

УДК 621.762

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ КАРБИДОВ И БОРИДОВ: ОСОБЕННОСТИ ГОРЕНИЯ

© 2025 г. Н. А. Кочетов

*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова
Российской академии наук, Черногловка, Россия*

E-mail: kolyan_kochetov@mail.ru

Поступила в редакцию 13.02.2024;

После доработки 15.04.2024;

Принята в печать 22.04.2024

В последнее время появляются работы, посвященные получению и исследованию высокоэнтропийной керамики, в частности высокоэнтропийных карбидов и боридов. Предполагается, что свойства ВЭК благодаря искаженности кристаллической структуры будут превосходить свойства одно- или двухкомпонентных боридов и карбидов. В работе исследовано влияние соотношения компонентов и поджата образцов на скорость их горения и удлинение, морфологию и фазовый состав продуктов синтеза в системе $x(\text{Ti}+\text{Hf}+\text{Zr}+\text{Nb}+\text{Ta}+5\text{C})+(1-x)(\text{Ti}+\text{Hf}+\text{Zr}+\text{Nb}+\text{Ta}+10\text{B})$. С увеличением в составе смесей содержания бора, скорость горения образцов возрастала. Обнаружено существенное влияние примесного газовыделения на процесс горения образцов. Скорость горения поджатых образцов значительно возросла. Удлинение образцов возрастало при увеличении содержания углерода в составе смеси. Из-за значительного удлинения продукты синтеза обладали высокой пористостью, из них легко получались порошки. Методом рентгенофазового анализа в составе продуктов горения смеси $\text{Ti}+\text{Hf}+\text{Zr}+\text{Nb}+\text{Ta}+10\text{B}$ зафиксированы рефлекссы высокоэнтропийного диборида $[\text{Ti}, \text{Hf}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Ta}]_2\text{B}_2$. В составе продуктов синтеза смеси $\text{Ti}+\text{Hf}+\text{Zr}+\text{Nb}+\text{Ta}+5\text{C}$ идентифицированы три многоэлементных карбида: средне энтропийный $[\text{Ti}, \text{Hf}, \text{Ta}]_3\text{C}$ и два высокоэнтропийных – $[\text{Ti}, \text{Hf}, \text{Zr}, \text{Ta}]_3\text{C}$ и $[\text{Ti}, \text{Hf}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Ta}]_3\text{C}$. Продукты горения смеси $50\%(\text{Ti}+\text{Hf}+\text{Zr}+\text{Nb}+\text{Ta}+5\text{C})+50\%(\text{Ti}+\text{Hf}+\text{Zr}+\text{Nb}+\text{Ta}+10\text{B})$ содержат в составе пять многоэлементных высокоэнтропийных фаз: два диборида и три карбида на основе твердых растворов металлов. В данной работе впервые методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) получена высокоэнтропийная керамика, содержащая в составе высокоэнтропийные карбиды и бориды. Метод СВС позволяет осуществлять синтез в одну стадию, варьируя состав продуктов. Результаты работы могут быть использованы при получении высокоэнтропийной керамики в системе $x(\text{Ti}+\text{Hf}+\text{Zr}+\text{Nb}+\text{Ta}+5\text{C})+(1-x)(\text{Ti}+\text{Hf}+\text{Zr}+\text{Nb}+\text{Ta}+10\text{B})$.

Ключевые слова: горение, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, высокоэнтропийная керамика, высокоэнтропийные карбиды и бориды, примесное газовыделение, среднеэнтропийные карбиды, переходные металлы, тугоплавкие металлы.

DOI: 10.31857/S0207401X25020034

1. ВВЕДЕНИЕ

Изучению горения гетерогенных систем посвящены многие научные работы [1, 2]. Карбиды и бориды переходных металлов IV и V групп относятся к семейству высокотемпературной керамики благодаря их высокой температуре плавления (более 3000 °С) и имеют высокую твердость, устойчивость к химическим воздействиям и воздействию повышенных температур, хорошую тепло- и электропроводность и т.д. [2–6]. Изучение процессов синтеза этих материалов нача-

лось еще в семидесятые годы прошлого столетия и продолжается до сих пор [7, 8]. Свойства простых боридов и карбидов, имеющих один металл в составе, перестали удовлетворять требованиям современной инженерии в полной мере. Возникла потребность разработки новых материалов, обладающих повышенными физико-механическими свойствами.

Синтез и исследование свойств высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) зарекомендовали себя как направление создания новых материалов с высо-

кими свойствами. Высокоэнтروпийными сплавами являются соединения, содержащие несколько (обычно пять) металлов и образующие однофазный твердый раствор [9, 10]. Кроме того, появляются работы, посвященные получению и исследованию среднеэнтропийных сплавов, содержащих три металла [11]. Механические свойства среднеэнтропийных сплавов могут превышать свойства высокоэнтропийных сплавов [12, 13].

В последнее время появляются работы, посвященные получению и исследованию высокоэнтропийной керамики (ВЭК) и, в частности, высокоэнтропийных карбидов [14–18] и боридов [19–22]. Это новый класс соединений, содержащих четыре и более металлов и имеющих однофазный состав. Предполагается, что их свойства благодаря искаженности кристаллической структуры будут превосходить свойства одно или двухкомпонентных боридов и карбидов.

В эксперименте из работы [14] покрытие из высокоэнтропийной керамики $(\text{TiZrNbHfTa})\text{C}$ было нанесено на подложку из стали путем распыления металлических мишеней Ti, Zr, Nb, Hf и Ta в атмосфере $\text{Ar} + \text{CH}_4$. Однофазная ВЭК $(\text{TiZrNbHfTa})\text{C}$ получена искровым плазменным спеканием в работе [15]. Высокоэнтропийная нитридная керамика $(\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2})\text{N}$ получена путем экзотермического сжигания механически активированных структурированных на наноуровне металлических прекурсоров в азоте и консолидирована методом искрового плазменного спекания [16]. В работе [17] описано получение ВЭК $(\text{TiTaNbZrHf})\text{C}$ методом высокоэнергетического механического сплавления в две стадии. На первой стадии путем механического сплавления порошков металлов получали ВЭС TiTaNbZrHf . Затем порошок ВЭС TiTaNbZrHf механически сплавливали с порошком углерода для получения ВЭК $(\text{TiTaNbZrHf})\text{C}$. С помощью процесса самораспространяющегося температурного синтеза (СВС) из порошков металлов с углеродом были получены высокоэнтропийные и среднеэнтропийные карбиды $(\text{TiTaNbZrHf})\text{C}$, $(\text{TiTaZrHf})\text{C}$, $(\text{TiTaHf})\text{C}$, $(\text{TiTaNbZr})\text{C}$, $(\text{TiNbZrHf})\text{C}$ [18].

В работе [19] высокоэнтропийный металлический диборид $(\text{Hf}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ получен в две стадии: методом СВС и с использованием последующего искрового плазменного спекания. Эквимолярные металлические дибориды $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$, $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$, $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$, $(\text{Hf}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$, $(\text{Mo}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$, и $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ были получены в работе [20] с использованием высокоэнергетического металлического сплавления в шаровой мельнице и искрового плазменного спекания. Высокоэнтропийный диборид $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ был получен путем боротермического восстановления в работе [21]. Методом СВС из порошков исходных компонентов синтезированы высокоэнтропийные дибориды $(\text{HfZrTaNbTi})\text{B}_2$, $(\text{ZrTaNbTi})\text{B}_2$, $(\text{HfZrNbTi})\text{B}_2$, $(\text{HfZrTaNb})\text{B}_2$, $(\text{HfTaNbTi})\text{B}_2$, $(\text{HfZrTaTi})\text{B}_2$ [22].

Высокоэнтропийные металлические дибориды выделяются среди ВЭК благодаря потенциально возможному применению в качестве режущего инструмента, в аэрокосмической промышленности, в ядерных реакторах, в солнечной энергетике, в микроэлектронике и металлургии [23]. В 2020 году вышла работа, посвященная получению двухфазной высокоэнтропийной керамики, содержащей в своем составе высокоэнтропийные карбид и борид [24]. Зерна в двухфазной ВЭК (размером 4.2–11.9 мкм) были существенно меньше, чем у однофазного высокоэнтропийного борида и карбида (размером 15 и 12.1 мкм соответственно). В работах [25, 26] сообщается о более высокой твердости более мелкозернистой керамики. Соответственно, можно предположить, что эта двухфазная ВЭК обладала прочностью, превышающей среднюю прочность высокоэнтропийных карбида и борида, входящих в ее состав. Механизм этого повышения твердости по Виккерсу для двухфазной ВЭК требует дальнейшего изучения. В работе [24] двухфазная ВЭК была получена путем механического сплавления в шаровой мельнице и электроискрового плазменного спекания.

В данной работе исследовалось горение порошков переходных металлов с сажей и бором, в сочетании $x(\text{Ti} + \text{Hf} + \text{Zr} + \text{Nb} + \text{Ta} + 5\text{C}) + (1 - x)(\text{Ti} + \text{Hf} + \text{Zr} + \text{Nb} + \text{Ta} + 10\text{B})$. Была поставлена задача получения высокоэнтропийной керамики, состоящей из высокоэнтропийных карбидов и боридов с помощью процесса СВС.

В данной работе исследовалось горение порошков переходных металлов с сажей и бором, в сочетании $x(\text{Ti} + \text{Hf} + \text{Zr} + \text{Nb} + \text{Ta} + 5\text{C}) + (1 - x)(\text{Ti} + \text{Hf} + \text{Zr} + \text{Nb} + \text{Ta} + 10\text{B})$. Была поставлена задача получения высокоэнтропийной керамики, состоящей из высокоэнтропийных карбидов и боридов с помощью процесса СВС.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных материалов использовались порошки титана марки ПТС – (средний размер частиц – 57 мкм), циркония марки ПЦРК-1

(12 мкм), тантала марки Та ПМ-3 (8 мкм), гафния марки ГФМ-1 (4 мкм), ниобия марки НБП-1а (21 мкм), порошок бора черный аморфный с размером частиц менее 1 мкм и сажа марки П-803 дисперсностью 1–2 мкм. Рентгенофазовый анализ (РФА) исходных металлов показал, что все порошки являются однофазными, кроме Hf, в котором обнаружена примесь фазы $\text{HfN}_{1,63}$.

Исходные порошки перемешивались в смесителе СМ-ПБ компании “ПромТехСнаб” (Россия), объемом 2 л на воздухе в течение 1 ч в весовых пропорциях, необходимых для получения составов $x(\text{Ti}+\text{Hf}+\text{Zr}+\text{Nb}+\text{Ta}+5\text{C})+(1-x)(\text{Ti}+\text{Hf}+\text{Zr}+\text{Nb}+\text{Ta}+10\text{B})$. Частота вращения смесителя составляла 1 об/с. Значение x варьировалось от 0 до 1 с шагом 0.25.

Процесс горения спрессованных методом холодного двухстороннего прессования образцов осуществлялся в камере постоянного давления в инертной среде аргона при давлении 760 мм Торр [16, 20, 23, 24, 27–29]. Высота образцов составляла 1.4–1.65 см, масса – 4.3–5.5 г, диаметр – 1 см, давление прессования – 95–100 кг/см², относительная плотность – 0.5–0.59.

Видеозапись процесса синтеза велась через смотровое стекло на видеокамеру. При покадровом просмотре видеозаписей процесса горения образцов определялась их скорость горения. Синтез инициировался нагретой вольфрамовой спиралью через поджигающую таблетку состава $\text{Ti}+2\text{B}$ с верхнего торца образца для обеспечения стабильных условий зажигания.

За относительное удлинение сгоревших образцов принималось отношение их высоты к высоте исходных образцов. Значения относительного удлинения и скоростей горения образцов определялись как среднее по результатам нескольких экспериментов, погрешность определения не превышала 10%.

Для определения влияния удлинения на горение образцов была проведена серия экспериментов по сжиганию поджатых образцов. Сверху образца ставился упор из нитрида бора, который препятствовал удлинению образца в процессе горения. В результате поджатые образцы не удлинялись в процессе синтеза.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3 (CuK α -излучение) производства АО “Иц “Буревестник” (Санкт-Петербург).

Термодинамические расчеты осуществлялись с использованием программы THERMO, разработанной в ИСМАНе. Шлифы продуктов горения исследовались на сканирующем электронном микроскопе LEO 1450 VP производства компании Carl Zeiss (Germany).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для удобства введем следующие обозначения: состав $(\text{Ti}+\text{Hf}+\text{Zr}+\text{Nb}+\text{Ta})+5\text{C}$ обозначим как 5Me+5C, состав $(\text{Ti}+\text{Hf}+\text{Zr}+\text{Nb}+\text{Ta})+10\text{B}$ – как 5Me+10B. Термодинамические расчеты показали, что исследуемые в работе составы имеют близкие значения адиабатических температур горения. Расчетная адиабатическая температура горения смеси 5Me+5C составила 3290 К, а смеси 5Me+10B – 3192 К.

Зависимость скорости горения образцов от соотношения компонентов представлена на рис. 1. Видно, что с увеличением содержания 5Me+5C и уменьшением содержания 5Me+10B в составе смеси скорость горения образцов уменьшается. Таким образом, можно сделать вывод, что порошки металлов $(\text{Ti}+\text{Hf}+\text{Zr}+\text{Nb}+\text{Ta})$ с бором горят быстрее, чем с углеродом.

Еще в ранних работах, посвященных исследованию процесса СВС, было отмечено, что при так называемом “безгазовом” горении порошковых смесей часто происходит выделение примесных газов [8]. Опубликованы работы, посвященные исследованию состава газов, выделяющихся при

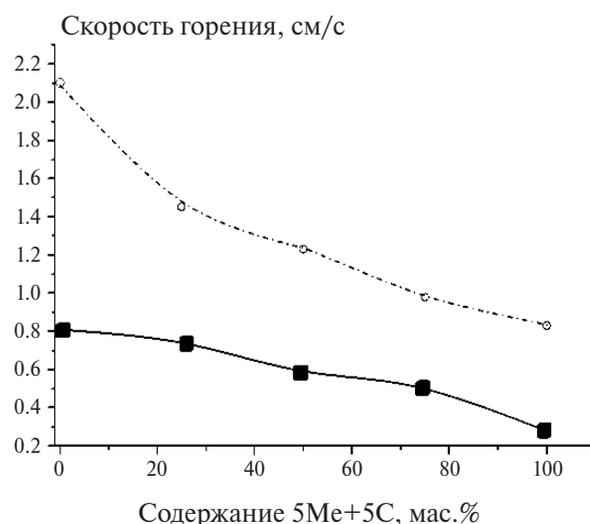


Рис. 1. Зависимость скорости горения свободно удлиняющихся (■, сплошная линия) – и поджатых образцов (○, штриховая линия) от содержания в составе смесей 5Me+5C.

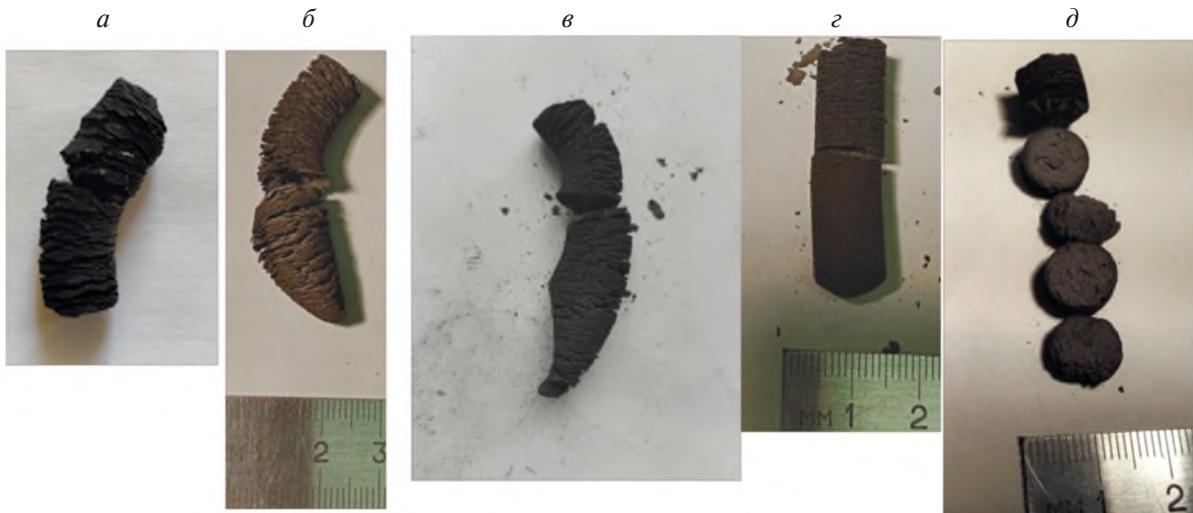


Рис 2. Фотографии продуктов синтеза образцов, спрессованных из следующих смесей: *a* – 5Me+10B, *б* – 25%(5Me + 5C) + 75%(5Me + 10B), *в* – 50% (5Me + 5C) + 50%((5Me + 10B), *г* – 75%(5Me + 5C) + 25%(5Me + 10B), *д* – 5Me+5C.

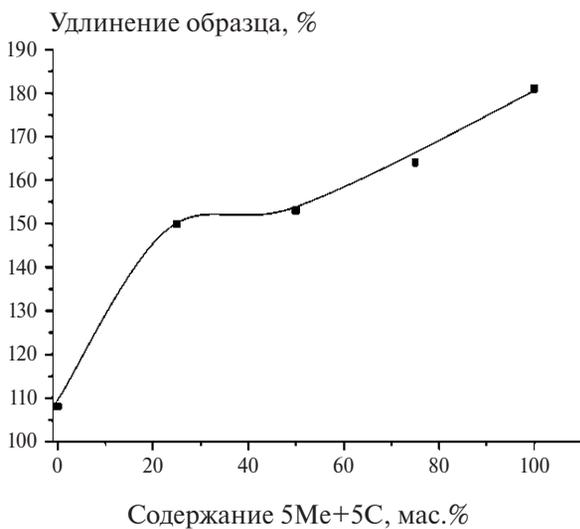


Рис 3. Зависимость относительного удлинения образцов в процессе синтеза от содержания в составе смесей 5Me+5C.

горении различных порошковых смесей [30, 31] и кинетики газовой выделения [32]. Примесные газы могут выделяться как перед, так и за фронтом горения. В более поздних работах установлено, что газовой выделением, происходящим за фронтом горения, приводит к удлинению образцов в процессе синтеза [33, 34].

Все исследованные в данной работе образцы сильно удлинились, а некоторые при этом диспергировались на отдельные фрагменты в процессе синтеза. Фотографии образцов продуктов различного состава представлены на рис. 2. В результате такого удлинения образцы продуктов горения обладали высокой пористостью и легко

разрушались. Зависимость относительного удлинения образцов от соотношения компонентов представлена на рис. 3. С увеличением содержания углерода и уменьшением содержания бора в составе смесей удлинение образцов возрастало. Соответственно, при горении порошков металлов (Ti+Hf+Zr+Nb+Ta) с углеродом за фронтом горения давление, создаваемое примесными газами, больше, чем при горении с бором.

Для исследования влияния удлинения образцов на их горение были осуществлены эксперименты по сжиганию поджатых образцов. Образец предварительно поджимался, что предотвращало его удлинение. Фотографии сгоревших поджатых образцов из смесей с разным соотношением компонентов представлены на рис. 4. Поджатие образцов и предотвращение их удлинения для всех смесей приводило к значительному возрастанию скорости горения (рис. 1). Это результат согласуется с выводами пионерской работы [35] по исследованию поджатия образцов на скорость горения. Как было отмечено выше, в процессе синтеза удлинение образца происходит за фронтом горения из-за выделения примесных газов [33, 34]. В случае поджатия образца и создания препятствий для его удлинения давление этих газов, выделяющихся в процессе горения за фронтом, возрастает. Это приводит к увеличению скорости распространения фронта горения в соответствии с выводами конвективно-кондуктивной модели горения [36].

При горении такой многокомпонентной системы, как $x(\text{Ti}+\text{Hf}+\text{Zr}+\text{Nb}+\text{Ta}+5\text{C})+(1-x)$

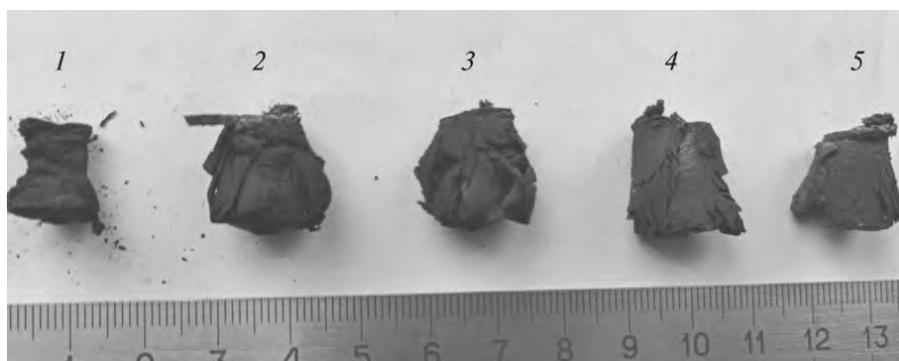


Рис. 4. Фотография продуктов синтеза поджатых образцов (для исключения их удлинения), спрессованных из следующих смесей: 1 – 5Me + 5C, 2 – 75%(5Me + 5C) + 25%(5Me + 10B), 3 – 50%(5Me + 5C) + 50%(5Me + 10B), 4 – 25%(5Me + 5C) + 75%(5Me + 10B), 5 – 5Me + 10B.

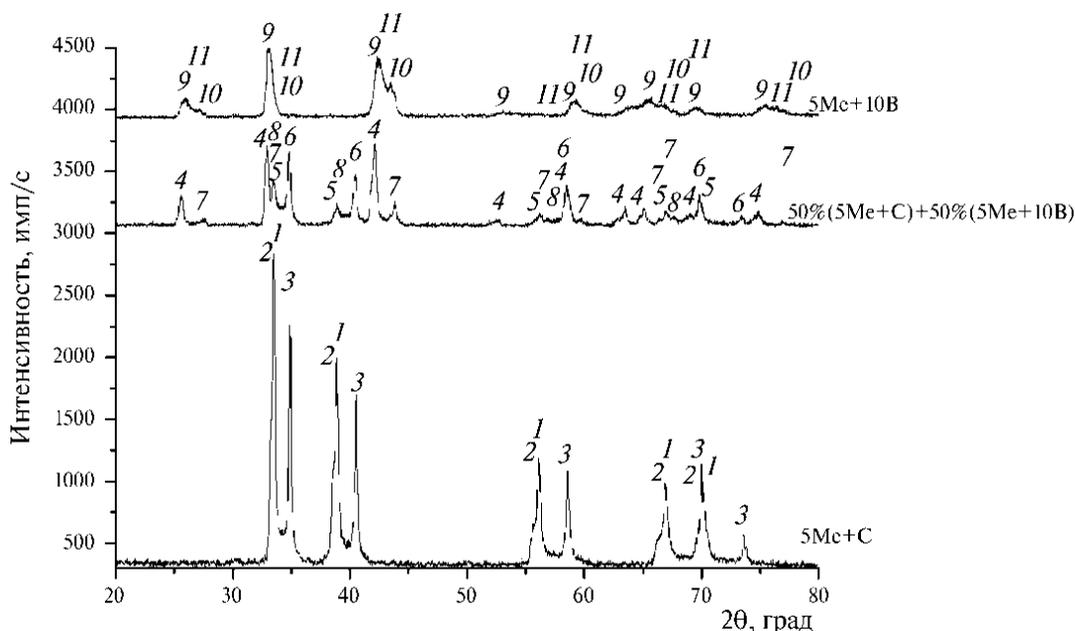


Рис. 5. Результаты рентгенофазового анализа продуктов синтеза смесей 5Me+10B, 50%(5Me+5C)+50%(5Me+10B), 5Me+5C. Обозначения рефлекса следующие: 1, 2, 3, 5, 6, 8 – карбидные фазы на основе твердых растворов металлов; 4, 7, 9 – дибориды на основе твердых растворов металлов; 10 – TaB₂, 11 – NbB₂.

(Ti+Hf+Zr+Nb+Ta+10B), возможно протекание множества реакций. Каждый металл может реагировать с углеродом, формируя простой карбид и с бором, формируя простой диборид. Также возможно образование двойных и многокомпонентных карбидов и боридов, содержащих 2, 3, 4 металла в различных сочетаниях. Возможно образование многокомпонентного высокоэнтропийного карбида и борида, содержащих все пять металлов.

Фазовый состав продуктов синтеза зависит от таких параметров, как температура и скорость реакции, которые, в свою очередь, зависят от условий конкретного эксперимента: размера частиц реагентов, плотности и размеров образца,

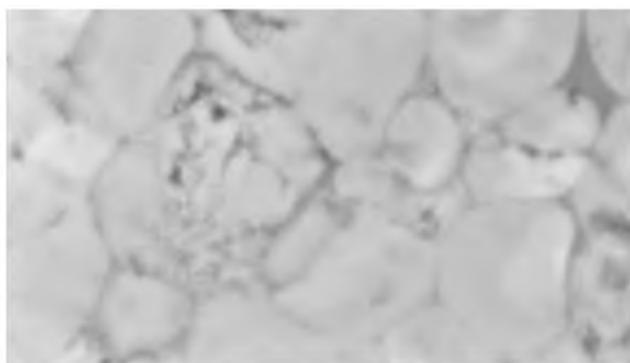
теплопотерь и т.д. Для определения фазового состава продуктов горения в данной работе использовался метод РФА.

Рентгенофазовый анализ продуктов горения смеси 5Me+10B показал наличие рефлексов диборидов тантала и ниобия, а также высокоэнтропийного диборида [Me₁, Me₂, Me₃, Me₄, Me₅]B₂, где [Me] – предположительно Ti, Hf, Zr, Nb, Ta. В составе продуктов синтеза смеси 5Me+5C по результатам РФА обнаружены рефлексы трех карбидных фаз на основе твердых растворов с одинаковым структурным типом B1 (пространственная группа Fm3m), обладающих различными параметрами ячейки (рис. 5). Первая фаза по параметру ячейки наиболее близка к HfC, вторая – к ZrC,

Таблица 1. Фазовый состав продуктов горения

Состав исходной смеси	Продукты горения
5Me+5C	[Me1, Me2, Me3]C [Me1, Me2, Me3, Me4]C [Me1, Me2, Me3, Me4]C [Me1, Me2, Me3, Me4, Me5]C
75%(5Me+5C)+25%(5Me+10B)	HfC, NbC, [HfZr]B ₄ , TaB ₂ , [Me1,...,Mei]B ₂
50%(5Me+5C)+50%(5Me+10B).	[Me1,...,Mei]B ₂ [Me1,...,Mei]B ₂ [Me1,...,Mei]C [Me1,...,Mei]C [Me1,...,Mei]C
25%(5Me+5C)+75%(5Me+10B)	HfB ₂ , NbC, TaB ₂ , [Me1,...Mei]B ₂
5Me+10B	NbB ₂ , TaB ₂ , [Me1, Me2, Me3, Me4, Me5] B ₂

Примечание: Me = Ti, Hf, Zr, Nb, Ta; [Me1,..., Mei] – твердый раствор металлов.



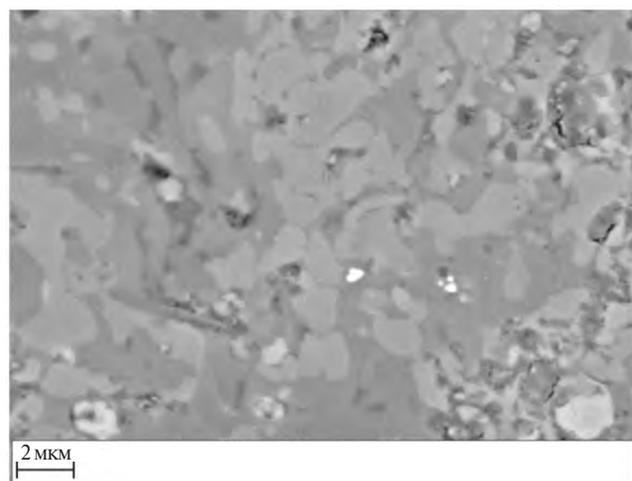
← 2 мкм →

Рис 6. Микроструктура продуктов горения образца из смеси 5Me+5C.

третья – к NbC. В составе продуктов присутствует среднеэнтропийный карбид, содержащий три металла [Me1, Me2, Me3]C и два высокоэнтропийных карбида: содержащий четыре металла [Me1, Me2, Me3, Me4]C и содержащий пять металлов [Ti, Hf, Zr, Nb, Ta]C. Шлиф продуктов синтеза смеси 5Me+5C представлен на рис. 6.

Рентгенофазовый анализ продуктов синтеза смеси 50%(5Me+5C)+50%(5Me+10B) зафиксировал рефлексы уже пяти многоэлементных высокоэнтропийных фаз: двух диборидов и трех карбидов на основе твердых растворов металлов. Шлиф продуктов синтеза смеси 50%(5Me+5C) + 50%(5Me+10B) представлен на рис. 7.

В продуктах горения смеси 25%(5Me+5C) + 75%(5Me+10B) методом РФА идентифициро-



2 мкм

Рис 7. Микроструктура продуктов горения образца из смеси 50%(5Me+5C)+50%(5Me+10B).

вано четыре фазы: диборид тантала, гафния и многоэлементный высокоэнтропийный диборид на основе твердых растворов металлов, а также карбид ниобия.

В случае горения смеси 75%(5Me+5C) + 25%(5Me+10B) в продуктах синтеза наблюдались рефлексы пяти фаз: двойного диборида гафния и циркония, диборида тантала, карбидов гафния и ниобия, а также многоэлементного высокоэнтропийного диборида на основе твердых растворов металлов.

Результаты РФА продуктов синтеза смесей представлены в табл. 1. Из-за сложного многофазного состава продуктов синтеза смесей (5Me+5C) + (5Me+10B) в различных соотношениях точно идентифицировать фазы с помощью

методов, использовавшихся в данной работе, затруднительно. Идентифицировать фазы в продуктах горения удалось для смесей металлов либо с бором, либо с углеродом: $5\text{Me}+5\text{C}$ и $5\text{Me}+10\text{B}$. Сравнение результатов РФА продуктов синтеза поджатых и свободно удлиняющихся образцов показало, что фазовый состав продуктов не меняется при поджатии образцов.

Результаты данной работы могут быть использованы при получении высокоэнтропийной керамики в системе $(\text{Ti} + \text{Hf} + \text{Zr} + \text{Nb} + \text{Ta}) + x5\text{C} + y10\text{B}$.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С увеличением содержания бора и уменьшением содержания углерода в составе смесей $x(\text{Ti} + \text{Hf} + \text{Zr} + \text{Nb} + \text{Ta} + 5\text{C}) + (1-x)(\text{Ti} + \text{Hf} + \text{Zr} + \text{Nb} + \text{Ta} + 10\text{B})$ возрастает скорость горения образцов. Поджатие образцов приводит к значительному возрастанию скорости горения и не влияет на фазовый состав продуктов. Удлинение образцов возрастает с увеличением содержания углерода и уменьшением содержания бора в исследованных смесях.

Методом СВС получены продукты, содержащие в составе высокоэнтропийный диборид, среднеэнтропийный и высокоэнтропийные карбиды, а также пять многоэлементных высокоэнтропийных фаз: два диборида и три карбида на основе твердых растворов металлов.

Автор работы признателен И.Д. Ковалеву за рентгенофазовое исследование смесей и их продуктов синтеза, а также Н.И. Мухиной за исследование шлифов продуктов горения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сычев А. Е., Вадченко С.Г., Шукин А.С. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 1. С. 69.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22010150>
2. Вадченко С.Г., Алымов М.И. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 3. С. 22.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X2203013X>
3. Basu B., Raju G.B., Suri A.K. // Intern. Mater. Rev. 2006. V. 51. № 6. P. 352.
<https://doi.org/10.1179/174328006X102529>
4. Vallauri D., Atías Adrián I.C., Chrysanthou A. // J. Eur. Ceram. Soc. 2008. V. 28. № 8. P. 1697.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.11.011>
5. Rogachev A. S., Mukasyan A. S. Combustion for Material Synthesis. N. Y.: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2015.
6. Fahrenholtz W.E., Greg E., Hilmis G.E. // Scripta Mater. 2017. V. 129. P. 94.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.10.018>
7. Акопян А.Г., Долуханян С.К., Боровинская И.П. // Физика горения и взрыва. 1978. Т. 14. № 3. С. 70.
8. Боровинская И.П., Мержанов А.Г., Новиков Н.П. и др. // Там же. 1974. Т. 10. № 1. С. 3.
9. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P. et al. // Mater. Sci. Eng., A. 2004. V. 375. P. 213.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257>
10. Кочетов Н.А., Рогачев А.С., Шукин А.С. и др. // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функ. покрытия. 2018. № 2. С. 35.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2018-2-35-42>
11. Rogachev A.S., Fourmont A., Kovalev D. Yu. et al. // Powder Techn. 2022. V. 399. 117187.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2022.117187>
12. Zhang Z., Sheng H., Wang Z. et al. // Nat. Commun. 2017. V. 8. 14390. P. 1.
<https://doi.org/10.1038/ncomms14390>
13. Laplanche G., Kostka A., Reinhart C. et al. // Acta Mater. 2017. V.128. P. 292.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.02.036>
14. Braic V., Vladescu A., Balaceanu M. et al. // Surf. Coat. Technol. 2012. V. 211. P. 117.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.09.033>
15. Yan X, Constantin L., Lu Y.F. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2018. V. 101. №. 10. P. 4486.
<https://doi.org/10.1111/jace.15779>
16. Moskovskikh D.O., Vorotilo S., Sedegov A.S. et al. // Ceram. Intern. 2020. V. 46. P. 19008.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.230>
17. Kovalev D. Yu, Kochetov N.A., Chuev I.I. // Ibid. 2021. V. 47. P. 32626.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.08.158>
18. Кочетов Н.А., Ковалев И.Д. // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функ. покрытия. 2022. Т. 16. №. 4. С. 58.
<https://doi.org/dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-4-58-66>
19. Tallarita G., Roberta Licheri R., Garroni S. et al. // Scripta Mater. 2019. V. 158. P. 100.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.08.039>
20. Gild J., Zhang Y., Harrington T. et al. // Scientific Rep. 2016. V. 6. 37946.
<https://doi.org/10.1038/srep37946>
21. Liu D., Wen T., Ye B., Chu Y. // Scripta Materialia. 2019. V. 167. P. 110.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.03.038>
22. Kochetov N.A., Rogachev A.S., Kovalev I.D., Vадченко S.G. // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2021. V. 30. №. 4. P. 223.
<https://doi.org/10.3103/S106138622104004X>
23. Mayrhofer P.H., Kirnbauer A., Ertlthaler P., Kollé C.M. // Scripta Mater. 2018. V. 149. P. 93.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.02.008>

24. *Qin M., Gild J., Hu Ch. et al.* // J. Europ. Ceram. Soc. 2020. V. 40. № 15. P. 5037.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.05.040>
25. *Moshtaghioun B. M., Gomez-Garcia D., Dominguez-Rodriguez A., Todd R.I.* // J. Europ. Ceram. Soc. 2016. V. 36. № 7. P. 1829.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.01.017>
26. *Krell A., Blank P.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1995. V. 78. № 4. P. 1118.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1995.tb08452.x>
27. *Кочетов Н.А.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 7. С. 39.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X2207007X>
28. *Кочетов Н.А., Сеплярский Б.С.* // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 3. С. 23.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23030081>
29. *Кочетов Н.А., Сеплярский Б.С.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 1. С.42.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22010071>
30. *Шкуро В. М., Нерсиян Г.А., Боровинская И.П.* // Физика горения и взрыва. 1978. Т. 14. № 4. С. 58.
31. *Kecskes L. J., Niiler A.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1989. V. 72. № 4. P. 655.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1989.tb06190.x>
32. *Щербаков В. А., Сычев А.Е., Штейнберг А.С.* // Физика горения и взрыва. 1986. Т. 22. № 4. С. 55.
33. *Камупина О.К., Rogachev A.S., Sytshev A.E. et al.* // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2004. V. 13, № 3. P. 193.
34. *Камынина О.К., Рогачев А.С., Умаров Л.М.* // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39. № 5. С. 69.
35. *Вершинников В.И., Филоненко А.К.* // Там же. 1978. Т. 39.Т. 14. № 5. С. 42.
36. *Сеплярский Б.С.* // Докл. РАН. 2004. Т.396. № 5. С. 640.

SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS OF HIGH-ENTROPY CARBIDES AND BORIDES: FEATURES OF COMBUSTION

N. A. Kochetov

Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, Rus.Ac.Sci., Chernogolovka, Russia

E-mail: kolyan_kochetov@mail.ru

Recently, works have appeared devoted to the production and study of high-entropy ceramics (HEC), in particular, high-entropy carbides and high-entropy borides. It is assumed that the properties of HEC, due to the distortion of the crystal structure, will exceed the properties of one or two-component borides and carbides. Previously, HEC containing high-entropy carbide and high-entropy boride were obtained by mechanical alloying in a ball mill and electric spark plasma sintering. The strength of this two-phase HEC exceeded the average strength of the high-entropy carbide and high-entropy boride included in its composition. The effect of the ratio of components and compression of samples on the combustion velocity, elongation of samples, morphology and phase composition of synthesis products in the system $x(\text{Ti}+\text{Hf}+\text{Zr}+\text{Nb}+\text{Ta}+5\text{C}) + (1-x)(\text{Ti}+\text{Hf}+\text{Zr}+\text{Nb}+\text{Ta}+10\text{B})$ is investigated. With an increase in the content of boron in the composition of mixtures, the combustion velocity of the samples increased. A significant influence of impurity gas release on the combustion process of samples was discovered. Combustion velocity of compressed samples has increased significantly. The elongation of the samples increased with an increase in the carbon content of the mixture. Due to the significant elongation, the synthesis products had high porosity, and powders were easily obtained from them. By the XRD method, reflexes of the high entropy diboride $[\text{Ti}, \text{Hf}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Ta}]_2\text{B}_2$ were recorded in the composition of the combustion products of the mixture $\text{Ti}+\text{Hf}+\text{Zr}+\text{Nb}+\text{Ta}+10\text{B}$. Three multi-element carbides have been identified in the composition of the synthesis products of the $\text{Ti}+\text{Hf}+\text{Zr}+\text{Nb}+\text{Ta}+5\text{C}$ mixture: medium-entropy $[\text{Ti}, \text{Hf}, \text{Ta}]_3\text{C}$ and two high-entropy $[\text{Ti}, \text{Hf}, \text{Zr}, \text{Ta}]_2\text{C}$ and $[\text{Ti}, \text{Hf}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Ta}]_2\text{C}$. The combustion products of a mixture of $50\%(\text{Ti}+\text{Hf}+\text{Zr}+\text{Nb}+\text{Ta}+5\text{C})+50\%(\text{Ti}+\text{Hf}+\text{Zr}+\text{Nb}+\text{Ta}+10\text{B})$ contain five multi-element high-entropy phases: two diborides and three carbides based on metal solid solutions.

In this work, high-entropy ceramics containing high-entropy carbides and borides were obtained for the first time using the SHS method. The SHS method allows synthesis to be carried out in one stage, varying the composition of the products. The results of the work can be used to obtain high-entropy ceramics in the system $x(\text{Ti}+\text{Hf}+\text{Zr}+\text{Nb}+\text{Ta}+5\text{C})+(1-x)(\text{Ti}+\text{Hf}+\text{Zr}+\text{Nb}+\text{Ta}+10\text{B})$.

Keywords: combustion, SHS, high-entropy ceramic, high-entropy carbides, high-entropy borides, impurity gas emission, medium-entropy carbides, transition metals, refractory metals.

REFERENCES

1. A.E. Sytshev, S. G. Vadchenko, A.S. Shchukin, et al. *Russ. J. Phys. Chem. B* **16** (1), 167 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122010158>
2. S.G. Vadchenko, M.I. Alymov. *Russ. J. Phys. Chem. B* **16** (2), 236 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122020130>
3. B. Basu, G.B. Raju, A.K. Suri. *Int. Mater. Rev.* **51** (6), 352 (2006);
<https://doi.org/10.1179/174328006X102529>
4. D. Vallauri, I.C. Atías Adrián, A. Chrysanthou. *J. Eur. Ceram. Soc.* **28** (8), 1697 (2008).
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.11.011>
5. A.S. Rogachev, A.S. Mukasyan. *Combustion for Material Synthesis*. New York: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2015
6. W.E. Fahrenholtz, E. Greg, G. E. Hilmas. *Scripta Materialia*. **129**, 94 (2017).
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.10.018>
7. A.G. Akopyan, S.K. Dolukhanyan, I.P. Borovinskaya. *Combust. Explos. Shock Waves*. **14** (3), 327 (1978).
<https://doi.org/10.1007/BF00740497>
8. I.P. Borovinskaya, A.G. Merzhanov, N.P. Novikov, et al. *Combust. Explos. Shock Waves*. **10** (1), 2 (1974).
<https://doi.org/10.1007/BF01463777>
9. B. Cantor, I.T.H. Chang, P. Knight et al. *Mater. Sci. and Eng.: A*. **375**, 213 (2004).
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257>
10. N.A. Kochetov, A.S. Rogachev, D. Yu. Kovalev, et al. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. **62** (6), 716 (2021),
<https://doi.org/10.3103/S1067821221060110>
11. A.S. Rogachev, A. Fourmont, D.Yu. Kovalev et al. *Powder Techn.* **399**, 117187 (2022).
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2022.117187>
12. Z. Zhang, H. Sheng, Z. Wang, et al. *Nat. Commun.* **8**, 14390 (2017).
<https://doi.org/10.1038/ncomms14390>
13. G. Laplanche, A. Kostka, C. Reinhart, et al. *Acta Mater.* **128**, 292 (2017).
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.02.036>
14. V. Braic, A. Vladescu, M. Balaceanu et al. *Surf. Coat. Technol.* **211**, 117 (2012).
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.09.033>
15. X. Yan, L. Constantin, Y.F. Lu, et al. *J. Am. Ceram. Soc.* **101** (10), 4486 (2018).
<https://doi.org/10.1111/jace.15779>
16. D.O. Moskovskikh, S. Vorotilo, A.S. Sedegov, et al. *Ceram. Int.* **46** (11), 19008 (2020).
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.230>

17. D.Yu. Kovalev, N.A. Kochetov, I.I. Chuev. *Ceram. Int.* **47** (23), 32626 (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.08.158>
18. N.A. Kochetov, I.D. Kovalev. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya.* **16** (4), 58 (2022). [in Russian].
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2022-4-58-66>
19. G. Tallarita, R. Roberta Licheri, S. Garroni et al. *Scripta Mater.* **158**, 100 (2019).
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.08.039>
20. J. Gild, Y. Zhang, T. Harrington et al. *Scientific Reports.* **6**, 37946 (2016).
<https://doi.org/10.1038/srep37946>
21. D. Liu, T. Wen, B. Ye, Y. Chu. *Scripta Mater.* **167**, 110 (2019).
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.03.038>
22. N.A. Kochetov, A.S. Rogachev, I.D. Kovalev, S.G. Vadchenko. *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* **30** (4), 223 (2021).
<https://doi.org/10.3103/S106138622104004X>
23. P.H. Mayrhofer, A. Kirnbauer, Ph. Ertelthaler, C.M. Koller. *Scripta Mater.* **149**, 93 (2018).
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.02.008>
24. M. Qin, J. Gild, Ch. Hu, et al. *J. Europ. Ceram. Soc.* **40** (15), 5037 (2020).
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.05.040>
25. B.M. Moshtaghioun, D. Gomez-Garcia, A. Dominguez-Rodriguez, R.I. Todd. *J. Europ. Ceram. Soc.* **36** (7), 1829 (2016).
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.01.017>
26. A. Krell, P. Blank. *J. Am. Ceram. Soc.* **78** (4), 1118 (1995).
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1995.tb08452.x>
27. N.A. Kochetov. *Russ. J. Phys. Chem. B* **16** (4), 621 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122040078>
28. N.A. Kochetov, B.S. Seplyarskii. *Russ. J. Phys. Chem. B.* **17** (2), 381 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S1990793123020082>
29. N.A. Kochetov, B.S. Seplyarskii. *Russ. J. Phys. Chem. B.* **16** (1), 66 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122010079>
30. V.M. Shkiro, G.A. Nersisyan, I.P. Borovinskaya. Principles of combustion of tantalum-carbon mixtures *Combust. Explos. Shock Waves.* **14** (4), 455 (1978).
<https://doi.org/10.1007/BF00742950>
31. L.J. Kecskes, A. Niiler. *J. Amer. Ceram. Soc.* **72** (4), 655 (1989).
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1989.tb06190.x>
32. V.A. Shcherbakov, A.E. Sychev, A.S. Shteinberg. Outgassing macrokinetics in SPS. *Combust. Explos. Shock Waves.* **22** (4), 437 (1986).
<https://doi.org/10.1007/BF00862888>
33. O.K. Kamynina, A.S. Rogachev, A.E. Sytshev et al. *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* **13** (3), 193 (2004).
34. O.K. Kamynina, A.S. Rogachev, L.M. Umarov et al., *Combust. Explos. Shock Waves*, **39** (5), 548 (2003),
<https://doi.org/10.1023/A:1026161818701>
35. V.I. Vershinnikov, A.K. Filonenko. *Combust. Explos. Shock Waves*, **14** (5), 588 (1978).
<https://doi.org/10.1007/BF00789716>
36. B.S. Seplyarskii. *Dokl. Phys. Chem.* **396** (4–6), 130 (2004).