6906–6913.

76. Gong B. и др. Continuously Enhanced Structural Disorder to Suppress the Lattice Thermal Conductivity of ZrNiSn-Based Half-Heusler Alloys by Multielement and Multisite Alloying with Very Low Hf Content // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. T. 11. № 14. C. 13397–13404.

77. Gostintsev Y. A. и др. Principles of combustion of tantalum-carbon mixtures // Combust. Explos. Shock Waves 1979 144. 1978. T. 14. № 4. C. 455–460.

78. Grzesik Z. и др. Defect structure and transport properties of (Co,Cr,Fe,Mn,Ni)3O4 spinel-structured high entropy oxide // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. T. 40. № 3. C. 835–839.

79. Guo R. F. и др. Ultrafast high-temperature sintering of bulk oxides // Scr. Mater. 2021. T. 193. C. 103–107.

80. Ha H. G.-M. H.-D. Mechanism on the Synthesis of Titanium Carbide by SHS (Self-Propagating High-Temperature Synthesis) Method // J. Korean Ceram. Soc. 1994. T. 31. № 11. C. 1249–1258.

81. Han X. и др. Improved creep resistance of high entropy transition metal carbides // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. T. 40. № 7. C. 2709–2715.

82. Harrington T. J. и др. Acta Materialia Phase stability and mechanical properties of novel high entropy transition metal carbides // Acta Mater. 2019a. T. 166. C. 271–280.

83. Harrington T. J. и др. Phase stability and mechanical properties of novel high entropy transition metal carbides // Acta Mater. 2019b. T. 166. C. 271–280.

84. He Y. и др. Vacancy effect on the preparation of high-entropy carbides // J. Mater. Sci. 2020. T. 55. № 16. C. 6754–6760.

85. Herbert U., Winston R. CORROSION AND CORROSION CONTROL. USA: Wiley, 1985. Вып. 3. 456 с.

86. Hsieh M. H. и др. Structure and properties of two Al-Cr-Nb-Si-Ti high-entropy nitride coatings // Surf. Coatings Technol. 2013. T. 221. C. 118–123.

87. Huang L. и др. An efficient ab-initio quasiharmonic approach for the thermodynamics of solids // Comput. Mater. Sci. 2016. Т. 120. С. 84–93.

88. Huang P.-K., Yeh J.-W. Effects of substrate bias on structure and mechanical properties of (AlCrNbSiTiV)N coatings // J. Phys. D. Appl. Phys. 2009. Т. 42. № 11. С. 115401.

89. Huang P. K. и др. Multi-principal-element alloys with improved oxidation and wear resistance for thermal spray coating // Adv. Eng. Mater. 2004. Т. 6. № 1–2. С. 74–78.

90. Hwang S. S., Vasiliev A. L., Padture N. P. Improved processing and oxidation-resistance of ZrB2 ultra-high temperature ceramics containing SiC nanodispersoids // Mater. Sci. Eng. A. 2007. Т. 464. № 1–2. С. 216–224.

91. Iwan S. и др. High-pressure high-temperature synthesis and thermal equation of state of high-entropy transition metal boride // AIP Adv. 2021. Т. 11. № 3. С. 035107.

92. Jiang M. и др. A comparative study of low energy radiation responses of SiC, TiC and ZrC // Acta Mater. 2016. Т. 110. С. 192–199.

93. Jiang S. и др. A new class of high-entropy perovskite oxides // Scr. Mater. 2018. Т. 142. С. 116–120.

94. Jiang S. и др. Elastic and thermodynamic properties of high entropy carbide (HfTaZrTi)C and (HfTaZrNb)C from ab initio investigation // Ceram. Int. 2020. Т. 46. № 10. С. 15104–15112.

95. Jiang S. и др. Mechanical behavior of high entropy carbide (HfTaZrTi) C and (HfTaZrNb) C under high pressure : Ab initio study // 2021. № September 2020. С. 1–11.

96. Jones N. G. и др. On the entropic stabilisation of an Al0.5CrFeCoNiCu high entropy alloy // Intermetallics. 2014. Т. 54. С. 148–153.

97. Jones N. G. и др. Phase evolution in an Al0.5CrFeCoNiCu High Entropy Alloy // Intermetallics. 2016. Т. 71. С. 43–50.

98. Jones N. G., Christofidou K. A., Stone H. J. Rapid precipitation in an Al0.5CrFeCoNiCu high entropy alloy // Mater. Sci. Technol. (United Kingdom). 2015. Т. 31. № 10. С. 1171–1177.

99. Jones N. G., Frezza A., Stone H. J. Phase equilibria of an Al0.5CrFeCoNiCu high entropy alloy // Mater. Sci. Eng. A. 2014. Т. 615. С. 214–221.

100. Kan W. H. и др. Precipitation of (Ti, Zr, Nb, Ta, Hf)C high entropy carbides in a steel matrix // Materialia. 2020. Т. 9. С. 100540.

101. Kannan R., Rangaraj L. Properties of Cf/SiC-ZrB2-TaxCy composite produced by reactive hot pressing and polymer impregnation pyrolysis (RHP/PIP) // J. Eur. Ceram. Soc. 2019. Т. 39. № 7. С. 2257–2265.

102. Kao Y. F. и др. Electrical, magnetic, and Hall properties of AlxCoCrFeNi high-entropy alloys // J. Alloys Compd. 2011a. Т. 509. № 5. С. 1607–1614.

103. Kao Y. F. и др. Electrical, magnetic, and Hall properties of AlxCoCrFeNi high-entropy alloys // J. Alloys Compd. 2011b. Т. 509. № 5. С. 1607–1614.

104. Katoh Y. и др. Properties of zirconium carbide for nuclear fuel applications // J. Nucl. Mater. 2013. Т. 441. № 1–3. С. 718–742.

105. Kumar A. и др. Flash assisted synthesis and densification of five component high entropy oxide (Mg, Co, Cu, Ni, Zn)O at 350 °C in 3 min // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. Т. 40. № 8. С. 3358–3362.

106. Kurbatkina V. V. и др. SHS Processing and Consolidation of Ta–Ti–C, Ta–Zr–C, and Ta–Hf–C Carbides for Ultra-High-Temperatures Application // Adv. Eng. Mater. 2018. Т. 20. № 8. С. 1701075.

107. Lai C. H. и др. Preparation and characterization of AlCrTaTiZr multi-element nitride coatings // Surf. Coatings Technol. 2006. Т. 201. № 6. С. 3275–3280.

108. Le D. D. и др. Microstructural Investigation of CoCrFeMnNi High Entropy Alloy Oxynitride Films Prepared by Sputtering Using an Air Gas // Met. Mater. Int. 2018. Т. 24. № 6. С. 1285–1292.

109. Lee H.-B. K. J.-W. Synthesis and Temperature Profile Analysis of ZrC by SHS Method // J. Korean Ceram. Soc. 1995. Т. 32. № 6. С. 659–668.

110. Lee Y. W. и др. Preparation of simulated inert matrix fuel with different powders by dry milling method // J. Nucl. Mater. 1999. Т. 274. № 1–2. С. 7–14.

111. Li F. и др. High-entropy pyrochlores with low thermal conductivity for thermal barrier coating materials // J. Adv. Ceram. 2019 84. 2019a. Т. 8. № 4. С. 576–

582.

112. Li F. и др. Liquid precursor-derived high-entropy carbide nanopowders // Ceram. Int. 2019b. Т. 45. № 17. С. 22437–22441.

113. LI J. и др. Effect of ZrC–SiC content on microstructure and ablation properties of C/C composites // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2016. Т. 26. № 10. С. 2653–2664.

114. Li M. и др. Oscillatory pressure sintering of high entropy (Zr0.2Ta0.2Nb0.2Hf0.2Mo0.2)B2 ceramic // Ceram. Int. 2021. Т. 47. № 6. С. 8707–8710.

115. Li M., Xu Q., Wang L. High-Temperature Chemical Stability of Hf6Ta2O17 Ceramic for Thermal Barrier Coatings // Key Eng. Mater. 2012. Т. 512–515. С. 635–638.

116. Li Q. и др. Fabrication and properties of 3-D Cf/ZrB2–ZrC–SiC composites via polymer infiltration and pyrolysis // Ceram. Int. 2013. Т. 39. № 5. С. 5937–5941.

117. Li R. и др. Thermal stability of AlCrTaTiZrMo-nitride high entropy film as a diffusion barrier for Cu metallization // J. Alloys Compd. 2019c. Т. 773. С. 482–489.

118. Li Y. и др. Multielemental single–atom-thick A layers in nanolaminated V2(Sn, A) C (A = Fe, Co, Ni, Mn) for tailoring magnetic properties // Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 2020. Т. 117. № 2. С. 820–825.

119. Licheri R. и др. Efficient technologies for the fabrication of dense TaB2-based ultra-high-temperature ceramics // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2010. Т. 2. № 8. С. 2206–2212.

120. Lin M. I. и др. Evolution of structure and properties of multi-component (AlCrTaTiZr)Ox films // Thin Solid Films. 2010. Т. 518. № 10. С. 2732–2737.

121. Liu D. и др. SiC whisker reinforced ZrO2 composites prepared by flash-sintering // J. Eur. Ceram. Soc. 2016. Т. 36. № 8. С. 2051–2055.

122. Liu D. и др. Synthesis of superfine high-entropy metal diboride powders // Scr. Mater. 2019. Т. 167. С. 110–114.

123. Liu D. и др. Ultrafast synthesis of entropy-stabilized oxide at room temperature // J. Eur. Ceram. Soc. 2020a. Т. 40. № 6. С. 2504–2508.

124. Liu D. и др. A novel of MSi2 high-entropy silicide: Be expected to improve

mechanical properties of MoSi2 // Mater. Lett. 2020b. Т. 268. С. 127629.

125. Liu D. и др. Phase evolution and properties of (VNbTaMoW)C high entropy carbide prepared by reaction synthesis // J. Eur. Ceram. Soc. 2020c. Т. 40. № 8. С. 2746–2751.

126. Liu J. и др. Dielectric and energy storage properties of flash-sintered high-entropy (Bi0.2Na0.2K0.2Ba0.2Ca0.2)TiO3 ceramic // Ceram. Int. 2020d. Т. 46. № 12. С. 20576–20581.

127. Liu J. X. и др. Mechanical properties of hot-pressed high-entropy diboride-based ceramics // J. Adv. Ceram. 2020 94. 2020e. Т. 9. № 4. С. 503–510.

128. Liu J. X., Kan Y. M., Zhang G. J. Pressureless Sintering of Tantalum Carbide Ceramics without Additives // J. Am. Ceram. Soc. 2010. Т. 93. № 2. С. 370–373.

129. Liu S. Y. и др. Phase stability, mechanical properties and melting points of high-entropy quaternary metal carbides from first-principles // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. Т. 41. № 13. С. 6267–6274.

130. Liu W. H. и др. Grain growth and the Hall-Petch relationship in a high-entropy FeCrNiCoMn alloy // Scr. Mater. 2013. Т. 68. № 7. С. 526–529.

131. Lu C. и др. Enhancing radiation tolerance by controlling defect mobility and migration pathways in multicomponent single-phase alloys // Nat. Commun. 2016. Т. 7.

132. Lu K. и др. Microstructures and mechanical properties of high-entropy (Ti0.2Zr0.2Hf0.2Nb0.2Ta0.2)C ceramics with the addition of SiC secondary phase // J. Eur. Ceram. Soc. 2020a. Т. 40. № 5. С. 1839–1847.

133. Lu K. и др. Microstructures and mechanical properties of high-entropy (Ti0.2Zr0.2Hf0.2Nb0.2Ta0.2)C ceramics with the addition of SiC secondary phase // J. Eur. Ceram. Soc. 2020b. Т. 40. № 5. С. 1839–1847.

134. Lu W. и др. Single-phase formation and mechanical properties of (TiZrNbTaMo)C high-entropy ceramics: First-principles prediction and experimental study // J. Eur. Ceram. Soc. 2022. Т. 42. № 5. С. 2021–2027.

135. Lu Y. и др. A promising new class of irradiation tolerant materials: Ti2ZrHfV0.5Mo0.2 high-entropy alloy // J. Mater. Sci. Technol. 2019. Т. 35. № 3. С. 369–373.

136. Malinovskis P. и др. Synthesis and characterization of multicomponent (CrNbTaTiW)C films for increased hardness and corrosion resistance // Mater. Des. 2018. Т. 149. С. 51–62.

137. Mamedov V. Spark plasma sintering as advanced PM sintering method // Powder Metall. 2002. Т. 45. № 4. С. 322–328.

138. Mao A. и др. Facile synthesis and ferrimagnetic property of spinel (CoCrFeMnNi)3O4 high-entropy oxide nanocrystalline powder // J. Mol. Struct. 2019. Т. 1194. С. 11–18.

139. Mao A. и др. A new class of spinel high-entropy oxides with controllable magnetic properties // J. Magn. Magn. Mater. 2020. Т. 497. С. 165884.

140. Mayrhofer P. H. и др. High-entropy ceramic thin films; A case study on transition metal diborides // Scr. Mater. 2018. Т. 149. С. 93–97.

141. Merzhanov A. G. Combustion processes that synthesize materials // J. Mater. Process. Technol. 1996. Т. 56. № 1–4. С. 222–241.

142. Merzhanov A. G., Borovinskaya I. P. A New Class of Combustion Processes† // https://doi.org/10.1080/00102207508946671. 2010. Т. 10. № 5–6. С. 195–201.

143. Mhadhbi M., Mhadhbi M. Modelling of the High-Energy Ball Milling Process // Adv. Mater. Phys. Chem. 2021. Т. 11. № 1. С. 31–44.

144. Minato K. и др. Fission product release from ZrC-coated fuel particles during postirradiation heating at 1600°C // J. Nucl. Mater. 1995. Т. 224. № 1. С. 85–92.

145. Miracle D. B. и др. Exploration and development of high entropy alloys for structural applications // Entropy. 2014. Т. 16. № 1. С. 494–525.

146. Monteverde F. и др. Compositional pathways and anisotropic thermal expansion of high-entropy transition metal diborides // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. Т. 41. № 13. С. 6255–6266.

147. Monteverde F., Saraga F., Gaboardi M. Compositional disorder and sintering of entropy stabilized (Hf,Nb,Ta,Ti,Zr)B2 solid solution powders // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. Т. 40. № 12. С. 3807–3814.

148. Moskovskikh D. и др. Extremely hard and tough high entropy nitride ceramics // Sci. Reports 2020 101. 2020a. Т. 10. № 1. С. 1–8.

149. Moskovskikh D. O. и др. High-entropy (HfTaTiNbZr)C and (HfTaTiNbMo)C carbides fabricated through reactive high-energy ball milling and spark plasma sintering // Ceram. Int. 2020b. Т. 46. № 11. С. 19008–19014.

150. Mossino P. Some aspects in self-propagating high-temperature synthesis // Ceram. Int. 2004. Т. 30. № 3. С. 311–332.

151. Mukasyan A. S. и др. Direct Combustion Synthesis of Silicon Carbide Nanopowder from the Elements // J. Am. Ceram. Soc. 2013. Т. 96. № 1. С. 111–117.

152. Mukasyan A. S., Rogachev A. S. Discrete reaction waves: Gasless combustion of solid powder mixtures // Prog. Energy Combust. Sci. 2008. Т. 34. № 3. С. 377–416.

153. Murty B. S., Yeh J. W., Ranganathan S. High-entropy alloys. : Elsevier Ltd, 2014.

154. Nguyen T. X. и др. Exploring the First High-Entropy Thin Film Libraries: Composition Spread-Controlled Crystalline Structure // ACS Comb. Sci. 2020. Т. 22. № 12. С. 858–866.

155. Nisar A. и др. A perspective on challenges and opportunities in developing high entropy-ultra high temperature ceramics // Ceram. Int. 2020. Т. 46. № 16. С. 25845–25853.

156. Ogawa T. и др. Performance of ZrC-Coated Particle Fuel in Irradiation and Postirradiation Heating Tests // J. Am. Ceram. Soc. 1992. Т. 75. № 11. С. 2985–2990.

157. Ogawa T., Ikawa K. High-temperature heating experiments on unirradiated ZrC-coated fuel particles // J. Nucl. Mater. 1981. Т. 99. № 1. С. 85–93.

158. Otto F. и др. Decomposition of the single-phase high-entropy alloy CrMnFeCoNi after prolonged anneals at intermediate temperatures // Acta Mater. 2016. Т. 112. С. 40–52.

159. Pak A. Y. и др. Production of HfTaTiNbZrC5 High-Entropy Carbide Micropowder in the Plasma of an Atmospheric Pressure Arc Discharge // J. Eng. Phys. Thermophys. 2021. Т. 94. № 1. С. 88–94.

160. Peng C. и др. A novel non-stoichiometric medium-entropy carbide stabilized by anion vacancies // J. Mater. Sci. Technol. 2020. Т. 51. С. 161–166.

161. Peng Z. и др. Novel refractory high-entropy ceramics: Transition metal

carbonitrides with superior ablation resistance // Corros. Sci. 2021a. T. 184. № November 2020. C. 109359.

162. Peng Z. и др. Novel refractory high-entropy ceramics: Transition metal carbonitrides with superior ablation resistance // Corros. Sci. 2021b. T. 184. C. 109359.

163. Pickering E. J., Stone H. J., Jones N. G. Fine-scale precipitation in the high-entropy alloy Al0.5CrFeCoNiCu // Mater. Sci. Eng. A. 2015. T. 645. C. 65–71.

164. Pötschke J. и др. Production and Properties of High Entropy Carbide Based Hardmetals // Met. 2021, Vol. 11, Page 271. 2021a. T. 11. № 2. C. 271.

165. Pötschke J. и др. Preparation of high-entropy carbides by different sintering techniques // J. Mater. Sci. 2021b. T. 56. № 19. C. 11237–11247.

166. Qin M. и др. Dissolving and stabilizing soft WB2 and MoB2 phases into high-entropy borides via boron-metals reactive sintering to attain higher hardness // J. Eur. Ceram. Soc. 2020a. T. 40. № 12. C. 4348–4353.

167. Qin M. и др. A new class of high-entropy M3B4 borides // J. Adv. Ceram. 2020 101. 2020b. T. 10. № 1. C. 166–172.

168. Qin M. и др. A new class of high-entropy M3B4 borides // J. Adv. Ceram. 2020 101. 2020c. T. 10. № 1. C. 166–172.

169. Ranganathan S. Alloyed pleasures: Multimetallic cocktails // Curr. Sci. 2003. T. 85. № 10. C. 1404–1406.

170. Rogachev A. S. и др. High-Entropy-Alloy Binder for TiC-Based Cemented Carbide by SHS Method // Int. J. Self-Propagating High-Temperature Synth. 2019. T. 28. № 3. C. 196–198.

171. Rost C. M. и др. Carbon bonding controls the electron and phonon thermal conductivity in high entropy carbides of Mechanical and Aerospace Engineering , University of Virginia , Charlottesville , Virginia 22904 , USA Address : Department of Physics and Astronomy , James M.

172. Rost C. M. и др. ARTICLE Entropy-stabilized oxides // Nat. Commun. 2015. T. 6.

173. Sahlberg M. и др. Superior hydrogen storage in high entropy alloys // Sci. Rep. 2016. T. 6.

174. Sarkar A. и др. Nanocrystalline multicomponent entropy stabilised transition metal oxides // J. Eur. Ceram. Soc. 2017a. Т. 37. № 2. С. 747–754.

175. Sarkar A. и др. Multicomponent equiatomic rare earth oxides with a narrow band gap and associated praseodymium multivalency // Dalt. Trans. 2017b. Т. 46. № 36. С. 12167–12176.

176. Sarkar A. и др. High entropy oxides for reversible energy storage // Nat. Commun. 2018. Т. 9. № 1.

177. Sarker P. и др. High-entropy high-hardness metal carbides discovered by entropy descriptors // Nat. Commun. № 2018. С. 1–10.

178. Sarker P. и др. High-entropy high-hardness metal carbides discovered by entropy descriptors // Nat. Commun. 2018. Т. 9. № 1.

179. Sedegov A. и др. Synthesis and study of high-entropy ceramics based on the carbides of refractory metals // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2019. Т. 558. № 1. С. 012043.

180. Senkov O. N. и др. Refractory high-entropy alloys // Intermetallics. 2010. Т. 18. № 9. С. 1758–1765.

181. Senkov O. N. и др. Mechanical properties of Nb25Mo25Ta 25W25 and V20Nb20Mo 20Ta20W20 refractory high entropy alloys // Intermetallics. 2011. Т. 19. № 5. С. 698–706.

182. Senkov O. N. и др. Accelerated exploration of multi-principal element alloys with solid solution phases // Nat. Commun. 2015. Т. 6. С. 1–10.

183. Shen W. J. и др. Superior Oxidation Resistance of (Al 0.34 Cr 0.22 Nb 0.11 Si 0.11 Ti 0.22) 50 N 50 High-Entropy Nitride // J. Electrochem. Soc. 2013. Т. 160. № 11. С. C531–C535.

184. Shen X. Q. и др. Preparation and characterization of diboride-based high entropy (Ti0.2Zr0.2Hf0.2Nb0.2Ta0.2)B2–SiC particulate composites // Ceram. Int. 2019. Т. 45. № 18. С. 24508–24514.

185. Silvestroni L. и др. TaB2-based ceramics: Microstructure, mechanical properties and oxidation resistance // J. Eur. Ceram. Soc. 2012. Т. 32. № 1. С. 97–105.

186. Snead L. L., Katoh Y., Kondo S. Effects of fast neutron irradiation on

zirconium carbide // J. Nucl. Mater. 2010. Т. 399. № 2–3. С. 200–207.

187. Storr B. и др. Single-Step Synthesis Process for High-Entropy Transition Metal Boride Powders Using Microwave Plasma // Ceram. 2021, Vol. 4, Pages 257-264. 2021. Т. 4. № 2. С. 257–264.

188. Stygar M. и др. Formation and properties of high entropy oxides in Co-Cr-Fe-Mg-Mn-Ni-O system: Novel (Cr,Fe,Mg,Mn,Ni)3O4 and (Co,Cr,Fe,Mg,Mn)3O4 high entropy spinels // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. Т. 40. № 4. С. 1644–1650.

189. Sun Q. и др. Single-phase (Hf-Mo-Nb-Ta-Ti)C high-entropy ceramic: A potential high temperature anti-wear material // Tribol. Int. 2021. Т. 157. № September 2020. С. 106883.

190. Sun S. K. и др. Reactive spark plasma sintering of ZrC and HfC ceramics with fine microstructures // Scr. Mater. 2013. Т. 69. № 2. С. 139–142.

191. Surani A. Confusion by design // 1993. Т. 366. № November. С. 303–304.

192. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling // Prog. Mater. Sci. 2001. Т. 46. № 1–2. С. 1–184.

193. Takeuchi A., Inoue A. 56 Calculations of Mixing Enthalpy and Mismatch Entropy for Ternary Amorphous Alloys.pdf // Mater. Trans. 2000. Т. 41. № 11(2000). С. 1372–1378.

194. Takeuchi A., Inoue A. Quantitative evaluation of critical cooling rate for metallic glasses // Mater. Sci. Eng. A304–306. 2001. Т. 306. С. 446–451.

195. Tallarita G. и др. Novel processing route for the fabrication of bulk high-entropy metal diborides // Scr. Mater. 2019. Т. 158. С. 100–104.

196. Tan Y. и др. Oxidation behaviours of high-entropy transition metal carbides in 1200 °C water vapor // J. Alloys Compd. 2020. Т. 816. С. 152523.

197. Tan Y. и др. Diverse oxidation behaviors of metal carbide solutions in high-temperature water vapor // Corros. Sci. 2021. Т. 191. С. 109758.

198. Tsai M. и др. High-Entropy Alloys : A Critical Review High-Entropy Alloys : A Critical Review // 2014. Т. 3831.

199. Tsai M. H. Physical properties of high entropy alloys // Entropy. 2013. Т. 15. № 12. С. 5338–5345.

200. Tseng K. P. и др. High-entropy, phase-constrained, lanthanide sesquioxide // J. Am. Ceram. Soc. 2020. Т. 103. № 1. С. 569–576.

201. Varma A. и др. Combustion Synthesis of Advanced Materials: Principles and Applications // Adv. Chem. Eng. 1998. Т. 24. № С. С. 79–226.

202. Vasylkiv O. и др. High hardness B aC b-(B xO y/BN) composites with 3D mesh-like fine grain-boundary structure by reactive spark plasma sintering // J. Nanosci. Nanotechnol. 2012. Т. 12. № 2. С. 959–965.

203. Vasylkiv O., Borodianska H., Sakka Y. Nanoreactor engineering and SPS densification of multimetal oxide ceramic nanopowders // J. Eur. Ceram. Soc. 2008. Т. 28. № 5. С. 919–927.

204. Vinnik D. A. и др. Extremely Polysubstituted Magnetic Material Based on Magnetoplumbite with a Hexagonal Structure: Synthesis, Structure, Properties, Prospects // Nanomater. 2019, Vol. 9, Page 559. 2019a. Т. 9. № 4. С. 559.

205. Vinnik D. A. и др. High-entropy oxide phases with magnetoplumbite structure // Ceram. Int. 2019b. Т. 45. № 10. С. 12942–12948.

206. Vinnik D. A. и др. The new extremely substituted high entropy (Ba,Sr,Ca,La)Fe6-x(Al,Ti,Cr,Ga,In,Cu,W)xO19 microcrystals with magnetoplumbite structure // Ceram. Int. 2020. Т. 46. № 7. С. 9656–9660.

207. Vladescu A. и др. In Vitro Biocompatibility of Si Alloyed Multi-Principal Element Carbide Coatings // PLoS One. 2016. Т. 11. № 8. С. e0161151.

208. Vorotilo S. и др. Phase stability and mechanical properties of carbide solid solutions with 2–5 principal metals // Comput. Mater. Sci. 2022. Т. 201. С. 110869.

209. Wagner A. и др. The potential of ultrasonically absorptive TPS materials for hypersonic vehicles // 20th AIAA Int. Sp. Planes Hypersonic Syst. Technol. Conf. 2015. 2015. № July. С. 1–11.

210. Wang F. и др. Irradiation Damage Behavior in Novel High-Entropy Carbide Ceramics.

211. Wang F. и др. Irradiation Damage Behavior in Novel High-Entropy Carbide Ceramics // Trans. Am. Nucl. Soc. 2019a. Т. 120. С. 327.

212. Wang F. и др. The effect of submicron grain size on thermal stability and

mechanical properties of high-entropy carbide ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 2020a. T. 103. № 8. C. 4463–4472.

213. Wang F. и др. The effect of submicron grain size on thermal stability and mechanical properties of high-entropy carbide ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 2020b. T. 103. № 8. C. 4463–4472.

214. Wang F. и др. Irradiation damage in (Zr0.25Ta0.25Nb0.25Ti0.25)C high-entropy carbide ceramics // Acta Mater. 2020c. T. 195. C. 739–749.

215. Wang H. и др. Oxidation behavior of (Hf0.2Ta0.2Zr0.2Ti0.2Nb0.2)C-xSiC ceramics at high temperature // Ceram. Int. 2020d. T. 46. № 8. C. 11160–11168.

216. Wang H. и др. Oxidation behavior of high-entropy carbide (Hf0.2Ta0.2Zr0.2Ti0.2Nb0.2)C at 1400–1600 °C // Ceram. Int. 2021a. T. 47. № 8. C. 10848–10854.

217. Wang H. и др. Oxidation behavior of high-entropy carbide (Hf0.2Ta0.2Zr0.2Ti0.2Nb0.2)C at 1400–1600 °C // Ceram. Int. 2021b. T. 47. № 8. C. 10848–10854.

218. Wang K. и др. Microstructure and mechanical properties of (TiZrNbTaMo)C high-entropy ceramic // J. Mater. Sci. Technol. 2020e. T. 39. C. 99–105.

219. Wang K. и др. Microstructure and mechanical properties of (TiZrNbTaMo)C high-entropy ceramic // J. Mater. Sci. Technol. 2020f. T. 39. C. 99–105.

220. Wang K. и др. Fabrication of high-entropy perovskite oxide by reactive flash sintering // Ceram. Int. 2020g. T. 46. № 11. C. 18358–18361.

221. Wang Q. и др. High entropy oxides as anode material for Li-ion battery applications: A practical approach // Electrochem. commun. 2019b. T. 100. C. 121–125.

222. Wang Q. и др. Multi-anionic and -cationic compounds: new high entropy materials for advanced Li-ion batteries // Energy Environ. Sci. 2019c. T. 12. № 8. C. 2433–2442.

223. Wang Y. и др. Enhanced Hardness in High-Entropy Carbides through Atomic Randomness // Adv. Theory Simulations. 2020h. T. 3. № 9. C. 2000111.

224. Wang Y. и др. Enhanced Hardness in High-Entropy Carbides through Atomic Randomness // Adv. Theory Simulations. 2020i. T. 3. № 9. C. 2000111.

225. Wang Y. и др. Ablation behavior of (Hf–Ta–Zr–Nb–Ti)C high-entropy carbide and (Hf–Ta–Zr–Nb–Ti)C–xSiC composites // J. Am. Ceram. Soc. 2022a. С. 1–12.

226. Wang Y. и др. Ablation behaviour of (Hf-Ta-Zr-Nb)C high entropy carbide ceramic at temperatures above 2100 °C // J. Mater. Sci. Technol. 2022b. Т. 113. С. 40–47.

227. Wang Y., Reece M. J. Oxidation resistance of (Hf-Ta-Zr-Nb)C high entropy carbide powders compared with the component monocarbides and binary carbide powders // Scr. Mater. 2021. Т. 193. С. 86–90.

228. Wei X. F. и др. Gradient microstructure development and grain growth inhibition in high-entropy carbide ceramics prepared by reactive spark plasma sintering // J. Eur. Ceram. Soc. 2020a. Т. 40. № 4. С. 935–941.

229. Wei X. F. и др. Gradient microstructure development and grain growth inhibition in high-entropy carbide ceramics prepared by reactive spark plasma sintering // J. Eur. Ceram. Soc. 2020b. Т. 40. № 4. С. 935–941.

230. Wheeler K. и др. Effect of sintering conditions on the microstructure and mechanical properties of ZrN as a surrogate for actinide nitride fuels // J. Nucl. Mater. 2007. Т. 366. № 3. С. 306–316.

231. Wie D. M. Van и др. The hypersonic environment: Required operating conditions and design challenges // J. Mater. Sci. 2004 3919. 2004. Т. 39. № 19. С. 5915–5924.

232. Witte R. и др. High-entropy oxides: An emerging prospect for magnetic rare-earth transition metal perovskites // Phys. Rev. Mater. 2019. Т. 3. № 3. С. 034406.

233. Wu W. H., Yang C. C., Yeh J. W. Industrial development of high-entropy alloys // Ann. Chim. Sci. des Mater. 2006. Т. 31. № 6. С. 737–747.

234. Xanthopoulou G., Vekinis G. An overview of some environmental applications of self-propagating high-temperature synthesis // Adv. Environ. Res. 2001. Т. 5. № 2. С. 117–128.

235. Xia S. qin и др. Irradiation Behavior in High Entropy Alloys // J. Iron Steel Res. Int. 2015. Т. 22. № 10. С. 879–884.

236. Xia Y. и др. One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications // Adv. Mater. 2003. Т. 15. № 5. С. 353–389.

237. Yan X. и др. (Hf0.2Zr0.2Ta0.2Nb0.2Ti0.2)C high-entropy ceramics with low thermal conductivity // J. Am. Ceram. Soc. 2018a. Т. 101. № 10. С. 4486–4491.

238. Yan X. и др. (Hf0.2Zr0.2Ta0.2Nb0.2Ti0.2)C high-entropy ceramics with low thermal conductivity // J. Am. Ceram. Soc. 2018b. Т. 101. № 10. С. 4486–4491.

239. Yan X. и др. (Hf0.2Zr0.2Ta0.2Nb0.2Ti0.2)C high-entropy ceramics with low thermal conductivity // J. Am. Ceram. Soc. 2018c. Т. 101. № 10. С. 4486–4491.

240. Yang J. и др. Influence of bilayer periods on structural and mechanical properties of ZrC/ZrB2 superlattice coatings // Appl. Surf. Sci. 2007. Т. 253. № 12. С. 5302–5305.

241. Ye B. и др. First-principles study, fabrication and characterization of (Zr 0.25 Nb 0.25 Ti 0.25 V 0.25)C high-entropy ceramics // Acta Mater. 2019a. Т. 170. С. 15–23.

242. Ye B. и др. Synthesis and characterization of (Zr1/3Nb1/3Ti1/3)C metal carbide solid-solution ceramic // J. Am. Ceram. Soc. 2019b. Т. 102. № 3. С. 919–923.

243. Ye B. и др. First-principles study, fabrication and characterization of (Zr0.25Nb0.25Ti0.25V0.25)C high-entropy ceramics // Acta Mater. 2019c. Т. 170. С. 15–23.

244. Ye B. и др. Oxidation behavior of (Hf0.2Zr0.2Ta0.2Nb0.2Ti0.2)C high-entropy ceramics at 1073-1473 K in air // Corros. Sci. 2019d. Т. 153. С. 327–332.

245. Ye B. и др. First-principles study, fabrication, and characterization of (Hf0.2Zr0.2Ta0.2Nb0.2Ti0.2)C high-entropy ceramic // J. Am. Ceram. Soc. 2019e. Т. 102. № 7. С. 4344–4352.

246. Ye B. и др. First-principles study, fabrication, and characterization of (Hf0.2Zr0.2Ta0.2Nb0.2Ti0.2)C high-entropy ceramic // J. Am. Ceram. Soc. 2019f. Т. 102. № 7. С. 4344–4352.

247. Ye B., Wen T., Chu Y. High-temperature oxidation behavior of (Hf0.2Zr0.2Ta0.2Nb0.2Ti0.2)C high-entropy ceramics in air // J. Am. Ceram. Soc. 2020. Т. 103. № 1. С. 500–507.

248. Yeh C. L., Liu E. W. Combustion synthesis of tantalum carbides TaC and Ta2C // J. Alloys Compd. 2006. Т. 415. № 1–2. С. 66–72.

249. Yeh J. Recent progress in high-entropy alloys // 2014. № May.

250. Yeh J. W. и др. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes // Adv. Eng. Mater. 2004. Т. 6. № 5. С. 299–303.

251. Yeh J. W. Alloy design strategies and future trends in high-entropy alloys // Jom. 2013. Т. 65. № 12. С. 1759–1771.

252. Yi H. C., Moore J. J. Self-propagating high-temperature (combustion) synthesis (SHS) of powder-compacted materials // J. Mater. Sci. 1990 252. 1990. Т. 25. № 2. С. 1159–1168.

253. Yu M. и др. Review of flash sintering: materials, mechanisms and modelling // http://dx.doi.org/10.1080/17436753.2016.1251051. 2016. Т. 116. № 1. С. 24–60.

254. Zeng Y. и др. Ablation-resistant carbide Zr0.8Ti0.2C0.74B0.26 for oxidizing environments up to 3,000 °C // Nat. Commun. 2017 81. 2017. Т. 8. № 1. С. 1–9.

255. Zhang B. Y. и др. Solid-Solution Phase Formation Rules for Multi-component Alloys ** // 2008. № 6. С. 534–538.

256. Zhang H. и др. A high-entropy B4(HfMo2TaTi)C and SiC ceramic composite // Dalt. Trans. 2019a. Т. 48. № 16. С. 5161–5167.

257. Zhang H. и др. A high-entropy B4(HfMo2TaTi)C and SiC ceramic composite // Dalt. Trans. 2019b. Т. 48. № 16. С. 5161–5167.

258. Zhang H. и др. Thermophysical properties of dicationic imidazolium-based ionic compounds for thermal storage // J. Mol. Liq. 2019c. Т. 282. С. 474–483.

259. Zhang H., He Y., Pan Y. Enhanced hardness and fracture toughness of the laser-solidified FeCoNiCrCuTiMoAlSiB0.5 high-entropy alloy by martensite strengthening // Scr. Mater. 2013. Т. 69. № 4. С. 342–345.

260. Zhang Q. и др. Understanding the electronic structure, mechanical properties, and thermodynamic stability of (TiZrHfNbTa)C combined experiments and first-principles simulation // J. Appl. Phys. 2019d. Т. 126. № 2. С. 025101.

261. Zhang R. Z. и др. Data-Driven Design of Ecofriendly Thermoelectric High-

Entropy Sulfides // Inorg. Chem. 2018. Т. 57. № 20. С. 13027–13033.

262. Zhang R. Z., Reece M. J. Review of high entropy ceramics: design, synthesis, structure and properties // J. Mater. Chem. A. 2019. Т. 7. № 39. С. 22148–22162.

263. Zhang Y. и др. Dense high-entropy boride ceramics with ultra-high hardness // Scr. Mater. 2019e. Т. 164. С. 135–139.

264. Zhang Y. и др. Microstructure and mechanical properties of high-entropy borides derived from boro/carbothermal reduction // J. Eur. Ceram. Soc. 2019f. Т. 39. № 13. С. 3920–3924.

265. Zhang Y. и др. Improved densification and hardness of high-entropy diboride ceramics from fine powders synthesized via borothermal reduction process // Ceram. Int. 2020. Т. 46. № 9. С. 14299–14303.

266. Zhang Y., Nie J., Luo J. Effects of phase and doping on flash sintering of TiO2 // J. Ceram. Soc. Japan. 2016. Т. 124. № 4. С. 296–300.

267. Zhao Q. и др. A novel approach to the rapid synthesis of high-entropy carbide nanoparticles // J. Am. Ceram. Soc. 2020. Т. 103. № 9. С. 4733–4737.

268. Zhao S., Zhang Y., Weber W. J. High Entropy Alloys: Irradiation // Encycl. Mater. Met. Alloy. 2022. Т. 2. С. 533–547.

269. Zhou J. и др. High-entropy carbide: A novel class of multicomponent ceramics // Ceram. Int. 2018. Т. 44. № 17. С. 22014–22018.

270. Zhu Y. и др. Microstructural damage evolution of (WTiVNbTa)C5 high-entropy carbide ceramics induced by self-ions irradiation // J. Eur. Ceram. Soc. 2022. Т. 42. № 6. С. 2567–2576.

271. Погожев Ю. С. и др. Структура , свойства и окислительная стойкость перспективной керамики на основе HfB 2 – SiC // 2020. С. 41–54.

272. Sintering of Functional Materials - Google Books [Электронный ресурс]. URL: https://books.google.ru/books?hl=en&lr=&id=JcWPDwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA123&dq=+G.+Franceschin&ots=CUFTfRB1Xy&sig=x4aTgz_pti6HRpAE2a4U_nR9bNQ&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false (дата обращения: 11.04.2022).

273. Атомная энергия. Том 51, вып. 4. — 1981 — Электронная библиотека «История Росатома» [Электронный ресурс]. URL:

http://elib.biblioatom.ru/text/atomnaya-energiya_t51-4_1981/go,40/ (дата обращения: 20.06.2022).

274. Guidelines in predicting phase formation of high-entropy alloys // 2014. Т. 4. № 2. С. 57–62.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
Акт испытаний

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по научной работе
_____ В.Г. Сафонов
«03» 06 2022 г.

АКТ ИСПЫТАНИЙ

Экспериментальное исследование радиационной стойкости структурно-фазового состояния карбида высокоэнтропийного сплава (TaTiNbZrHf)C для применения в качестве материала тепловыделяющих элементов

1. Объект исследования: Экспериментальные образцы высокоэнтропийной керамики (TaTiNbZrHf)C, облученные низкоэнергетическими ионами гелия (40 кэВ) с дозами в диапазоне (1-3)×10^{17} $см^{-2}$ и отожженные в вакууме при 950°C в течении 1 ч. Всего исследовано 6 образцов.

2. Цель исследований: экспериментальное исследование радиационной стойкости структурно-фазового состояния образцов керамики после облучения низкоэнергетическими ионами гелия (40 кэВ) с дозами в диапазоне (1-3)×10^{17} $см^{-2}$ и вакуумного отжига при 950°C.

3. Дата начала исследований: 25.04.2022 г.

4. Дата окончания исследований: 27.05.2022 г.

5. Испытательная установка:

Дифрактометр рентгеновский Ultima IV (Rigaku). Съемка проводилась в геометрии Брэгга-Брентано (ББ) и дифракции при малых углах скольжения (α=1°) с использованием излучения с длинной волны 0,154179 нм. Угловой диапазон исследования составлял 20-120°, скорость 2°/мин, шаг 0,05°.

6. Результаты испытаний:

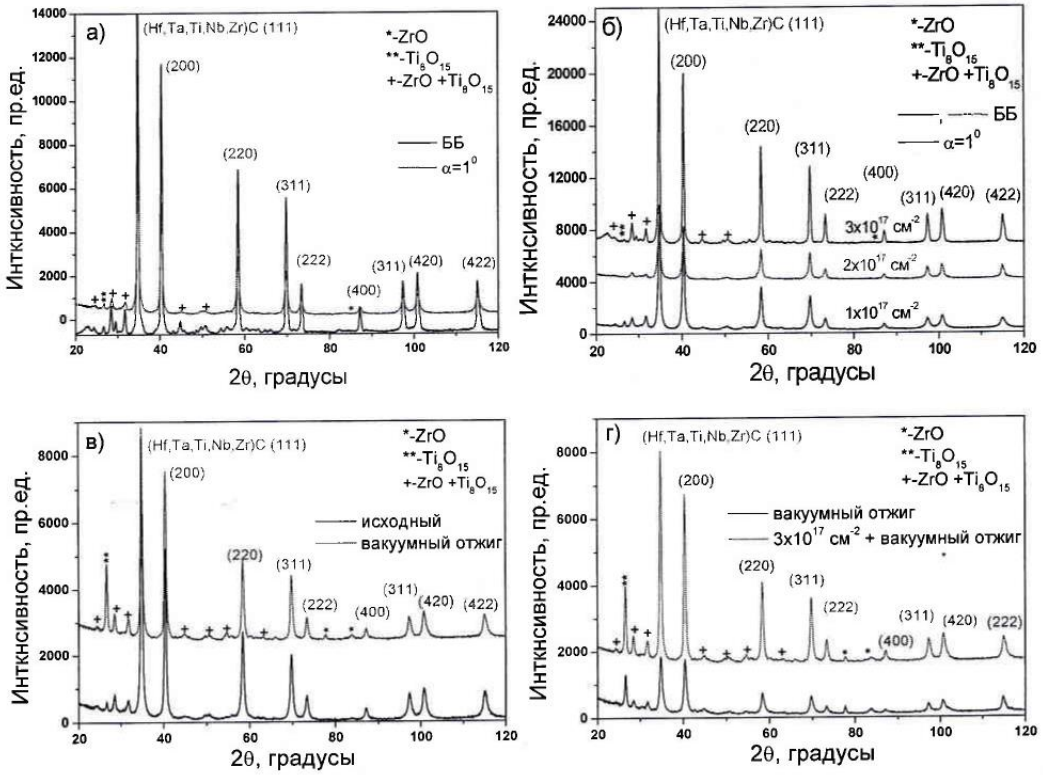
В исходном состоянии формируется основная фаза (TaTiNbZrHf)C с кубической решеткой (рисунок 1а). Дополнительные фазы – оксиды Zr и Ti. Также на рентгенограмме, снятой в геометрии ББ, присутствуют не идентифицированные дифракционные пики, по-видимому, соответствующие отражениям от карбидов Ta, Ti, Nb, Zr, Hf.

Облучение ионами He (40 кэВ) в диапазоне доз (1-3)×10^{17} $см^{-2}$ не приводит к изменению фазового состава образца $TaTiNbZrHfC_5$ (рисунок 1б). Обнаружен небольшой сдвиг дифракционных линий основной фазы в область меньших углов 2θ, что свидетельствует о росте

параметра решетки $(TaTiNbZrHf)C_5$. Облучение также приводит к уменьшению интенсивности дифракционной линии оксида титана (26,6°) при дозе 2×10^{17} см$^{-2}$.

Вакуумный отжиг при 950°С в течении 1 ч не приводит к изменению фазового состава образца $HfTaTiNbZrC_5$ (рисунок 1в). Параметр решетки твердого раствора $(TaTiNbZrHf)C_5$ остается постоянным. Отжиг приводит только к увеличению интенсивности дифракционных линий, соответствующих оксидам.

Рентгенофазовый анализ исходного и облученного ионами Не (40 кэВ) с дозой 3×10^{17} см$^{-2}$ образцов $TaTiNbZrHfC_5$ после вакуумного отжига при 950°С в течении 1 ч показал, что облучение и последующий вакуумный отжиг практически не оказывает влияние на структуру образцов $TaTiNbZrHfC_5$ (рисунок 1г). Выявлен только рост интенсивности дифракционных пиков, соответствующих оксидам.



а) исходный; б) облученный ионами Не (40 кэВ); в) отожженный в вакууме при 950°С в течении 1 ч; г) исходный и облученный ионами Не (40 кэВ) с дозой 3×10^{17} см$^{-2}$, после вакуумного отжига при 950°С в течении 1 ч.

Рисунок 1 - Рентгенограммы образца $HfTaTiNbZrC_5$, снятые в геометрии Бреэгга-Брентано (а, б) и при малых углах скольжения α=1° (а-г)

7. Выводы:

Керамические высокоэнтропийные материалы (TaTiNbZrHf)C, могут быть рекомендованы для изготовления тепловыделяющих элементов, работающих при высоких температурах ~ 1000 ^{o}C и потоков нейтронов с интенсивностью 5×10^{7} см$^{-2}\cdot$с$^{-1}$.

Испытания проводили:

Заведующий кафедрой физики твердого тела,
доктор физ.-мат. наук, профессор _____ В.В. Углов

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
Патент на изобретение

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2692352

Установка для измерения характеристик процесса СВС неорганических соединений в автоволновом режиме

Патентообладатель: ***Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС" (RU)***

Авторы: ***Седегов Алексей Сергеевич (RU), Сиднов Кирилл (RU)***

Заявка № **2019101925**
Приоритет изобретения **24 января 2019 г.**
Дата государственной регистрации в Государственном реестре изобретений Российской Федерации **24 июня 2019 г.**
Срок действия исключительного права на изобретение истекает **24 января 2039 г.**

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев

ПРИЛОЖЕНИЕ В
Технологическая инструкция

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования

«Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

УТВЕРЖДАЮ
Проректор НИТУ «МИСиС»
по науке и инновациям

М.Р.Филонов
«01» марта 2022 г.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ИНСТРУКЦИЯ

на процесс изготовления порошка высокоэнтропийного карбида (TaTiNbZrHf)C методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

ТИ 10-253352 -2022

Инв. № подл. | Подп. и дата | Взам. инв. № | Инв. № дубл. | Подп. и дата