

УДК 66.022.5:544.454.2:669

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ КАРБИДОВ В РЕЖИМЕ БЕЗГАЗОВОГО ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА

© 2023 г. Ю. С. Вергунова¹, С. Г. Вадченко^{1,*}, И. Д. Ковалев¹, Д. Ю. Ковалев¹,
А. С. Рогачев¹, член-корреспондент РАН М. И. Алымов¹

Поступило 17.05.2023 г.

После доработки 28.06.2023 г.

Принято к публикации 04.07.2023 г.

Высокоэнтروпийные карбиды являются новым классом неорганических соединений, перспективным для широкого использования. В работе представлена новая концепция синтеза порошков высокоэнтропийных карбидов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в режиме безгазового теплового взрыва из предварительно механически синтезированных и структурированных реакционных смесей. Впервые этим методом получены высокоэнтропийные карбиды TaTiNbVWC_5 и TaNbVMoWC_5 , определена их кристаллическая структура, которая сопоставлена с аналогичными составами, полученными спеканием.

Ключевые слова: высокоэнтропийные сплавы и карбиды, тепловой взрыв, высокоэнергетическая механическая обработка

DOI: 10.31857/S268695352360023X, **EDN:** BJHJQF

Многокомпонентные соединения переходных металлов IV–VI групп с углеродом – металлоподобные высокоэнтропийные карбиды (ВЭК) обладают хорошими физико-механическими свойствами и термодинамической стабильностью [1, 2], плазмонными свойствами [3], стойкостью к окислению [4], биосовместимостью [5, 6]. Как правило, высокоэнтропийные карбиды типа TaTiNbVWC_5 и TaNbVMoWC_5 получают спеканием монокарбидов металлов [2, 7], но этот метод требует весьма высоких температур 1600–2200°C [2] и больших энергетических затрат. Одним из наиболее простых методов получения ВЭК является метод высокоэнергетической механической обработки (ВЭМО) в планетарных и вибрационных мельницах-активаторах, при которой происходит механическое сплавление (МС) смесей порошков металлов с углеродом [1]. Этим методом впервые были получены ВЭК составов HfTaTiNbZrC_5 и HfTaTiNbMoC_5 [8], была также исследована термическая стабильность карбида HfTaTiNbZrC_5 [9, 10]. Высокой эффективностью и чистотой продуктов обладает метод самораспространяющегося высо-

котемпературного синтеза (СВС) [11]. Методом СВС в режиме автоволнового горения из элементарных порошков металлов и углерода получены бинарные карбиды TiC , ZrC , TaC , HfC , NbC . Но карбиды вольфрама, молибдена и ванадия пока не удалось получить методом СВС в режиме горения порошковых смесей металла и углерода. Недавно появилось сообщение о синтезе методом СВС высокоэнтропийного борида HfMoTaNbTiB_5 , однако непосредственно продуктом горения являлась лишь смесь боридов, и для получения однофазного высокоэнтропийного соединения требовалось дополнительное электроискровое плазменное спекание при 1950°C [12]. Горение смеси $\text{Hf} + \text{Ta} + \text{Ti} + \text{Nb} + \text{Zr} + 5\text{C}$ также не дало 100% превращения в ВЭК несмотря на то, что каждый из металлов данной системы способен образовывать бинарный карбид в режиме СВС. Однофазный карбид HfTaTiNbZrC_5 образовался только после дополнительного электроискрового плазменного спекания при температуре 1800–2000°C [13]. Таким образом, актуальным является поиск новых эффективных методов получения ВЭК.

В данной работе представлен новый метод синтеза высокоэнтропийных карбидов, сочетающий предварительную ВЭМО в планетарной мельнице с СВС в режиме теплового взрыва. Впервые исследовано формирование однофазных ВЭК TaTiNbVWC_5 и TaNbVMoWC_5 непосред-

¹Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук (ИСМАН), 142432 Черноголовка, Россия

*E-mail: vadchenko@ism.ac.ru

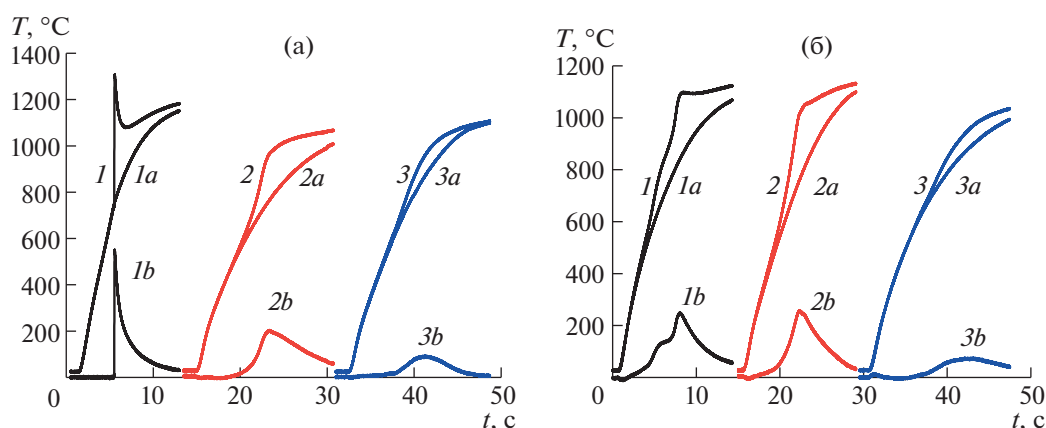


Рис. 1. Термограммы нагрева смесей: (а) порошок ВЭС TaTiNbVW + 5C (сажа); (б) порошок ВЭС TaNbVMoW + 5C (сажа). Кривые 1, 2 и 3 – термограммы первого нагрева с тепловым взрывом; кривые 1а, 2а и 3а – термограммы повторного инертного нагрева; кривые 1б, 2б, и 3б – термограммы саморазогрева только за счет химической реакции. Время смешения ВЭС и сажи в АГО-2 для кривых 1, 1а и 1б – 5 мин, для кривых 2, 2а и 2б – 20 мин; для кривых 3, 3а и 3б – 40 мин.

ственно в режиме безгазового теплового взрыва (СВС).

В работе были использованы следующие порошки: тантал (ТаП-1, дисперсность 40–63 мкм; группа компаний “СпецМеталлМастер”, Москва, Россия); титан (ПТС-1, 45 мкм), вольфрам (ПВ2 ТУ14-22-143-2000, 3.8–6.0 мкм), молибден (ПМ 99.95, 20–63 мкм) (АО “Полема”, Тула, Россия); ниобий (НБП-1а, 40–63 мкм), ванадий гранулированный (ВЭЛ-1, 99.95%; АО “ЕВРАЗ Маркет”, Тула, Россия), углерод (П803, 0.1 мкм; ООО ПКФ “Экопольза”, Астрахань, Россия).

Предварительную ВЭМО проводили в две стадии. Сначала смесь металлических порошков обрабатывали без углерода в планетарной мельнице Активатор-2С в атмосфере аргона в течение 180 мин при скорости вращения 900 об. мин^{–1} для получения порошков высокоэнтропийных соединений (ВЭС) TaTiNbVW и TaNbVMoW. Эти порошки затем смешивали с порошком углерода (сажа) в течение времени $t_m = 5, 20$, или 40 мин в атмосфере аргона в планетарной мельнице АГО-2,

также в режиме ВЭМО при скорости вращения 2220 об. мин^{–1}. Из полученных смесей прессовали образцы диаметром $D = 3$ мм, высотой до 1D. Методика проведения экспериментов по определению температуры самовоспламенения описана в [14]. Цилиндрические образцы укладывали на плоскую термопару толщиной 30 мкм в тигель из нитрида бора или графита. Тигель стоял на графитовой ленте, нагреваемой электрическим током до самовоспламенения образца. Максимальная электрическая мощность, выделяемая на нагревателе, достигала 1200 Вт. Самовоспламенение происходило равномерно по всему объему образца, т.е. в режиме теплового взрыва по Н.Н. Семенову. Для калибровки термопар были использованы точки плавления (Al, Zn, Cu, Ti).

Температуру самовоспламенения T_c определяли по резкому изменению скорости нагрева, вызванного началом экзотермической реакции (точка пересечения касательных к участкам термограммы до и после самовоспламенения). После первого нагрева, сопровождаемого тепловым взрывом, проводили повторный, “инертный”, нагрев сгоревшего и остывшего образца при той же мощности нагревателя для получения базовой термограммы нагрева в отсутствие химического тепловыделения. Разность этих двух термограмм давала термограмму саморазогрева исследуемого состава, происходящего только за счет химической реакции. Эксперименты проводили в аргоне при атмосферном давлении. Результаты измерений представлены на рис. 1 и в табл. 1.

Как видно из рис. 1, интенсивность теплового взрыва сильно уменьшается по мере увеличения времени смешения t_m . Приведенные в табл. 1 величины саморазогрева (ΔT) подтверждают эту закономерность. Они также показывают некоторое

Таблица 1. Параметры теплового взрыва и продуктов синтеза

Реакционная смесь	t_m , мин	T_c , °C	ΔT , °C	Параметр ячейки, Å
TaTiNbVW + 5C	5	730 ± 25	670 ± 20	4.3556
TaTiNbVW + 5C	20	680 ± 20	220 ± 15	4.3638
TaTiNbVW + 5C	40	690 ± 20	150 ± 15	4.3756
TaNbVMoW + 5C	5	880 ± 20	260 ± 15	4.3478
TaNbVMoW + 5C	20	700 ± 15	350 ± 15	4.3553
TaNbVMoW + 5C	40	700 ± 15	120 ± 15	4.3693

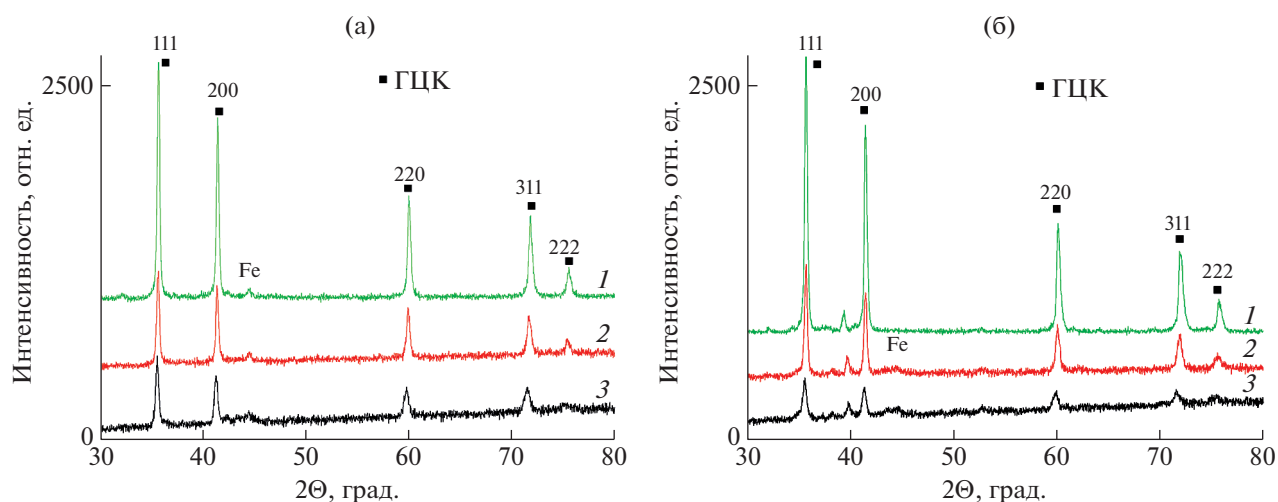


Рис. 2. Дифрактограммы (излучение $\text{CuK}\alpha$) продуктов синтеза из смесей $\text{TaTiNbVW} + 5\text{C}$ (а) и $\text{TaNbVMoW} + 5\text{C}$ (б). Время смешивания реакционной смеси t_m : 5 мин (1), 20 мин (2), 40 мин (3).

снижение температуры самовоспламенения при изменении t_m от 5 до 20 мин и более. Тепловые эффекты в системе Ta-Ti-Nb-V-W-C намного выше, чем в системе Ta-Mo-Nb-V-W-C . Это объясняется, по-видимому, более высокой энергией химической связи титан-углерод, по сравнению со связью молибден-углерод (тепловой эффект образования карбида титана TiC $183 \text{ кДж моль}^{-1}$, а карбида молибдена MoC — 10 кДж моль^{-1} [15]).

Результаты рентгенофазового анализа продуктов синтеза представлены на рис. 2а,б, а также в табл. 1. Продуктом синтеза в системе $\text{TaTiNbVW} + 5\text{C}$ является однофазный высокоэнтропийный карбид TaTiNbVWC_5 с гранецентрированной кубической (ГЦК) структурой. Параметры элементарной ячейки этой фазы соответствуют параметру ячейки спеченного карбида аналогичного химического состава $4.36(2) \text{ \AA}$ [2]. В системе $\text{TaNbVMoW} + 5\text{C}$ также основной фазой продукта является высокоэнтропийный карбид, параметр элементарной ячейки которого близок к известному параметру ячейки спеченного карбида $4.34(0) \text{ \AA}$ [2]. Но в этой системе наблюдаются также вторая фаза с гексагональной структурой с параметрами $a = 2.99 \text{ \AA}$, $c = 4.71 \text{ \AA}$, что близко к параметрам карбидов Mo_2C и W_2C . Это позволяет допустить присутствие многокомпонентного гексагонального карбида на основе этих металлов. Оценка по методу корундовых чисел показала, что количество гексагональной фазы составляет $5 \pm 2.5\%$. Необходимо отметить также, что при увеличении t_m параметры решетки кубических карбидов также увеличиваются; это явление требует дальнейшего изучения.

Таким образом, в работе показана принципиальная возможность синтеза высокоэнтропий-

ных карбидов методом СВС в режиме безгазового теплового взрыва из предварительно механически структурированных реакционных смесей. Этот метод может быть применен и к другим высокоэнтропийным соединениям — боридам, силицидам, нитридам, карбонитридам. На данном этапе масштабирование процесса не входило в задачи исследования из-за высокой стоимости исходных порошков. Но можно определенно сказать, что увеличение массы используемых образцов при небольшом повышении электрической мощности нагревателя позволило бы увеличить температуру теплового взрыва и время остывания продукта, что могло бы улучшить его качество.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-13-00277П).

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе исследования на человеке или животных не проводились.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Akrami S., Edalati P., Fuji M., Edalati K. // Mat. Sci. Eng. R: Rep. 2021. V. 146. 100644. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2021.100644>

2. Harrington T. J., Gild J., Sarker P., Toher C., Rost C. M., Dippo O. F., McElfresh C., Kaufmann K., Marin E., Borowski L., Hopkins P. E., Luo J., Curtarolo S., Brenner D. W., Vecchio K. S. // *Acta Mater.* 2019. V. 166. P. 271–280.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.12.054>
3. Calzolari A., Oses C., Toher C., Esters M., Campilongo X., Stepanoff S. P., Wolfe D. E., Curtarolo S. // *Nat. Commun.* 2022. V. 13. 5993.
<https://doi.org/10.1038/s41467-022-33497-1>
4. Ye B., Wen T., Chu Y. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2020. V. 103. P. 500–507.
<https://doi.org/10.1111/jace.16725>
5. Braic V., Vladescu A., Balaceanu M., Luculescu C. R., Braic M. // *Surf. Coat. Technol.* 2012. V. 211. P. 117–121.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.09.033>
6. Braic V., Balaceanu M., Braic M., Vladescu A., Panzeri S., Russo A. // *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 2012. V. 10. P. 197–205.
<https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2012.02.020>
7. Pötschke J., Dahal M., Herrmann M., Vornberger A., Matthey B., Michaelis A. // *J. Mater. Sci.* 2021. V. 56. P. 11237–11247.
<https://doi.org/10.1007/s10853-021-06004-y>
8. Moskovskikh D. O., Vorotilo S., Sedegov A. S., Kuskov K. V., Bardasova K. V., Kiryukhantsev-Korneev P. V., Zhukovskiy M., Mukasyan A. S. // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 11. P. 19008–19014.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.230>
9. Kovalev D. Yu., Kochetov N. A., Chuev I. I. // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. P. 32626–32633.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.08.158>
10. Кочетов Н. А., Ковалев И. Д. // *Неорг. матер.* 2021. Т. 57. № 1. С. 10–15.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X20120106>
11. Мержанов А. Г., Боровинская И. П. // *Докл. АН СССР.* 1972. Т. 204. № 2. С. 366–369.
12. Tallarita G., Licheri R., Garroni S., Orrù R., Cao G. // *Scr. Mater.* 2019. V. 158. P. 100–104.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.08.039>
13. Sedegov A. S., Bobojanov A. R., Vorotilo S., Kuskov K. V., Moskovskikh D. O. // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2021. V. 1014. 012049 (1–4).
<https://doi.org/doi:10.1088/1757-899X/1014/1/012049>
14. Vadchenko S. G., Boyarchenko O. D., Shkodich N. F., Rogachev A. S. // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synt.* 2013. V. 22. № 1. P. 60–64.
<https://doi.org/10.3103/S1061386213010123>
15. Самсонов Г. В., Веницкий И. М. *Тугоплавкие соединения.* Справочник. 2-е изд. М., “Металлургия”, 1976. 560 с.

SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS OF HIGH-ENTROPY CARBIDES IN THE REGIME OF A GASLESS THERMAL EXPLOSION

Yu. S. Vergunova^a, S. G. Vadchenko^{a, #}, I. D. Kovalev^a, D. Yu. Kovalev^a,
A. S. Rogachev^a, and Corresponding member of the RAS M. I. Alymov^a

^a*Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences (ISMAN),
142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation*

[#]*E-mail: vadchenko@ism.ac.ru*

High-entropy carbides are a new class of inorganic compounds promising for a wide range of applications. The paper presents a new concept for the synthesis of powders of high-entropy carbides by the method of self-propagating high-temperature synthesis (SHS) in the gasless thermal explosion mode from previously mechanically synthesized and structured reaction mixtures. For the first time, high-entropy carbides TaTiNbVWC₅ and TaNbVMoWC₅ were obtained by this method, their crystal structure was determined, which was compared with similar compositions obtained by sintering.

Keywords: high-entropy alloys and carbides, thermal explosion, high-energy machining