

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВА-
ТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСИС»

СЕДЕГОВ АЛЕКСЕЙ СЕРГЕЕВИЧ

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

2.6.5 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

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

Москва 2023

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Карбиды переходных металлов IV и V группы относятся к семейству высокотемпературной керамики за счет высокой температуры плавления ($> 3000\text{ }^{\circ}\text{C}$) 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 эквимоллярной или почти эквимоллярной 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 подбо-

ра 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 °С). 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 внешнее 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 соответствии с тематическими планами университета на НИР по следующим проектам:

- 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 РФФИ № 18-79-10215 «Высокоэнтропийная керамика и сплавы – новая платформа для создания материалов с улучшенными свойствами»;
- Проект РФФИ № 19-33-90124\19 «Первопринципное моделирование и самораспространяющийся высокотемпературный синтез высокоэнтропийных тугоплавких керамик».

На основе вышесказанного была сформирована цель и задачи настоящей работы.

Цель диссертационной работы

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

Для достижения поставленной цели 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 однофазных 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 на основе переходных металлов 4-6 групп периодической таблицы: $(\text{Ta}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Zr}_{0.25})\text{C}$, $(\text{Ta}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2})\text{C}$, $(\text{Ta}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{W}_{0.2})\text{C}$ и $(\text{Ta}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Mo}_{0.2})\text{C}$, обладающих высоким значением EFA, говорящем о их фазовой стабильности.

2) Получены новые экспериментальные данные о высокотемпературном окислении карбида $(\text{Ta}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Zr}_{0.25})\text{C}$ и влиянии легирования Hf, Mo и W на его жаростойкость. Показано, что легирование Hf обеспечивает наилучшую жаростойкость, повышая ее более чем в 2 раза, что достигается за счет образования комплексных оксидов типа TiNb_2O_7 и $\text{Ta}_2\text{Hf}_6\text{O}_{17}$.

3) Установлена закономерность формирования структуры и механизм окисления высокоэнтропийного карбида состава $(\text{Ta}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2})\text{C}$ в температурном диапазоне от 25 до 1200 °C, при этом эволюция структуры оксидного слоя при повышении температуры происходит следующим образом:
 $\text{ZrO}_2 \rightarrow \text{Me}_2\text{O}_5 + \text{Ta}_2\text{Hf}_6\text{O}_{17} \rightarrow \text{Ta}_2\text{Hf}_6\text{O}_{17} + \text{TiNb}_2\text{O}_7$.

4) Изучены особенности процесса структурообразования $(\text{Ta}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Zr}_{0.25})\text{C}$ и $(\text{Ta}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2})\text{C}$ 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 реакци-

онной 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 объемов при СВС.

5) Впервые определены высокотемпературные теплофизические свойства $(\text{Ta}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Zr}_{0.25})\text{C}$ в диапазоне температур от 2500 до 5500 К, 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

1) Разработаны составы и определены оптимальные режимы для получения порошков ВЭ карбидов. В депозитарии НИТУ МИСИС зарегистрирован Секрет производства (ноу-хау) № 2-439-2021 от 19 апреля 2021 года, «Способ получения высокоэнтروпийных 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 $(\text{TaTiNbZrHf})\text{C}$ может быть рекомендован для изготовления тепловыделяющих элементов, работающих в условиях потоков нейтронов с интенсивностью от 5 до $10^7 \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

3) В Институте тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси (г. Минск) проведены испытания $(\text{TaTiNbZrW})\text{C}$ и $(\text{TaTiNbZrHf})\text{C}$ в условиях высокоэнтальпийного газового потока мощностью $2,4 \text{ МВт/м}^2$, по результатам которых определены значения массовой и линейной скорости абляции для составов $(\text{TaTiNbZrW})\text{C}$ и $(\text{TaTiNbZrHf})\text{C}$ которые составили $34,8$ и $16,1 \text{ мг} \cdot \text{с}^{-1}$, $3,76$ и $2,22 \text{ мкм} \cdot \text{с}^{-1}$, 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 $36,0 \text{ г/см}^2$. Для монокарбида состава $(\text{Ta}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Zr}_{0.25})\text{C}$ определена величина разбухания решетки (3 %) при облучении ионами He^+ низких энергий. Определена экспериментальная температура плавления $(\text{Ta}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Zr}_{0.25})\text{C}$, которая составила $4300 \pm 80 \text{ К}$. Высокий комплекс теплофизических 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 $(\text{Ta/Ti/Nb/Zr})/\text{C}$ и $(\text{Ta/Ti/Nb/Zr/X})/\text{C}$ ($X=\text{Mo, W, Hf}$).

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

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

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, Смолениче, 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 $\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{C}$ and $\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{C}$ 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 HfTaTiNbZrC_5 », 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 $\text{Hf-Ta-Ti-Nb-Zr-Mo-C}$ », 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».

Публикации

По материалам диссертации имеется 11 публикаций, в том числе 8 статей в журналах из перечня ВАК и входящих в базы данных Scopus, Web of Science, 7 тезисов и

докладов в сборниках трудов конференций, 1 технологическая инструкция, 1 секрет производства (ноу-хау) и 1 патент РФ.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов диссертационной работы подтверждается использованием современного оборудования и аттестованных методик исследований, значительным количеством экспериментальных данных и применением статистических методов обработки результатов, а также сопоставлением полученных результатов с результатами других авторов.

Личный вклад автора

Основная роль в получении и обработке экспериментальных данных, анализе и обобщении результатов принадлежит автору работы. Обсуждение полученных результатов проводилось совместно с научным руководителем и соавторами публикаций. Основные положения и выводы диссертационной работы сформулированы автором.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, выводов, списка использованных источников и 3 приложений. Диссертация изложена на 176 страницах, содержит 16 таблиц, 74 рисунка, 28 формул. Список использованной литературы содержит 274 источника.

2. ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении описаны актуальность выбранной темы исследования, приведена общая характеристика работы, сформулированы цели и задачи, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе дана общая характеристика ВЭ материалов и показаны их основные преимущества перед классическими аналогами. Основное внимание уделено описанию класса высокоэнтропийных керамик. Описаны основные способы синтеза ВЭ керамик, среди которых карботермический синтез из оксидов, синтез из порошков бинарных карбидов посредством длительного размола и последующей термообработкой.

Во второй главе приведено описание применяемых в работе материалов, методик исследования и оборудования.

В качестве исходных материалов использовались промышленно выпускаемые в РФ порошки гафний (Hf) ГФМ-1 ТУ 48-4-176-85 (97) 99,1, тантал (Ta) ТаП-1 ТУ 1870-258-00196109-01 99,9 % от 40 до 63 мкм, титан (Ti) ПТМ-1 ТУ 14-22-57-92 99,2%, ниобий (Nb) НБП-1а ГОСТ 26252-84 99,7 %, цирконий (Zr) ПЦрК-1 ТУ 48-4-234-84 99,6 % от 40 до 63 мкм, молибден (Mo) ПМ ТУ 14-22-160-2002 99,9% до 5 мкм, вольфрам (W) ПВ2 (ТУ 14-22-143-2000) 99,986 – 99,987 % от 3,8 до 6,0 мкм, графит © ОСЧ 8-4 (ГОСТ 23463-79) до 10 мкм. Все процессы, связанные с обработкой порошков (ВЭМО, СВС и ИПС) проводились в атмосфере аргона с чистотой 99,998 %.

Для получения реакционных смесей использовалась шаровая планетарная высокоэнергетическая мельница Активатор-2S (ЗАО «Активатор», Россия). Во всех случаях использовались стальные барабаны и стальные размольные тела (шары).

Горение полученных реакционных смесей осуществляли в лабораторном СВС-реакторе. Исследования влияния скорости нагрева реакционной смеси на температуру и скорость горения проводили на цилиндрических образцах диаметром 10 мм, высотой до

20 мм с относительной плотностью ~ 55 . Температуру горения измеряли с помощью W-Re термопары BP5/BP20, для установки которой в образце просверливали отверстие глубиной 4 мм и диаметром 2 мм. Для изучения процесса фазообразования в волне горения применялся метод закалки фронта горения в медном клине с последующим проведением электронной микроскопии и энерго-дисперсионного анализа. Характерных участков остановленного фронта горения (ОФГ). Гранулометрический состав продуктов горения исследовался на лазерном гранулометре Analysette 22 MicroTecplus (Fritsch, Германия).

Компактные образцы полученного материала получали в установке искрового плазменного спекания Labox 650 (Sinterland, Япония). Для спекания использовались графитовые матрицы диаметром от 12,7 до 30 мм, с обкладкой стенок матрицы и торцов пуансонов графитовой бумагой толщиной 0,9 мм. Температура во время спекания контролировалась радиационным пирометром SHINO IR-AHS (диапазон измерения от 600 до 3000 °C). Плотность образцов после спекания определяли методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 25281-82 на аналитических весах GR-202 (AND, Япония) с точностью 0,0001 г.

Для анализа микроструктуры исследуемых материалов применялся сканирующий электронный микроскоп 7600F (JEOL, Япония) с приставкой для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (Oxford Instrumets, Великобритания). Рентгенофазовый анализ проводили на установке ДРОН-4 АО «ИЦ «Буревестник», Россия) с Co-K α излучением.

Твердость компактных образцов измерялась методом Виккерса на твердомере DuraScan 70 (Emco-Test, Австрия), под нагрузкой 9,8 Н и методом индентирования на установке CSM Micro Indentation Tester (Anton Paar, Австрия) с прикладываемой нагрузкой 0,1 Н. Определение прочностных характеристик образцов материала исследовали на Gleeble System 3800 (Dynamic Systems, США). Эксперименты по статическому окислению на воздухе проводили при температуре 1200 °C в муфельной электропечи SNOL 2.3 1,8/10 (AB UMEG-GROUP, Литва) Эксперименты по ДСК/ТГ на STA 449 F1 Jupiter, Netzsch, при температуре до 1500 °C в атмосфере газовой смеси азота и кислорода 80/20 %. Исследования теплозащитных характеристик проводили на испытательной стенде «Луч-2» в течение 110 с в высокотемпературной плазменной струе плазматрона ЭДПГ-1,2 с плотностью теплового потока 2,3 МВт/м². Работы по облучению исследуемых образцов проводились на ускорителе ионов ДЦ-60. Облучение образцов проводилось пучками He²⁺ с энергией 40 кэВ интенсивностью от 5 до 10⁷ см⁻²·с⁻¹.

Расчёты из первых принципов проводились при помощи специального программного обеспечения VASP и АТАТ, позволяющие генерировать элементарные ячейки исследуемых ВЭ карбидов, получать данные о внутренних энергиях состояния данных ячеек и моделировать структуры объёмом до 500 атомов для прогнозирования механических свойств.

В третьей главе произведен выбор наиболее перспективных составов ВЭ карбидов на основе четырёх и пяти переходных металлов IV-VI групп периодической системы, исходя из расчёта вероятностного фактора энтропийной стабилизации (EFA). Проведены исследования возможности синтеза разработанных составов методами МХС и

СВС, а также изучено влияние технологических параметров на фазовый состав продукта и установлены закономерности формирования структуры порошков при синтезе.

Из литературных данных известно, что не все комбинации переходных металлов с углеродом позволяют получать однофазное состояние с ГЦК структурой. В свою очередь наличие вторичных фаз снижает уровень физико-механических свойств ВЭ карбида. Чтобы минимизировать количество экспериментов для поиска оптимальных композиций провели расчеты статистической оценки плотности распределения полной энергии упорядоченных состояний, которые могут в совокупности образовывать квазиупорядоченную структуру, близкую к реальному распределению компонентов по катионной и анионной подрешеткам (EFA). Величина EFA в первом приближении позволяет дать оценку вероятности образования однофазной структуры, то есть без остаточных монокарбидов. Наиболее высокие значения EFA составили 102, 76, 65 и 99 эВ/атом⁻¹ для $(\text{Ta}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Zr}_{0.25})\text{C}$, $(\text{Ta}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2})\text{C}$, $(\text{Ta}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{W}_{0.2})\text{C}$ и $(\text{Ta}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Mo}_{0.2})\text{C}$ (далее $(\text{TaTiNbZr})\text{C}$, $(\text{TaTiNbZrMo})\text{C}$, $(\text{TaTiNbZrW})\text{C}$ и $(\text{TaTiNbZrHf})\text{C}$), соответственно. При этом считается, что величина EFA выше некоторого порогового значения – 60 эВ/атом⁻¹, указывает на высокую вероятность образования ВЭ карбида на основе всех компонентов сплава без дальнейшего его распада. Данные составы были выбраны в качестве объектов исследования в настоящей работе.

В соответствии с поставленными задачами для исследования свойств выбранных составов необходимо получить порошки и компактные образцы на их основе. Для синтеза разработанных составов были выбраны методы порошковой металлургии, такие как самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) и механохимический синтез (МХС).

Основываясь на результатах расчетов критерия формирования однофазной структуры в высокоэнтропийных материалах, был определен модельный состав $(\text{TaTiNbZrHf})\text{C}$. На выбранном составе $(\text{TaTiNbZrHf})\text{C}$ приведены исследования синтеза ВЭ карбида методами СВС и МХС. На основе чего выбрана оптимальная из предложенных в данной работе технология для получения компактных образцов для исследования физико-механических свойств.

Высокоэнергетическая механическая обработка. Для того, чтобы повысить реакционную способность компонентов при СВС, изначально их подвергали высокоэнергетической механической обработке (ВЭМО) с использованием планетарной мельницы. Известно, что механическая обработка при «высокоэнергетичных» режимах обработки может приводить к образованию конечного продукта в процессе размолла за счет твердофазного взаимодействия, что в литературе известно как МХС. Таким образом данный метод можно охарактеризовать как самостоятельный метод получения ВЭ карбидов. Однако для возможности реализации метода СВС для получения ВЭ карбида, необходимо предотвратить образование продукта при ВЭМО, достигнув при этом наибольшей дефектности.

Исходя из исследований А.С. Рогачева, Д.О. Московских и А.А. Непапушева о влиянии ВЭМО на процессы структурообразования керамических материалов были выбраны две скорости вращения барабанов: 347 и 694 об/мин. Различные скорости вращения влияют на схему движения шаров внутри барабанов, а также на скорость шаров, что

в конечном счете влияет на энергию обработки. С одной стороны, снижение скорости вращения позволяет исключить или минимизировать намол железа с размалывающих тел и стенок барабанов, что в итоге позволит получать наиболее чистый продукт после СВС. С другой стороны, высокая скорость вращения обеспечивает наибольшую дефектность структуры порошков.

Исследование влияния режимов ВЭМО на структурообразование порошков проводилось на модельном составе используя 5 металлов Hf/Ta/Ti/Nb/Zr без добавок углерода. Поскольку при одновременном ВЭМО смеси металлов с углеродом происходит нежелательное образование монокарбидов, на начальном этапе получали слоистый композит из металлов, а затем проводили его обработку с добавкой углерода.

Было установлено, что ВЭМО при 347 об/мин в течение 60 минут приводит к образованию композиционных частиц, состоящих из слоёв металлов толщиной от 1 до 4 мкм, увеличение длительности обработки до 120 минут (рисунок 1 а) приводит к утончению слоев в объеме материала до нанометровых масштабов с гомогенным распределением металлов в нем, что является оптимальной структурой для получения смеси с высокой реакционной способностью. Стоит отметить, что после обработки не формируются какие-либо твердые растворы, а также отсутствует намол железа согласно данным электронной микроскопии. Полученный нанослоистый композиционный порошок далее смешивался с углеродом, также используя метод ВЭМО. Структура порошка показана на рисунке 1 б. Порошок представляет собой агломераты, подвергшиеся процессу холодной сварки, в которых наследуется слоистая структура наноконпозиционных частиц Hf/Ta/Ti/Nb/Zr. Данная смесь из-за наличия наноразмерных слоев не вступивших в реакцию металлов и углерода в совокупности с привнесенными дефектами кристаллического строения при ВЭМО обладает высокой реакционной способностью и будет в дальнейшем использована при СВС.

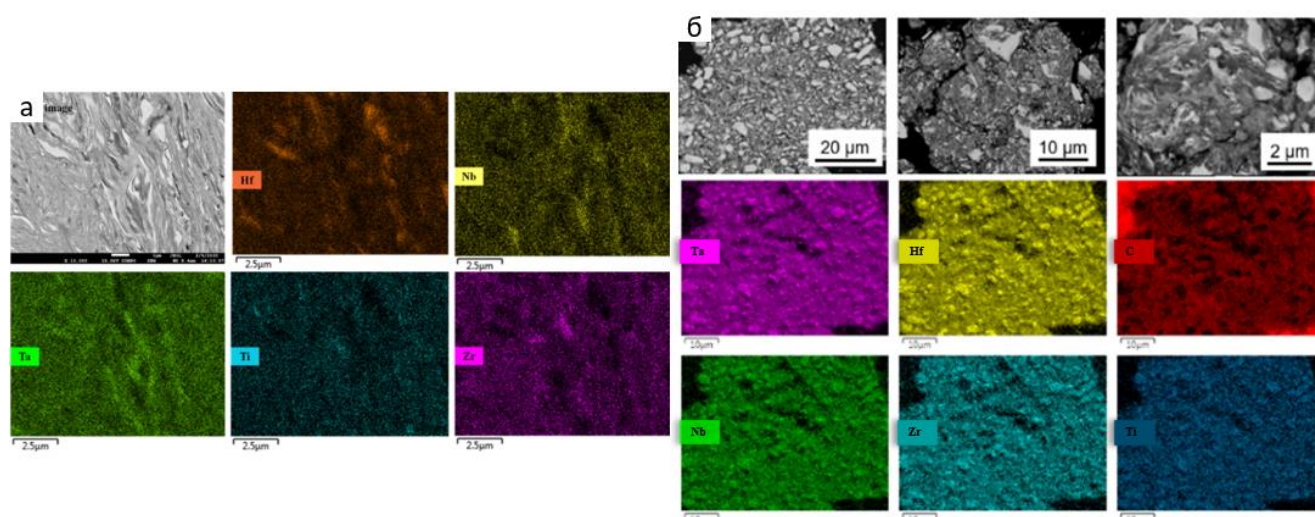


Рисунок 1 – СЭМ изображение и ЭДС карты композита Hf/Ta/Ti/Nb/Zr (а) и реакционной смеси Ta/Ti/Nb/Zr/Hf+C (б)

При режиме обработки смеси Hf/Ta/Ti/Nb/Zr+C 694 об/мин, после 60 минут формируется материал с ГЦК структурой решетки, в то же время других дифракционных максимумов не обнаружено. Структура характеризуется однородным распределением

металлических элементов (рисунок 2), что хорошо согласуется с результатами РФА. Однако помимо входящих в состав ВЭ карбида основных элементов результаты ЭДС позволили обнаружить Fe и O в объеме материала, что может негативно отразиться на свойствах компактного материала.

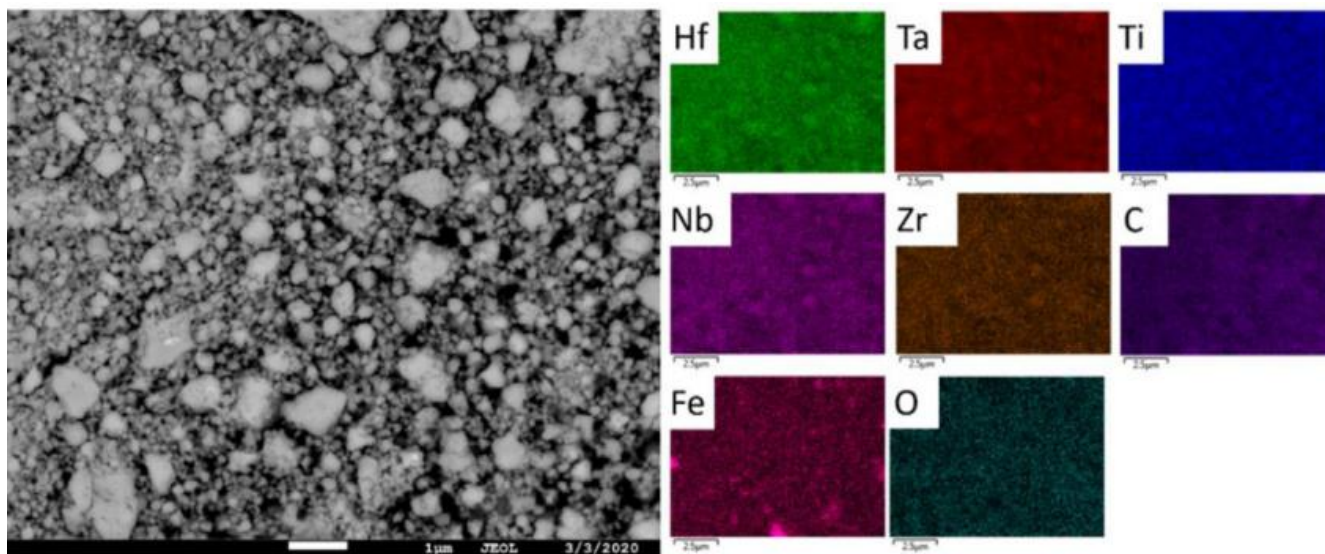


Рисунок 2 – Распределение элементов в порошке (TaTiNbZrHf)C после МХС в течение 60 минут

Более короткие длительности обработки приводят к формированию промежуточных фаз типа HfC , ZrC , Ta_2C и $(\text{NbTiTa})\text{C}$. Дальнейшее увеличение продолжительности обработки до 120 минут не приводит к каким-либо структурным изменениям относительно 60 мин, поэтому 60 мин было выбрано оптимальной длительностью МХС. Таким образом, согласно результатам рентгеноструктурного анализа показано, что при помощи МХС удастся получать ВЭ карбид на основе Ta/Ti/Nb/Zr/Hf элементов. В дальнейшем данная смесь будет использована для искрового плазменного спекания спекания.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. В данном разделе представлены результаты исследования СВС синтеза с использованием реакционной смеси, полученной по низкоэнергетическому режим. Структура (TaTiNbZrHf)C после СВС представлена основной ГЦК фазой ВЭ карбидов с незначительными примесями HfO_2 , ZrO_2 и непрореагировавших металлов (рисунок 3 а). Вероятно, что из-за гетерогенности состава реакционной частицы в зоне горения не успевают пройти диффузионные процессы. На рисунке 3 б представлена типовая морфология и ЭДС карта СВС порошков на примере (TaTiNbZrHf)C. 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. Сравнивая структуру МХС и СВС порошков (TaTiNbZrHf)C, можно сделать вывод, что СВС приводит к более однородному распределению компонентов, несмотря на наличие вторичных фаз в структуре по данным РФА. При этом, согласно результатам СЭМ, включений Fe найдено не было, что является следствием применения режима механической обработки со скоростью вращения барабанов 347 об/мин.

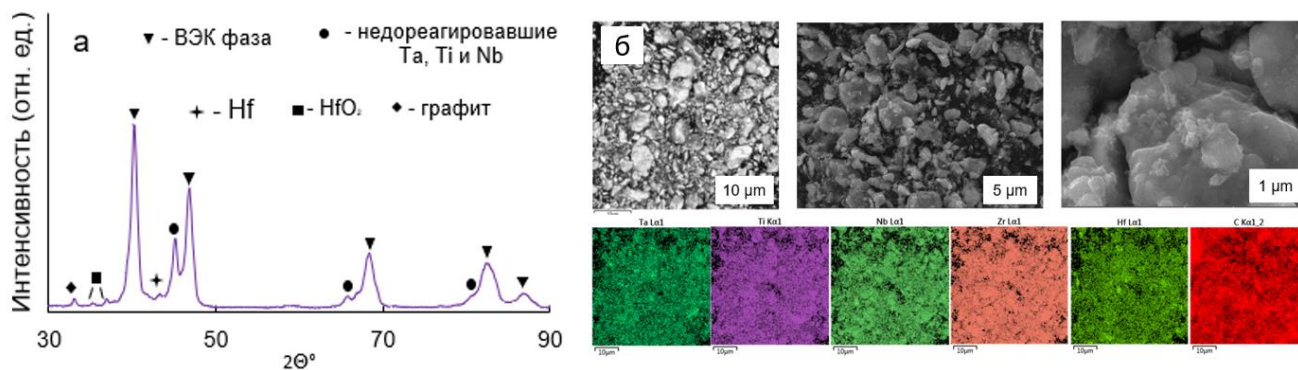
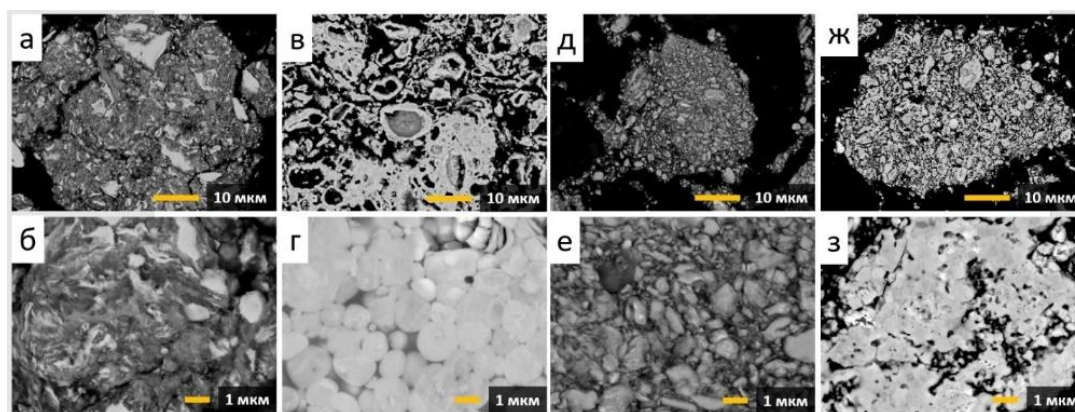


Рисунок 3 – РФА (а) и распределение элементов в порошке (б) (TaTiNbZrHf)C после СВС

Исследование механизма структурообразования является важной фундаментальной задачей, решение которой позволит разработать эффективную технологию синтеза ВЭ материалов. Более того, для ВЭ карбидов ранее такие исследования не проводились. Исследование механизма СВС проводилось на составе (Ta/Ti/Nb/Zr/Hf)/C, а также на 4-компонентной смеси (Ta/Ti/Nb/Zr)/C для оценки влияния тугоплавкого Hf на особенности прохождения реакции горения и структурообразование при формировании ВЭ карбида. На рисунке 4 показаны, микрошлифы поперечного сечения реакционных частиц и СВС порошков. Из рисунка 4 а, б видно, что реакционная смесь (Ta/Ti/Nb/Zr)/C имеет субмикронное распределение компонентов, видны слои отдельных металлов. Добавление Hf приводит к получению нанокomпозиционных частиц (рисунок 4 д, е), это связано с физическими и механическими свойствами Hf, а также морфологией применяемого порошка, что в конечном счёте приводит к более интенсивному измельчению. При СВС такой смеси следы плавления визуально не наблюдаются. Однако температура горения реакционной смеси превышает температуру плавления Ti (1668°C). Следовательно, определяющей стадией реакции должно быть растворение металлов и углерода в расплаве титана. С другой стороны, продукты СВС (рисунок 4 ж, з) неотличимы от исходных реакционных частиц, что связано с быстрым переходом жидких компонентов нанокomпозиционных сред в твердое состояние, в результате чего не происходит коагуляции и изменение форм за счет поверхностного натяжения и капиллярных сил расплавленных частиц Ti в реакционной среде.



а, б – композит (Ta/Ti/Nb/Zr)/C; в, г – СВС-порошок (TaTiNbZr)C, д, е – нанокomпозит (Ta/Ti/Nb/Zr/Hf)/C; ж, з – СВС-порошок (TaTiNbZrHf)

Рисунок 4 – Микроструктура поперечного сечения реакционных частиц и СВС продуктов

При горении композита с субмикронным распределением реагентов (Ta/Ti/Nb/Zr)/C (рисунок 4 а, б) температура горения достигает 1995 °С, которая на 200 °С выше, чем для других систем и выше температуры плавления Zr (1855°С). Следовательно взаимодействие реагентов, как и в случае (Ta/Ti/Nb/Zr/Hf)/C, происходит с участием жидкой фазы. За счет наличия расплава титана и циркония и субмикронных реагентов, морфология и размер частиц меняются, и после СВС наблюдается структура с порами и крупными кавернами - кольцевыми структурами (рисунок 4 в, г). Возникновение кольцевых структур связано с интенсивным газовыделением при горении (Ta/Ti/Nb/Zr)/C за счет выделения адсорбированных газов и образования СО и СО₂. 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 дальнейшим образованием ВЭК.

Следовательно, для систем (Ta/Ti/Nb/Zr)/C и (Ta/Ti/Nb/Zr/Hf)/C движущей силой процесса структурообразования является растворение углерода в расплаве титана или циркония при формировании реакционной поверхности путем капиллярного растекания расплава по углероду. Далее частицы нерасплавленных металлов начинают реагировать в зоне догорания путем диффузионного проникновения в титановый или циркониевый расплав, затем в подрешетку карбида титана или циркония. Формирование типичной кольцевой структуры зерен для (Ta/Ti/Nb/Zr)/C свидетельствует о первичном зарождении зерен карбида титана и циркония и последующем растворении в них, например тантала (карбида тантала). В случае (Ta/Ti/Nb/Zr/Hf)/C объем расплавляемых металлов мал из-за наличия наноразмерных слоев, в результате чего кристаллизация происходит достаточно быстро, что не приводит к изменения морфологии частиц и не дает таких выраженных эффектов в структуре, как это наблюдается для (Ta/Ti/Nb/Zr)/C.

Таким образом показано, что методом МХС, и комбинацией ВЭМО + СВС удается получать ВЭ карбиды на основе 4 и 5 переходных металлов с углеродом. Показано влияние режимов ВЭМО на структурообразование порошков. 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.

Четвертая глава. Для исследования свойств разработанных и синтезированных методами СВС и МХС составов необходимо получить компактные образцы. В качестве метода консолидации был выбран метод искрового плазменного спекания, который за счет комбинации высоких температур и внешнего давления хорошо подходит для спекания материалов с высокой температурой плавления, трудно поддающихся консолидации.

Искровое плазменное спекание (ИПС) порошка после МХС. При спекании МХС порошка (TaTiNbZrHf)C было достигнуто необходимое структурное состояние, также установлено, что температуры спекания ниже 1800 °C с выдержкой 10 мин приводят к получению карбидов пористостью более 10 %. ИПС при выдержке 1800 °C позволил получить ВЭ карбид относительной плотностью 94,2 %, (рисунок 5 а). Повышение температуры спекания до 2000 °C не приводит к росту плотности. В структуре спеченного карбида по результатам ЭДС и рентгеноструктурного анализа, помимо основной ГЦК-фазы с параметров решетки 4,554 Å, обнаружена фаза типа (Zr,Hf)O_x, количество которой не превышает 5 % об. Химический анализ показал, что общее содержание кислорода в (TaTiNbZrHf)C до и после спекания практически не изменилось и составило 2,15 ± 0,08 и 2,07 ± 0,05 мас. %. Также, просвечивающая электронная микроскопия показала, что на границе зерен спеченных образцов находятся включения железа, образование которых объясняется загрязнением намолом материала мелющих тел и барабанов при МХС. Таким образом, ИПС порошка ВЭ карбида после МХС позволяет получать компактный материал, структура которого представлена матрицей ВЭ карбида с включениями оксида (Zr,Hf)O_x и железосодержащих фаз.

Искровое плазменное спекание (ИПС) порошка после СВС. Спекание СВС-порошка (TaTiNbZrHf)C проводили также при 1800 °C. По результатам рентгенофазового анализа материал представлен ГЦК-фазой с параметром решетки $a=4,490$ Å, при этом непрореагировавших металлических элементов не обнаружено, как это наблюдалось в материале после СВС (см. рисунок 3а). Однако в структуре также присутствуют включения (Zr,Hf)O_x, наличие которых обусловлено их присутствием в СВС порошке до спекания. Средний размер зерна равен $1,5 \pm 0,5$ мкм.

По результатам гидростатического взвешиваний и гелиевой пикнометрии остаточная пористость в образце не превышает 5 %. Результаты ЭДС картирования представлены на рисунке 5 б. Исходя из результатов СЭМ и ЭДС можно сказать, что полученная керамика характеризуется равномерным распределением всех составляющих элементов. Компактный образец состоит из однофазной матрицы ВЭ карбида, в которой присутствуют включения (Zr,Hf)O_x. При этом не было обнаружено включений Fe, как в случае МХС+ИПС образцов.

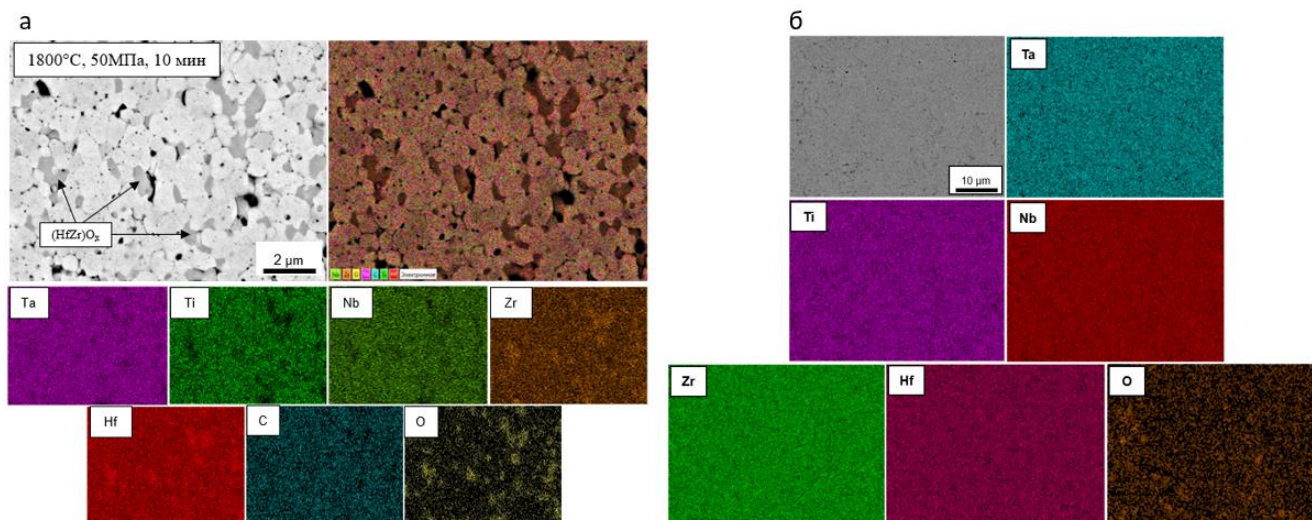


Рисунок 5 – Микроструктуры и ЭДС карты образцов (TaTiNbZrHf)C полученного путем МХС+ИПС (а) и ВЭМО+СВС+ИПС (б)

Таким образом, показано, что по схеме МХС+ИПС и ВЭМО+СВС+ИПС удастся получать ВЭ карбиды с основной фазой – ГЦК. Однако для получения ВЭ карбидов технология ВЭМО+СВС+ИПС является предпочтительной из представленных в данной работе исходя из отсутствия примеси железа. Поэтому все остальные карбиды были синтезированы по данной технологии, структура которых идентична (TaTiNbZrHf)C и состоит из ВЭ карбида с ГЦК решеткой и небольшого количества оксида на основе циркония. Данные компактные образцы использовались для определения физико-механических свойств.

В пятой главе представлены сравнения теоретически предсказанных и экспериментальных значений механических свойств и параметров решетки исследуемых ВЭ карбидов. Проведены исследования таких свойств, как жаростойкость, радиационная стойкость, сопротивление абляции и исследования температуры плавления компактных образцов. Исследование данных свойств в первую очередь необходимо для оценки перспективности практического применения ВЭ карбидов.

Верификация моделей и сравнение теоретических и экспериментальных результатов. Важной значение в современном материаловедении является возможность заранее прогнозировать свойства и структуру материалов, на основе чего делать выводы об их возможности синтеза и практической применимости в целом. Поэтому в работе параллельно решалась задача верификации существующих физико-математических моделей, способных с определенной точностью моделировать структуры и на основе чего рассчитывать некоторые механические свойства.

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). Исходя из сравнения параметров решеток, рассчитанных теоретически при помощи различных методов, можно сделать вывод о том, что результаты моделирования в рамках методики AFLOW лучше согласуются с экспериментальными значениями, чем альтернативные методы генерирования ячеек ВЭ карбидов. Учитывая

ресурсоемкость вычислений, далее величины механических свойств представлены только для методики AFLOW. В таблице 1 представлены предсказанные и экспериментальные значения параметров решетки, твердости, трещиностойкости и модуля Юнга исследованных карбидов. В рамках оценки работоспособности выбранной модели и реализации алгоритма обусловлены следующие пороговые значения средних ошибок тестирования: $H_v \pm 5$ ГПа, $K_{IC} \pm 1$ МПа·м^{1/2}, $E \pm 100$ ГПа.

Сравнение теоретических и экспериментальных значений трещиностойкости демонстрирует рассогласование в пределах 1 МПа·м^{1/2}. Значения микротвердости не согласованы для состава с W в пределах 3 ГПа. Рассчитанные значения модуля Юнга завышены по сравнению с экспериментальными при сохранении разрыва 100 ГПа для всех составов, кроме состава с Mo. Таким образом, показано, что применяемая модель в первом приближении позволяет рассчитывать механические свойства перспективных ВЭ карбидов.

В таблице 2 дополнительно представлены сведения о результатах исследования механических свойств ВЭ карбидов при помощи испытаний на сжатие и изгиб при комнатной температуре.

Таблица 1 – Рассчитанные по сгенерированным суперячейкам методикой AFLOW и экспериментальные (ВЭМО+СВС+ИПС) значения различных характеристик для ВЭ карбидов

Состав	Характеристика			
	Параметр решетки a, Å	Твердость H_v , ГПа	Модуль Юнга E, ГПа	Трещиностойкость K_{IC} , МПа·м ^{1/2}
(TaTiNbZr)C	4,505 (теор.)	23 (теор.)	479 (теор.)	4,433 (теор.)
	4,482 (эксп.)	19,9 ± 0,1 (эксп.)	379 ± 5 (эксп.)	5,4 ± 0,1 (эксп.)
(TaTiNbZrMo)C	4,587 (теор.)	22 (теор.)	483 (теор.)	4,556 (теор.)
	4,440 (эксп.)	17,8 ± 0,2 (эксп.)	314 ± 5 (эксп.)	4,8 ± 0,2 (эксп.)
(TaTiNbZrW)C	4,427 (теор.)	23 (теор.)	495 (теор.)	4,704 (теор.)
	4,419 (эксп.)	19,1 ± 0,1 (эксп.)	391 ± 5 (эксп.)	5,8 ± 0,1 (эксп.)
(TaTiNbZrHf)C	4,473 (теор.)	23 (теор.)	472 (теор.)	4,217 (теор.)
	4,490 (эксп.)	22,1 ± 0,1 (эксп.)	406 ± 5 (эксп.)	4,8 ± 0,1 (эксп.)

Таблица 2 – Относительная плотность, прочность и значения модулей упругости ВЭ карбидов

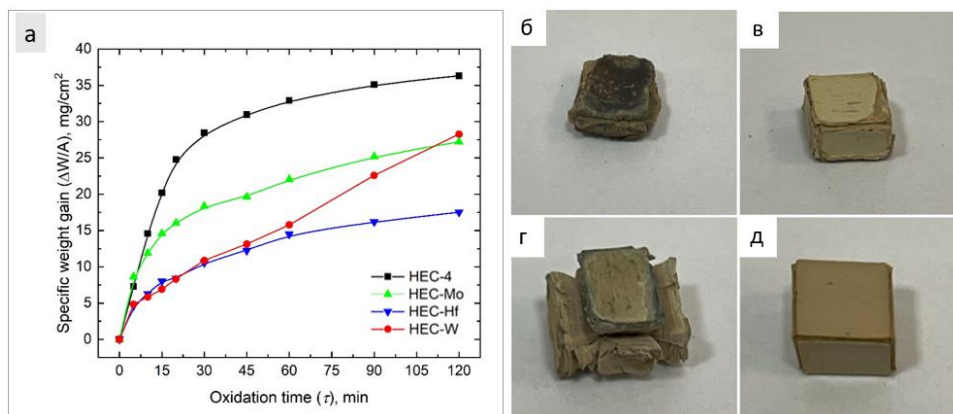
Состав	Относительная плотность, %	Трехточечный изгиб		Одноосное сжатие	
		σ_b , МПа	E, ГПа	σ_b , МПа	E, ГПа
(TaTiNbZr)C	96,8	249	356	2316	313
(TaTiNbZrMo)C	96,2	296	396	2452	368
(TaTiNbZrW)C	98,9	251	342	2381	328
(TaTiNbZrHf)C	97,7	262	362	2880	388

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. Различия в числовых значениях до 100 ГПа 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.

Исследование высокотемпературного окисления. Способность керамики сопротивляться окислению является важным показателем ее функциональности для различных высокотемпературных применений. Однако условия окисления, такие как температура, продолжительность взаимодействия с агрессивной средой могут значительно варьироваться. Таким образом, крайне важно понимать каким образом происходит окисление в ВЭ карбидах.

Исследование окисления ВЭ материалов было проведено при изотермических и неизотермических условиях. На рисунке 6 а показаны кривые увеличения удельного веса керамики при окислении на воздухе при температуре 1200 °С. Общая продолжительность испытания на окисление составила 120 минут. Также на рисунке 6 б-д показан внешний вид окисленных образцов после максимального времени окисления. Путем обработки экспериментальных кривых было установлено, что закон окисления для карбидов (TaTiNbZr)C, (TaTiNbZrMo)C и (TaTiNbZrHf)C является логарифмическим, что говорит о хорошем сопротивлении окислению и формировании плотных оксидных пленок, через которые взаимодействие кислорода идет путем твердофазной диффузии. Чтобы численно охарактеризовать влияние пятого элемента на жаростойкость были определены интегральные приросты массы ($\Delta W/W$) и логарифмические константы окисления (K_{\log}) для (TaTiNbZr)C, (TaTiNbZrMo)C и (TaTiNbZrHf)C. Показано, что состав (TaTiNbZr)C демонстрирует $\Delta W/W = 36 \text{ мг/см}^2$ и $K_{\log} = 23,90$. Легирование Mo и Hf снижают величину $\Delta W/W$ до 26 и 16,5 мг/см², а K_{\log} до 14,46 и 11,6, соответственно. В свою очередь, в образце (TaTiNbZrW)C наблюдается линейный характер окисления, что указывает на пористый оксидный слой, через который кислород беспрепятственно взаимодействует с материалом. В случае добавок W интегральный прирост массы после 120 мин составляет 28 мг/см², что уступает составам с Hf и Mo. Следовательно, карбид (TaTiNbZr)C проявляет худшую жаростойкость, а (TaTiNbZrHf)C – лучшую из представленных в работе составов. Согласно монографии Войтовича Р. Ф. величины $\Delta W/W$ для монокарбидов элементов, входящих в состав синтезированных ВЭ карбидов, колеблются в диапазоне от 40 до 110 мг/см², где минимальное и максимальное значение соответствует TiC и TaC соответственно, а HfC, NbC и ZrC занимают промежуточные значения. Следовательно, жаропрочность ВЭ карбидов существенно превосходит таковую для монокарбидов в отдельности. Для того, чтобы определить причину повышенной жаропрочности ВЭ карбидов в сравнении с монокарбидами были выполнены структурные исследования оксидных слоев.



а – кривые увеличения удельного веса; б – $(\text{TaTiNbZr})\text{C}$; в – $(\text{TaTiNbZrMo})\text{C}$;
г – $(\text{TaTiNbZrW})\text{C}$; д – $(\text{TaTiNbZrHf})\text{C}$

Рисунок 6 – Прирост массы на единицу площади в зависимости от времени окисления и фотографии исследуемых карбидов после эксперимента

При помощи СЭМ и рентгеноструктурного анализа было установлено, что структура оксидных слоев образцов $(\text{TaTiNbZr})\text{C}$, $(\text{TaTiNbZrMo})\text{C}$ и $(\text{TaTiNbZrHf})\text{C}$ состоит из двух типов комплексных оксидов MeMe_2O_7 и $\text{Me}_2\text{Me}_6\text{O}_{17}$, например, TiNb_2O_7 и $\text{Ta}_2\text{Hf}_6\text{O}_{17}$, которые по данным СЭМ имеют беспористую структуру. Плотные оксидные слои, через которые идет диффузия кислорода, подтверждают логарифмический характер окисления данных составов. Добавки W приводят к изменениям в структуре оксидного слоя, и по данным структурных исследований оксидной слой представлен фазами типа $\text{W}_3\text{Nb}_{14}\text{O}_{44}$, $\text{Nb}_2\text{Zr}_6\text{O}_{17}$ и TiTaO_4 . Фаза $\text{W}_3\text{Nb}_{14}\text{O}_{44}$ наиболее вероятно образуется путем взаимодействия 3 молей летучего WO_3 и 7 молей Nb_2O_5 . Из-за присутствия летучего WO_3 формируется пористая структура оксидного слоя, приводя к линейному закону окисления.

Чтобы установить механизм окисления на примере наиболее жаростойкого ВЭ карбида состава $(\text{TaTiNbZrHf})\text{C}$ было выполнено исследование кинетики окисления и эволюции структуры при неизотермических условиях. На рисунке 7 а представлена термогравиметрическая кривая, на которой можно выделить три участка, имеющие разную скорость окисления.

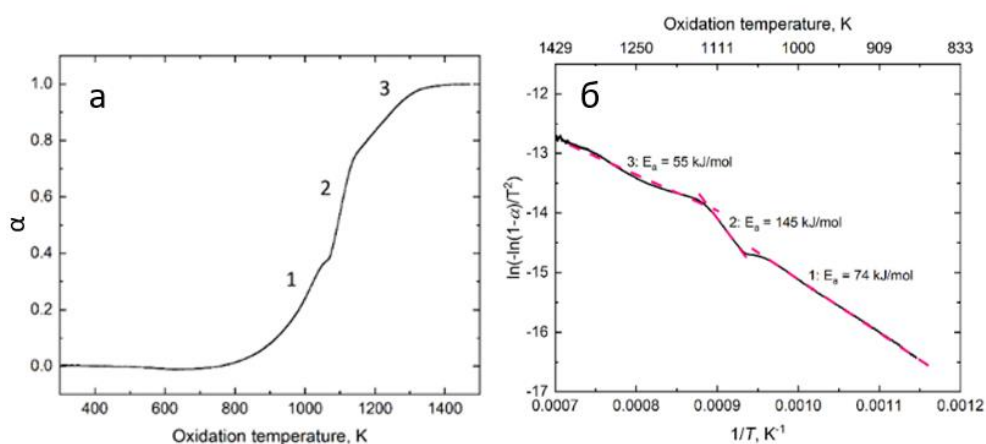


Рисунок 7 – Степень превращения (окисления) α при неизотермическом окислении (а) и результат спрямления в координатах в $\ln(-\ln(1-\alpha)/T^2)$, $1/T$

Каждый такой переход ($1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$) указывает на изменение основной реакции, ограничивающее скорость окисления. Используя спрямляющую функцию в координатах $\ln(-\ln(1-\alpha)/T^2)$ от $1/T$, по наклону линейных участков на рисунке 7 б были посчитаны кажущиеся энергии активации процесса для каждого участка. Значения энергий активации были соотнесены с результатами микроструктурных исследований, что позволило установить механизм окисления карбида $(\text{TaTiNbZrHf})\text{C}$ и определить контролируемую реакцию, на каждой стадии. Общие результаты в виде схемы представлены на рисунке 8. Таким образом изначально формируется ZrO_2 . С повышением температуры происходит образование фаз Nb_2O_5 , Ta_2O_5 и $\text{Ta}_2\text{Hf}_6\text{O}_{17}$. При достижении 1200°C в структуре присутствуют только две фазы $\text{Ta}_2\text{Hf}_6\text{O}_{17}$ и TiNb_2O_7 . В свою очередь, повышенная жаростойкость ВЭ карбидов в сравнении с монокарбидами объясняется формированием комплексных оксидов при высоких температурах окисления.

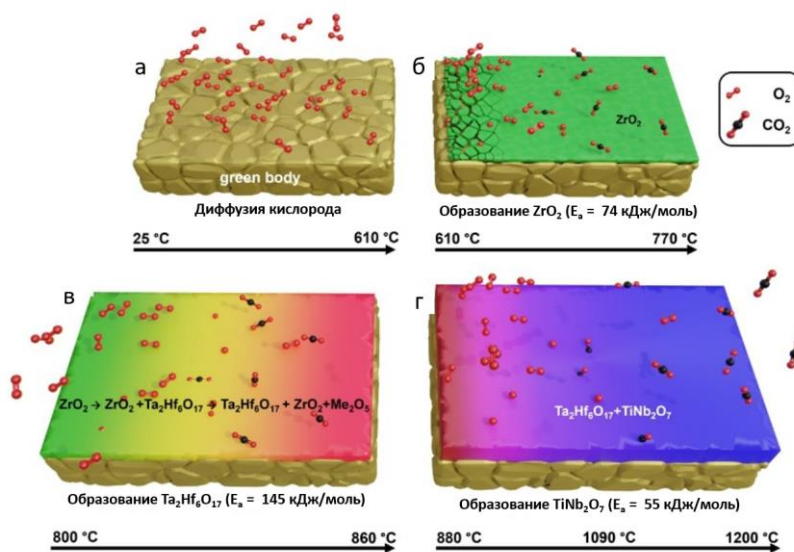


Рисунок 8 – Схема окисления $(\text{TaTiNbZrHf})\text{C}$ в интервале температур до 1200°C на воздухе

Определение температуры плавления. Температура плавления является одним из основных критериев при выборе высокотемпературной керамики. Исходя из расчета температуры по правилу смесей (ROM) состав $(\text{TaTiNbZrHf})\text{C}$ должен обладать наибольшей температурой плавления в 3872 K , поэтому экспериментально температуру плавления в виду колоссальных ресурсо- и трудозатратности экспериментальной составляющей, проводили только на данном составе.

При помощи метода импульсного нагрева тонких полосок материал были установлены следующие теплофизических характеристик: удельная теплоемкость, удельное сопротивление, энтальпии от температуры. На рисунке 9 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 K и от 4500 до 5500 K 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 9 видны моменты начала плавления и появления жидкой фазы. На зависимости $H(T)$ наблюдается область плавления (2) и наклонное температурное плато при T от 3900 до 4300 K . Начало плавления данного карбида $3900 \pm 80\text{ K}$, окончание $4300 \pm 80\text{ K}$. Плавление начинается при введен-

ной энергии 2,8 кДж/г, заканчивается при 4,2 кДж/г, соответственно теплота плавления составляет 1,4 кДж/г.

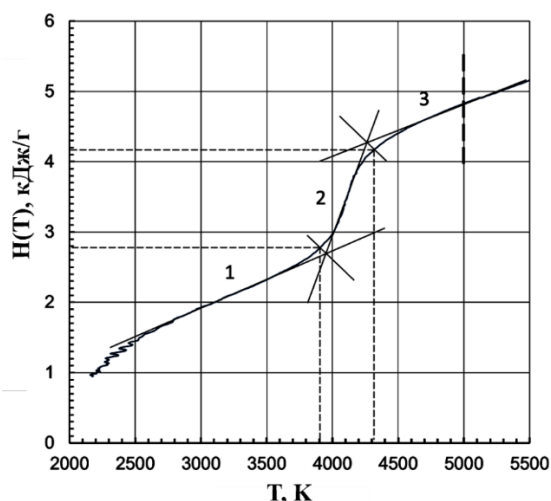


Рисунок 9 – Зависимость энтальпии H в зависимости от температуры для $(TaTiNbZrHf)C$
1 – твердая фаза;
2 – область плавления;
3 – жидкая фаза

Таким образом, экспериментально измеренная температура плавления высокоэнтропийного карбида $(TaTiNbZrHf)C$ составила 4300 ± 80 К, которая несколько выше, чем соответствующая средняя температура плавления 3872 К рассчитанная по правилу смесей ROM (Rule of Mixture), а также выше температуры плавления монокарбидов, что, вероятно, обусловлено эффектом высокой энтропии.

Газодинамические испытания. Для материалов с двумя разными характерами окисления, $(TaTiNbZrHf)C$ и $(TaTiNbZrW)C$, были проведены испытания в условиях взаимодействия материалов с высокоэнтальпийным потоком окислительного газа - воздуха.

Основные значения, характеризующие результаты газодинамических испытаний представлены в таблице 3.

Таблица 3 – 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

*ЛСА – линейная скорость абляции; МСА – массовая скорость абляции

Репрезентативным значением может выступать величина ЛСА, так как она не зависит от плотности материала. Показано, что разработанные и синтезированные составы обладают сопоставимыми значениями ЛСА с композитами типа $HfC-SiC$ (от 1,3 до 3 мкм·с⁻¹), которые отличаются повышенным сопротивлением абляции. Полученные данные о стойкости ВЭ карбидов $(TaTiNbZrHf)C$ и $(TaTiNbZrW)C$ к высокоэнтальпийному потоку окисляющего газа говорят о перспективе как применения технологии ВЭМО+СВС+ИПС, так и использования данного класса материала в качестве потенциальных кандидатов для защиты наиболее теплонагруженных узлов и конструкций летательных аппаратов.

Исследование радиационной стойкости. Карбиды 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. Так же ВЭ карбидная керамика может использоваться как один конструкционный слой в триструктурно изотропных топливных ячейках (TRISO) для реакторов IV поколения ввиду их уникального сочетания стойкости к облучению и высоких показателей механических свойств при высоких температурах. Соответственно для оценки стойкости к радиации и исследования изменения внутренней структуры и фазового состава под её воздействием были проведены испытания по облучению большой дозой ионами He^+ .

Показано, что облучение ионами He^+ мощностью 40 кэВ до $3 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ не приводит к изменению фазового состава $(\text{TaTiNbZrHf})\text{C}$. В структуре сохраняется структура ВЭ карбида с ГЦК решеткой, после облучения параметр ГЦК решетки увеличивается от 4,490 до 4,635 Å, при этом разбухание решетки составляет 3 %. Параллельно были проведены испытания монокарбида ZrC , так как такой карбид на данный момент рассматривается в качестве материала для TRISO из-за его относительно высокой стойкости к радиационному воздействию. После облучения ZrC наблюдается две ГЦК фазы параметры решеток, которых равны 4,689 и 4,739 Å. Величина разбухания решетки при этом была посчитана для двух случаев и составила 4 и 5 %.

Таким образом, результаты исследования стойкости к облучению ионами низких энергий в совокупности с полученными значениями механической прочности позволяют сделать вывод о перспективной возможности использования ВЭ карбида $(\text{TaTiNbZrHf})\text{C}$ как одного из компонентов ячеек триструктурно-изотропного ядерного топлива для реакторов IV поколения, а также для изготовления тепловыделяющих элементов.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ:

1. С помощью численного моделирования при использовании расчетов распределения энергий ячеек методом «AFLOW» предложены 4 состава: $(\text{Ta}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Zr}_{0.25})\text{C}$, $(\text{Ta}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2})\text{C}$, $(\text{Ta}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{W}_{0.2})\text{C}$ и $(\text{Ta}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Mo}_{0.2})\text{C}$. Проведена теоретическая оценка возможности формирования и стабильности ВЭ карбидов. Полученные значения EFA для $(\text{TaTiNbZr})\text{C}$, $(\text{TaTiNbZrMo})\text{C}$, $(\text{TaTiNbZrW})\text{C}$ и $(\text{TaTiNbZrHf})\text{C}$ 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 $(\text{Hf}+\text{Ta}+\text{Ti}+\text{Nb}+\text{Zr})+\text{C}$ показано, что при высокоэнергетическом режиме обработки формируется ВЭ карбид с ГЦК решеткой. Использование низкоэнергетических режимов приводит к формированию композиционной структуры с наноразмерными слоями металлов и углерода.

3. Установлена возможность получения ВЭ карбидов методом СВС. Показано, что горение реакционных смесей $(\text{Ta}/\text{Ti}/\text{Nb}/\text{Zr})/\text{C}$ и $(\text{Ta}/\text{Ti}/\text{Nb}/\text{Zr}/\text{X})/\text{C}$ (где X=Hf, Mo или W) приводит к формированию высокоэнтропийного карбида с ГЦК структурой. Для составов $(\text{Ta}/\text{Ti}/\text{Nb}/\text{Zr})/\text{C}$ и $(\text{Ta}/\text{Ti}/\text{Nb}/\text{Zr}/\text{Hf})/\text{C}$ 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 $(\text{Ta}/\text{Ti}/\text{Nb}/\text{Zr}/\text{Hf})/\text{C}$ морфология исходного порошка наследуется СВС порошком, а для субмикронной смеси $(\text{Ta}/\text{Ti}/\text{Nb}/\text{Zr})/\text{C}$ 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 $(\text{TaTiNbZr})\text{C}$, а его легирование Hf, Mo и W повышает стойкость к высокотемпературному окислению. Показано, что состав $(\text{TaTiNbZrHf})\text{C}$ обладает наилучшей жаростойкостью из представленных в работе ВЭ карбидов, что достигается за счет образования в интервале от 800 до 1200 °С беспористых оксидных пленок, состоящих из оксидов типа TiNb_2O_7 и $\text{Ta}_2\text{Hf}_6\text{O}_{17}$.

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 $2,22 \text{ мкм} \cdot \text{с}^{-1}$, что сопоставимо со значениями, полученных на композитах HfC-SiC, что может говорить о перспективности применения ВЭ карбидов в авиакосмической области.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК и входящих в базы данных Scopus и Web of Science:

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, me-

chanical 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

Результаты интеллектуальной деятельности:

Свидетельство о регистрации НОУ-ХАУ. Способ получения высокоэнтروпийных карбидов на основе тугоплавких металлов Hf, Ta, Ti, Nb, Zr, Mo и W: № 2-439-2021 ОИС от 19.04.2020 / Московских Д.О., Седегов А.С., Кусков К.В., Шкодич Н.Ф., правообладатель ФГАУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС».

Патент на изобретение. Установка для измерения характеристик процесса СВС неорганических соединений в автоволновом режиме: пат. 2692352 Российская Федерация: G01G 1/00 / Седегов А.С., Сиднов К.П., заявитель и патентообладатель ФГАУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» – № 2019101925; заявл. 24.01.2019, опубл. 24.06.2019, Бюл. № 18. – 10 с.

Публикации в материалах международных научно-технических конференций:

1. Московских Д.О., Седегов А.С., Буйневич В.С., Самораспространяющийся высокотемпературный синтез высокоэнтропийной керамики, получение, структура и свойства высокоэнтропийных материалов, Тезисы международной конференции и школы молодых ученых Получение, структура и свойства высокоэнтропийных материалов Белгород, 14–16 октября 2020 года». Под редакцией Г.А. Салищева, М.С. Тихоновой, Е.А. Поволяевой. 2020

2. А. С. Седегов, К. Сиднов, С. Воротыло, Д. О. Московских, исследование высокоэнтропийной карбидной керамики HfTaTiNbZrC₅, Новые материалы и технологии: Порошковая Металлургия, Композиционные Материалы, Защитные Покрытия, Сварка, материалы 14-й Международной научно-технической конференции, посвященной 60-летию порошковой металлургии Беларуси. Минск, 2020, УДК: 621.762; 54.057; 004.942

3. Седегов А.С., Сиднов К., Воротыло С., Бобожанов А.Р., Московских Д.О., Синтез и исследование высокоэнтропийных карбидов системы Hf-Ta-Ti-Nb-Zr-Mo-C, Тезисы международной конференции и школы молодых ученых Получение, структура и свойства высокоэнтропийных материалов Белгород, 14 – 16 октября 2020 года». Под редакцией Г. А. Салищева, М. С. Тихоновой, Е. А. Поволяевой. 2020

4. Седегов А.С., Цыбулин В.С., Кусков К.В., Таранова А. И., Московских Д.О., Мукасян А.С., Механическое легирование и искровое плазменное спекание высокоэнтропийных сплавов HfTaTiNbMo и HfTaTiNbZr , Техническая программа и тезисы школы молодых ученых «Структура и свойства высокоэнтропийных сплавов и покрытий», Белгород, 09–11 октября 2019 года. Под редакцией Г. А. Салищева, М. С. Тихоновой, Е. А. Щиголовой, 2019, С. 53-54
5. Цыбулин В.С., Седегов А.С., Кусков К.В., Московских Д.О., Рогачёв А. С., Получение и исследование высокоэнтропийных керамик на основе карбидов и тугоплавких материалов, Техническая программа и тезисы школы молодых ученых «Структура и свойства высокоэнтропийных сплавов и покрытий», Белгород, 09–11 октября 2019 года. Под редакцией Г. А. Салищева, М. С. Тихоновой, Е. А. Щиголовой, 2019, С. 60-61
6. Седегов А.С., Московских Д.О., Получение и исследование высокоэнтропийной керамики на основе карбидов тугоплавких элементов, Сборник тезисов Международной конференции «Синтез и Консолидация Порошковых Материалов», Черноголовка, 23–26 октября 2018 года, С. 615-621, DOI: 10.30826/SCPM2018121