

УДК 539.37; 539.42

DOI: 10.17223/00213411/64/7/18

*Д. ВАН, Ю.А. МИРОВОЙ, А.Г. БУРЛАЧЕНКО, А.С. БУЯКОВ, Е.С. ДЕДОВА, С.П. БУЯКОВА***ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ЭКВИМОЛЯРНОЙ СМЕСИ КАРБИДОВ HfC–ZrC–TiC–NbC \***

Исследованы фазовая эволюция при спекании под давлением в температурном интервале от 1400 до 1900 °С эквимольной порошковой смеси HfC–ZrC–TiC–NbC. Установлено, что монофазный твердый раствор замещения (Hf, Zr, Ti, Nb)C на основе карбида гафния образовался при температуре 1700 °С. Показано, что формирование керамического твердого раствора (Hf, Zr, Ti, Nb)C протекало многостадийно с образованием промежуточных двух- и трехкомпонентных керамических твердых растворов (Hf, Zr)C, (Nb, Zr)C, (Hf, Zr, Ti)C и их последующим растворением. Полученная керамика из многокомпонентного твердого раствора замещения (Hf, Zr, Ti, Nb)C обладает повышенными механическими свойствами по сравнению с аналогичными свойствами исходных карбидов:  $E = (616 \pm 77)$  ГПа,  $H = (36 \pm 8)$  ГПа,  $K_{IC} = (3.4 \pm 0.5)$  МПа·м<sup>1/2</sup>.

**Ключевые слова:** карбиды переходных металлов, твердый раствор, стабилизация энтропией, структурообразование, спекание под давлением.

**Введение**

Многокомпонентные твердые растворы с высокой конфигурационной энтропией привлекают пристальное внимание исследователей, в первую очередь, из-за возможности получения материалов с новым комплексом свойств. Преимущество в энтропии смешения способствует формированию одной кристаллической фазы, представляющей собой неупорядоченный твердый раствор замещения, в котором подавляется образование термодинамически конкурирующих промежуточных соединений [1–5]. Твердые растворы, стабилизированные энтропией, характеризуются внутренним атомным беспорядком металлических элементов в положении катиона, что приводит к формированию сложной кристаллической структуры со значительными искажениями решетки [6]. Они и термодинамическая стабильность энтропийных растворов обеспечивают высокие физические и механические свойства этих материалов при комнатной и повышенных температурах.

Концепция энтропийной стабилизации многокомпонентных твердых растворов успешно применяется при исследовании керамических материалов (HEC – High Entropy Ceramics) [7]. При этом стабилизация энтропией обеспечивает керамическим твердым растворам высокие механические свойства, повышенную термодинамическую стабильность даже при температурах выше 2000 °С и высоком давлении, а также устойчивость в химически активных средах [8–15].

Известно, что высокоэнтропийные керамики состоят из пяти или более основных элементов в эквимольных соотношениях или, по крайней мере, с содержанием от 5 до 35 ат. %, что приводит к конфигурационной молярной энтропии  $S_{\text{conf}} \geq 1.61R$  ( $R$  – универсальная газовая постоянная) [1, 3, 5, 7]. При меньшем числе компонентов в твердых растворах величина  $S_{\text{conf}}$  имеет меньшие значения. В классификации по величине энтропии, предложенной в [16], многокомпонентные твердые растворы авторы делят на низкоэнтропийные ( $\Delta S_{\text{conf}} < 0.69R$ ), среднеэнтропийные ( $0.69R \leq \Delta S_{\text{conf}} < 1.61R$ ) и высокоэнтропийные ( $\Delta S_{\text{conf}} \geq 1.61R$ ). Авторы [17, 18] расширили класс HECs до композиционно-сложных керамик (также известный как «multi-principal cation ceramics»), включающий в себя, наряду с высокоэнтропийными материалами, среднеэнтропийные и/или неэквимольные композиции. В этом случае монофазный керамический твердый раствор формируется при содержании не менее трех основных катионов с  $\Delta S_{\text{conf}} > 1.0R$ . Сообщается, что такие композиции не только обладают высокими механическими свойствами, но и в некоторых случаях превосходят высокоэнтропийные аналоги. Так, неэквимольные оксиды со структурой флюорита со средней энтропией показали более низкую теплопроводность ( $k$ ) и высокий модуль упругости ( $E$ ), что обеспечивает достижение более высокого соотношения  $E/k$  по сравнению с высокоэнтропийными аналогами [17].

\* Работа выполнена в рамках госзадания ИФПМ СО РАН, номер проекта FWRW-2021-0009. Микроскопические исследования проведены на приборе LEO EVO 50 («Zeiss», Германия) в ЦКП «НАНОТЕХ» ИФПМ СО РАН (ЦКП ТНЦ СО РАН).

Для практического использования особый интерес представляют многокомпонентные твердые растворы на основе карбидов переходных металлов IV и V групп. Структура карбидов тугоплавких металлов определяется сильной ковалентной связью, которая обеспечивает высокую температуру плавления и низкую диффузионную подвижность катионов. Карбиды характеризуются высокой твердостью, прочностью и теплопроводностью, а также высокой сопротивляемостью коррозионным воздействиям. Несмотря на интерес со стороны исследователей к многокомпонентным твердым растворам на основе карбидов металлов, остаются открытыми вопросы фазообразования. Знания о фазовых превращениях в твердых растворах с энтропийной стабилизацией имеют важное значение при разработке материалов с новым соотношением структура – свойства.

Цель настоящей работы – выявление последовательности фазовых превращений в эквимольной смеси карбидов металлов NbC, TiC, ZrC, HfC при повышении температуры.

### Материалы и методики исследований

В качестве исходных компонентов использовались коммерческие порошки TiC, ZrC, NbC и HfC. Средний размер частиц в порошках составлял  $\langle d \rangle(\text{HfC}) = 0.3$  мкм,  $\langle d \rangle(\text{NbC}) = 0.8$  мкм,  $\langle d \rangle(\text{ZrC}) = 2$  мкм и  $\langle d \rangle(\text{TiC}) = 8.4$  мкм. Порошки карбидов металлов в эквимольном соотношении смешивались в планетарной мельнице в среде аргона. Порошковая смесь была подвергнута спеканию под давлением 50 МПа с изотермической выдержкой в течение 30 мин при скорости нагрева 125 °С/мин. Температура спекания варьировалась от 1400 до 1900 °С.

Полученные образцы имели форму дисков диаметром  $(12 \pm 0.08)$  мм и толщиной  $(3 \pm 0.5)$  мм. Плотность  $\rho$  керамических образцов определена методом гидростатического взвешивания. Фазовый состав был проанализирован по рентгеновским дифрактограммам, полученным в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Микроструктура исследована с помощью растровой электронной микроскопии. Твердость полученных образцов измерялась индентированием пирамиды Берковича с нагрузкой 0.5 Н в течение 10 с на приборе NanoIndenter G 200 ( $H$ ) на полированной поверхности. Модуль Юнга ( $E$ ) определен по диаграмме внедрения пирамиды в соответствии со стандартом ISO 14577-1:2002.

Вязкость разрушения исследуемых керамик рассчитана из суммарной длины трещин от отпечатка индентора Виккерса на полированной поверхности по формуле [19]

$$K_{IC} = 0.014 \left( \frac{E_{us}}{H_v} \right)^{1/2} \left( \frac{P}{c^{3/2}} \right), \quad (1)$$

где  $E$  – модуль упругости;  $H$  – твердость;  $P$  – нагрузка;  $c$  – половина длины диагонали отпечатка индентора.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены рентгенограммы порошков NbC, HfC, TiC, ZrC и керамики, полученной спеканием под давлением при температурах 1400–1900 °С эквимольной порошковой смеси. Все использованные в настоящей работе порошки имели монофазный состав. Согласно данным рентгеновской дифракции, в керамике из эквимольной порошковой смеси карбидов HfC–ZrC–TiC–NbC после спекания при температуре 1400 °С присутствовали твердые растворы замещения (Hf, Zr)C, (Nb, Zr)C и два бинарных карбида ZrC и TiC. На дифрактограммах керамик, полученных при температурах 1500 и 1600 °С, наблюдались рентгеновские рефлексы двухкомпонентных твердых растворов замещения (Hf, Zr)C и (Nb, Zr)C, а также рентгеновские рефлексы трехкомпонентного твердого раствора (Hf, Zr, Ti)C. Керамика после спекания при температурах 1700–1900 °С имела монофазный состав, на рентгенограммах присутствовали рентгеновские рефлексы только твердого раствора (Hf, Zr, Ti, Nb)C. Рост температуры спекания керамики сопровождался повышением симметрии рентгеновских рефлексов четырехкомпонентного твердого раствора и заметным уменьшением их ширины.

Размеры ячеек карбидов ZrC и TiC в керамике не отличались от таковых в порошках. Параметр ячейки твердого раствора замещения (Hf, Zr)C при увеличении температуры спекания порошковой смеси от 1400 до 1600 °С сохранялся равным  $a = 0.464$  нм. Согласно [20], размер ячейки (Hf, Zr)C в полученных керамиках соответствует твердому раствору на основе карбида гафния состава  $\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.8}\text{C}_{0.82}$ . Несмотря на сохранение бинарного карбида ZrC в структуре керамик, повышение температуры спекания не привело к увеличению содержания катионов  $\text{Zr}^{4+}$  в (Hf, Zr)C, что свидетельствует о полном формировании твердого раствора в процессе спекания при температуре

1400 °С. Образование твердого раствора замещения (Hf, Zr)C при довольно низкой температуре спекания для карбидов металлов ожидаемо. В работе [21] приводятся основные принципы расчета фазовых диаграмм для твердых растворов HfC–TiC, ZrC–TiC и HfC–ZrC. Показано, что энергия образования твердого раствора HfC–ZrC составляет ~ 10 эВ. Это на порядок меньше энергий образования твердых растворов HfC–TiC и ZrC–TiC. Низкое значение энергии образования твердого раствора HfC–ZrC предполагает идеальную смешиваемость карбида циркония и карбида гафния даже при комнатной температуре. При этом атомы гафния легче растворяются в решетке карбида по сравнению с атомами циркония. Энергия образования твердых растворов HfC–TiC и ZrC–TiC объясняет широкие интервалы смешиваемости при высоких постоянных температурах.

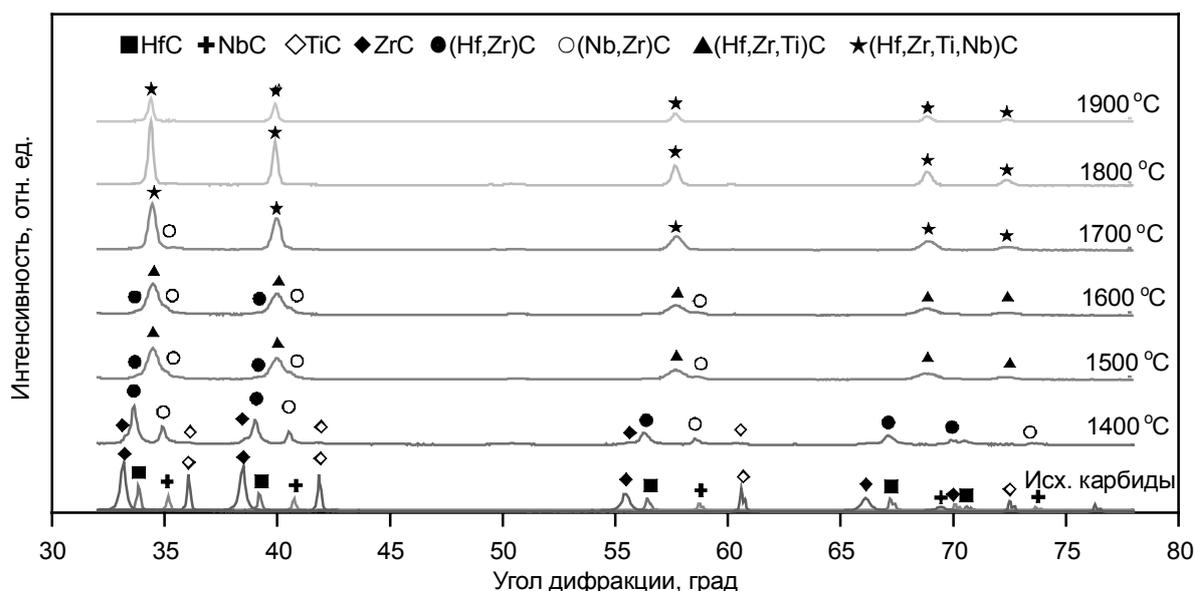


Рис. 1. Рентгенограммы керамической системы HfC–ZrC–TiC–NbC, полученной при различных температурах горячего прессования

В табл. 1 приведены размеры элементарных ячеек фаз в керамиках из эквимолярной смеси порошков карбидов HfC–ZrC–TiC–NbC.

Таблица 1

**Параметры кристаллических решеток карбидов металлов и твердых растворов в порошковой эквимолярной системе HfC–ZrC–TiC–NbC**

Фаза	Значения, нм	Температура спекания, °С						
		25	1400	1500	1600	1700	1800	1900
ZrC	<i>a</i>	0.467	0.467	-	-	-	-	-
NbC	<i>a</i>	0.443	-	-	-	-	-	-
TiC	<i>a</i>	0.432	0.432	-	-	-	-	-
HfC	<i>a</i>	0.464	-	-	-	-	-	-
(Hf, Zr)C	<i>a</i>	-	0.464	0.464	0.465	-	-	-
(Nb, Zr)C	<i>a</i>	-	0.445	0.445	0.445	-	-	-
(Hf, Zr, Ti)C	<i>a</i>	-	-	0.456	0.456	-	-	-
(Hf, Zr, Ti, Nb)C	<i>a</i>	-	-	-	0.451	0.452	0.452	0.452

В системе NbC–ZrC при температуре выше 400 °С образуется непрерывный ряд твердых растворов [22, 23]. В керамиках, полученных из эквимолярной смеси карбидов ZrC, HfC, TiC и NbC, присутствовал твердый раствор замещения (Nb, Zr)C на основе NbC. Обращает на себя внимание уменьшение параметра ячейки (Nb, Zr)C с увеличением температуры спекания от  $a = 0.445$  нм в керамике, полученной при 1400 °С, до  $a = 0.444$  нм в керамике после спекания при 1600 °С. Уменьшение размера элементарной ячейки твердого раствора (Nb, Zr)C является следствием его обеднения катионами  $Zr^{4+}$  [22]. Согласно [24], состав (Nb, Zr)C в керамике после спекания при температуре 1600 °С соответствует составу  $(Nb_{0.95}, Zr_{0.05})C$ .

Параметр элементарной ячейки твердого раствора (Hf, Zr, Ti)C в керамике после спекания при 1500 и 1600 °С составил 0.456 нм. Четырехкомпонентный твердый раствор замещения (Hf, Zr, Ti, Nb)C образовался в процессе спекания при температуре 1600 °С. Обращает на себя внимание заметное увеличение параметра ячейки твердого раствора при увеличении температуры спекания эквимольной смеси карбидов. В керамике после спекания при 1600 °С, фазовый состав которой представлен четырьмя твердыми растворами (Hf, Zr)C, (Nb, Zr)C, (Hf, Zr, Ti)C и (Hf, Zr, Ti, Nb)C, параметр ячейки (Hf, Zr, Ti, Nb)C составлял  $a = 0.451$  нм, в керамике монофазного состава (Hf, Zr, Ti, Nb)C –  $a = 0.452$  Å. Причиной изменения размера ячейки четырехкомпонентного твердого раствора стало перераспределение атомного состава с растворением (Hf, Zr)C, (Nb, Zr)C и (Hf, Zr, Ti)C. Увеличение температуры спекания привело к заметному повышению симметрии рентгеновских рефлексов (Hf, Zr, Ti, Nb)C при значительном уменьшении их ширины, что может быть вызвано увеличением концентрационной однородности твердого раствора.

Таким образом, результаты рентгенофазовых исследований показали, что формирование четырехкомпонентного твердого раствора из эквимольной порошковой смеси карбидов металлов NbC, HfC, TiC, ZrC протекало через образование более простых двух- и трехкомпонентных твердых растворов. Многостадийность формирования твердого раствора (Hf, Zr, Ti, Nb)C обусловлена разницей в скорости диффузионного транспорта катионов при взаимодействии карбидов металлов. Образование многокомпонентного твердого раствора (Hf, Zr, Ti, Nb)C при энтропийной стабилизации определяется диффузионной подвижностью переходных металлов, которая зависит от таких параметров, как атомный радиус, параметр решетки, температура плавления металлов, энергия образования вакансии, скорость самодиффузии и энергии активации металла в карбид металла [1, 2, 10]. Авторы [25] предложили следующий порядок коэффициентов взаимной диффузии:  $HfC < ZrC < NbC < TiC$ , на основе энергий образования вакансий, известных точек плавления (относительной атомной подвижности), атомного радиуса металла и параметров решетки карбидов.

Фазовый анализ керамик, полученных из эквимольной смеси порошков ZrC–HfC–NbC–TiC, показал, что карбид гафния играл роль матричного компонента твердого раствора (Hf, Ti, Nb, Zr)C. Образование (Hf, Zr)C произошло замещением в кристаллической решетке Hf атомами Zr. Увеличение температуры спекания привело к растворению титана в (Hf, Zr)C с образованием трехкомпонентного твердого раствора (Hf, Zr, Ti)C. Образование (Hf, Zr, Ti, Nb)C произошло с растворением Nb в (Hf, Zr, Ti)C при перераспределении элементов твердого раствора (Nb, Zr)C.

Согласно формуле, предложенной в работе [26], энтропия смешения ( $\Delta S_{conf}$ ) для трех- и четырехкомпонентных твердых растворов составляет  $0.9R$  и  $1.15R$ , что соответствует среднеэнтропийным материалам [17, 18].

На рис. 2 приведены изображения в режиме обратно отраженных электронов поверхности керамик, полученных спеканием под давлением эквимольной порошковой смеси HfC–ZrC–NbC–TiC.

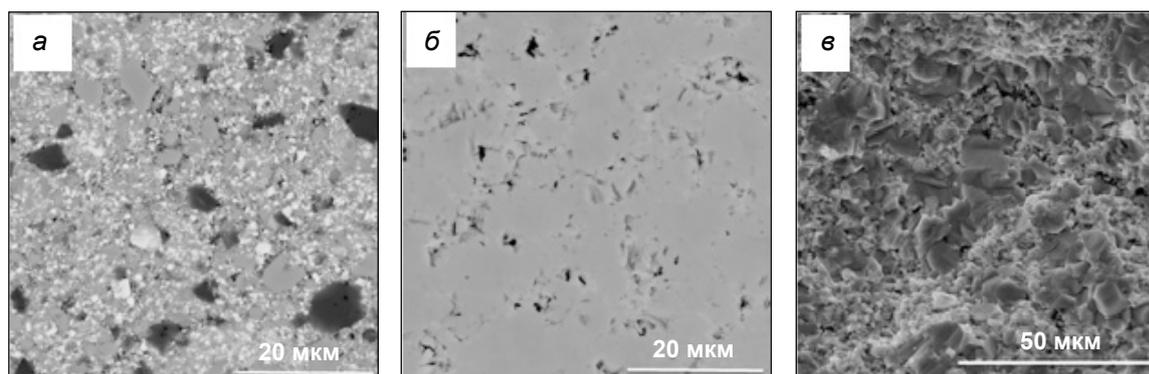


Рис. 2. Микроструктура полированной поверхности керамической системы NbC–HfC–TiC–ZrC, полученной при температуре горячего прессования: а) 1400 °С, б) 1900 °С и в) микроструктура поверхности излома керамики (Ti, Nb, Zr, Hf)C, полученной при температуре 1900 °С

Структура керамики, полученной при 1400 °С, неоднородна, на поверхности керамик хорошо различимы фазы с разным контрастом. Структура керамики, полученной при 1900 °С, однородна, средний размер зерна в ней составил  $(4.3 \pm 0.2)$  мкм.

Увеличение температуры спекания способствовало уменьшению пористости в керамике, получаемой спеканием под давлением порошковой эквимольной смеси NbC–HfC–TiC–ZrC (рис. 3).

Так, пористость в керамике после спекания при температуре 1400 °С составила (14±1.5)%, в керамике, полученной при температуре при 1900 °С, – (8±1)%.

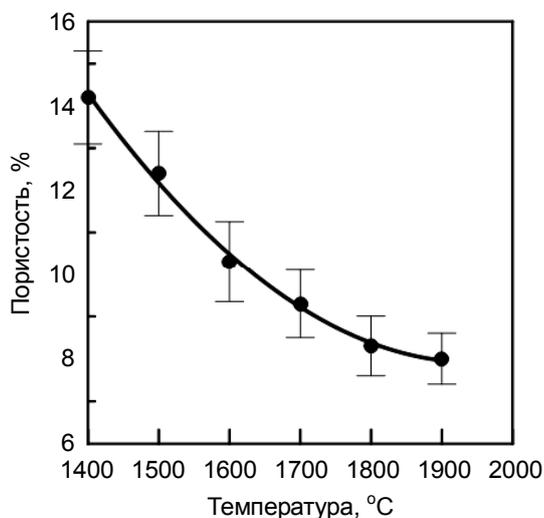


Рис. 3. Зависимость пористости керамической системы NbC–HfC–TiC–ZrC от температуры горячего прессования

Механические свойства керамического твердого раствора (Hf, Zr, Ti, Nb)C, стабилизированного энтропией, приведены в табл. 2. Эта керамика демонстрирует повышенные значения твердости, модуля упругости и трещиностойкости по сравнению с аналогичными свойствами монокарбидов переходных металлов. Четырехкомпонентный твердый раствор (Hf, Zr, Ti, Nb)C показал наибольшие механические свойства ( $E = (616 \pm 77)$  ГПа,  $H = (36 \pm 8)$  ГПа,  $K_{IC} = (3.4 \pm 0.5)$  МПа·м<sup>1/2</sup>).

В табл. 2 приведены механические свойства керамики, полученной из эквимольной смеси NbC–HfC–TiC–ZrC. Видно, что керамика из многокомпонентного твердого раствора по твердости и ударной вязкости существенно превосходит монокарбидные керамики. Высокие значения механических свойств керамик, стабилизированных энтропией, обусловлены рядом факторов, в числе которых изменение активных систем скольжения кристаллической решетки [25, 27, 28].

Таблица 2

**Характеристики керамического твердого раствора (Nb, Ti, Zr, Hf)C, стабилизированного энтропией, и механические свойства исходных карбидов переходных металлов согласно [28]**

Материал	Модуль упругости $E$ , ГПа	Твердость $H$ , ГПа	Трещиностойкость $K_{IC}$ , МПа·м <sup>1/2</sup>
(Nb, Ti, Zr, Hf)C	616±77	38±2	4.5±0.5
TiC	425.5	25.6	3.3±0.1
NbC	472.5	24.5	2.9±0.2
HfC	352	29.0	2.9±0.5
ZrC	383	32.5	2.1±0.2

### Выводы

Установлено, что однофазный твердый раствор замещения (Hf, Zr, Ti, Nb)C, сформированный на основе карбида гафния, с ГЦК-решеткой по типу каменной соли образовался при температуре 1700 °С. Формирование твердого раствора (Hf, Zr, Ti, Nb)C происходило многостадийно с образованием промежуточных двух- и трехкомпонентных керамических твердых растворов (Hf, Zr)C, (Nb, Zr)C, (Hf, Zr, Ti)C и их последующим растворением в решетке (Hf, Zr, Ti, Nb)C. Механические свойства керамики (Hf, Zr, Ti, Nb)C, стабилизированной энтропией, составили:  $E = (616 \pm 77)$  ГПа,  $H = (36 \pm 8)$  ГПа,  $K_{IC} = (3.4 \pm 0.5)$  МПа·м<sup>1/2</sup>.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yeh J. W., Chen S.-K., Lin S.-J., et al. // *Adv. Eng. Mater.* – 2004. – V. 6. – No. 5. – P. 299–303.
2. Андриевский Р. А. // *УФН.* – 2017. – Т. 187. – Вып. 3. – С. 296–310.
3. Yeh J. W. // *JOM.* – 2013. – V. 65. – No. 12. – P. 1759–1771.
4. Zhang Y., Zuo T. T., Tang Z., et al. // *Prog. Mater. Sci.* – 2014. – V. 61. – P. 1–93.
5. Yeh J. W. // *JOM.* – 2015. – V. 67. – No. 10. – P. 2254–2261.
6. Murty B. S. *High-entropy Alloys.* – Elsevier, 2019. – P. 388.
7. Rost C. M., Sachet E., Borman T., et al. // *Nat. Commun.* – 2015. – V. 6. – No. 1. – P. 1–8.
8. Dong Y., Ren K., Lu Y., et al. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2019. – V. 39. – No. 7. – P. 2574–2579.
9. Chen J., Liu W., Liu J., et al. // *JPC C.* – 2019. – V. 123. – No. 29. – P. 17735–17744.
10. Zhao Z., Xiang H., Dai F. Z., et al. // *J. Mater. Sci. Technol.* – 2019. – V. 35. – No. 10. – P. 2227–2231.
11. Zhou J., Zhang J., Zhang F., et al. // *Ceram. Int.* – 2018. – V. 44. – No. 17. – P. 22014–22018.
12. Sarkar A., Velasco L., Wang D., et al. // *Nat. Commun.* – 2018. – V. 9. – No. 1. – P. 1–9.
13. Zheng Y., Yi Y., Fan M., et al. // *Energy Storage Mater.* – 2019. – V. 23. – P. 678–683.
14. Wang Q., Sarkar A., Wang D., et al. // *Energy Environ. Sci.* – 2019. – V. 12. – No. 8. – P. 2433–2442.
15. Ye B., Wen T., Liu D., and Chu Y. // *Corros. Sci.* – 2019. – V. 153. – P. 327–332.
16. Yeh J. W., Chen Y. L., Lin S. J., and Chen S. K. // *Mater. Sci. Forum.* – Trans Tech Publications Ltd, 2007. – V. 560. – P. 1–9.
17. Wright A. J., Wang Q., Huang C., et al. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2020. – V. 40. – No. 5. – P. 2120–2129.
18. Wright A. J. and Luo J. // *J. Mater. Sci.* – 2020. – V. 55. – No. 23. – P. 9812–9827.
19. Niihara K., Morena R., and Hasselman D. P. H. // *J. Mater. Sci. Lett.* – 1982. – V. 1. – No. 1. – P. 13–16.
20. Bittermann H. and Rogl P. // *J. Phase Equilibria.* – 2002. – V. 23. – P. 218–235.
21. Adjaoud O., Steinle-Neumann G., Burton B. P., and Van de Walle A. // *Phys. Rev. B.* – 2009. – V. 80. – No. 13. – P. 134112.
22. Wang X. G., Liu J. X., Kan Y. M., and Zhang G. J. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2012. – V. 32. – No. 8. – P. 1795–1802.
23. Li Y., Katsui H., and Goto T. // *Ceram. Int.* – 2015. – V. 41. – No. 10. – P. 14258–14262.
24. Rempel S. V. and Gusev A. I. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2020. – V. 22. – No. 26. – P. 14918–14931.
25. Castle E., Csanadi T., Grasso S., et al. // *Sci. Rep.* – 2018. – V. 8. – No. 1. – P. 1–12.
26. Ремпель А. А., Гельчинский Б. Р. // *Изв. вузов. Черная металлургия.* – 2020. – Т. 63. – No. 3–4. – С. 248–253.
27. Oses C., Toher C., and Curtarolo S. // *Nat. Rev. Mater.* – 2020. – P. 1–15.
28. Киреева И. В., Чумляков Ю. И., Победенная З. В. и др. // *Изв. вузов. Физика.* – 2020. – Т. 63. – No. 1. – С. 121–127.

Поступила в редакцию 15.02.2021.

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск, Россия

**Ван** Дакунь, аспирант НИ ТПУ, e-mail: lanyuyan1993@gmail.com;

**Мировой** Юрий Александрович, мл. науч. сотр. ИФПМ СО РАН, e-mail: y.a.mirovoy@gmail.com;

**Бурлаченко** Александр Геннадьевич, мл. науч. сотр. ИФПМ СО РАН, e-mail: aleksburlachenko@rambler.ru;

**Буяков** Алесь Сергеевич, мл. науч. сотр. ИФПМ СО РАН, e-mail: alesbuyakov@gmail.com;

**Дедова** Елена Сергеевна, к.т.н., науч. сотр. ИФПМ СО РАН, e-mail: lsdedova@yandex.ru;

**Буякова** Светлана Петровна, д.т.н., профессор, зав. лабораторией ИФПМ СО РАН, e-mail: sbuyakova@ispms.tsc.ru.