

---

---

УДК 54.057-544.6.018.42-14

## СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО КАРБИДА В ИОННОМ РАСПЛАВЕ

© 2023 г. А. В. Вараксин<sup>а</sup>, \*, С. А. Петрова<sup>а</sup>, А. А. Ремпель<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: vorax@yandex.ru

Поступила в редакцию 21.03.2023 г.

После доработки 03.04.2023 г.

Принята к публикации 10.04.2023 г.

Карбиды тугоплавких металлов TiC, ZrC, HfC, NbC и TaC обладают превосходными физическими, химическими и механическими свойствами в качестве материалов для ультравысокотемпературной керамики. Из них наиболее тугоплавкими являются TaC и HfC, температуры плавления которых приближаются к 4000°С. Нельзя не отметить высокую твердость, прочность и износостойкость тугоплавких карбидов. Отсюда вытекает закономерный интерес к высокоэнтروпийным карбидам на их основе, которые становятся важным классом новых керамических материалов, поскольку потенциально обладают более совершенными прикладными свойствами. Однако получение таких материалов классическими металлургическими методами является сложной задачей. В современных исследованиях чаще всего образцы высокоэнтропийных карбидов синтезируют, используя дорогостоящее специальное оборудование (методы плазменно-искрового спекания, высокоэнергетические планетарные мельницы и т.п.) и сравнительно длительную подготовку прекурсоров к производству образцов. В настоящей работе описывается новый подход к синтезу многокомпонентного карбида состава  $(\text{Ti}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Hf}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Ta}_{0,2})\text{C}$  с помощью электрохимического процесса при температуре, не превышающей 1173 К. Метод основан на явлении бестокового переноса металлов в расплавах солей. После проведения последовательного переноса металлов образец отмывался от электролита, затем спекался в вакуумной печи. По данным рентгенофазового анализа полученный высокоэнтропийный карбид представляет собой однофазный твердый раствор с ГЦК структурой. Дифрактограмма синтезированного образца имеет хорошее согласие с расчетной дифрактограммой, полученной по формуле Дебая для суперячейки из 64000 атомов. Компактный образец высокоэнтропийного карбида изготавливался прессованием в пресс-форме таблетки диаметром 10 мм с добавлением кобальта в качестве матричного металла. После вакуумного спекания образец подвергался шлифовке для подготовки к исследованию на сканирующем электронном микроскопе. Было выполнено элементное картирование поверхности образца, которое показало удовлетворительное распределение металлов, входящих в состав высокоэнтропийного карбида. Измеренная микротвердость образца оказалась меньше, чем встречающиеся значения в публикациях других авторов, что может быть связано с некоторой остаточной пористостью образца.

*Ключевые слова:* высокоэнтропийный карбид, ионный расплав, низкотемпературный синтез

DOI: 10.31857/S0235010623040084, EDN: XEPZTD

## ВВЕДЕНИЕ

Высокоэнтропийный карбид (ВЭК) впервые был описан в 2010 г. Брайшей с коллегами [1], которые синтезировали тонкую пленку  $(\text{TiAlCrNbY})\text{C}$  методом реактивного магнетронного распыления. В последующие годы ВЭК изучались на предмет различных возможных применений [2–5], включая защитные покрытия и сверхвысокотемпературную керамику. Сверхвысокотемпературная керамика, представленная, в первую очередь, соединениями  $\text{ZrB}_2$  [5],  $\text{HfB}_2$  [6] и  $\text{TaC}$  [7, 8] является материалом, способным выдерживать экстремально высокие температуры, благодаря высокой термической стабильности, высокой твердости, высокой механической прочности, хорошей стойкости к ползучести и износу [9]. Такие сверхвысокотемпературные керамики, особенно в форме карбидов переходных металлов с добавками  $\text{SiC}$ , широко используются в качестве режущих инструментов и деталей, устойчивых к высокотемпературным трибологическим воздействиям [10–13]. Однофазные ВЭК привлекательны для этих применений из-за их низкой теплопроводности и хорошей стойкости к ползучести и окислению при высоких температурах [14–23]. В дополнение к свойствам покрытий при сверхвысоких температурах в последние годы также изучались биосовместимость [22, 24], магнитные свойства [25] и электрические свойства [26, 27] ВЭК.

В настоящее время ВЭК является вторым наиболее изученным высокоэнтропийным керамическим материалом после высокоэнтропийных оксидов ввиду привлекательности свойств.

Основными методами получения ВЭК на данный момент являются:

1) Размол в высокоэнергетических мельницах с мелющими телами в виде шаров – наиболее распространенный твердофазный метод получения ВЭК и других высокоэнтропийных керамических материалов [28, 29]. Обычно за ним следуют различные виды термического воздействия.

2) Различные виды термообработки – в частности, плазменно-искровое спекание [16] является одним из самых популярных способов синтеза компактных образцов высокоэнтропийных карбидов, хотя классические методы спекания, такие как горячее прессование [30, 31], остаются востребованными до сих пор. Недавно группа исследователей объединила высокоскоростное и плазменно-искровое спекание для ускорения синтеза и интенсификации уплотнения образца [32]. Такой метод, получивший название реактивное плазменно-искровое спекание, был использован для синтеза в том числе  $(\text{Hf}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Ta}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Ti}_{0,2})\text{C}$  [33].

3) Карботермическое восстановление – в качестве прекурсоров для ВЭК используются соответствующие оксиды, смесь которых с углеродом подвергают активации в планетарной мельнице и затем нагревают в печи до температуры  $2000^\circ\text{C}$  при пониженном давлении [34].

В настоящей работе предложен синтез высокоэнтропийного карбида состава  $(\text{Ti}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Hf}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Ta}_{0,2})\text{C}$  в расплаве солей с последующим высокотемпературным отжигом в вакуумной печи. К преимуществам предлагаемого метода можно отнести использование сравнительно невысокой температуры и доступность оборудования.

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

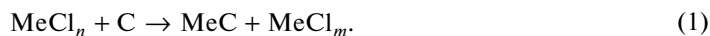
Синтез ВЭК в солевом расплаве основан на явлении бестокового переноса [35] металла на частицы углерода. Суть этого явления можно описать следующим образом – если в электролит (солевой расплав) поместить металл, его соль и углерод, то данную систему можно описать как гальванический элемент, где металл является анодом, а углерод катодом:



**Таблица 1.** Стандартные электродные потенциалы металлов в расплаве NaCl [36, 37]

$Me^{n+}/Me$	$-E, В$
$Nb^{3+}/Nb$	1.10
$Ta^{3+}/Ta$	1.14
$Ti^{3+}/Ti$	1.84
$Zr^{2+}/Zr$	1.91
$Hf^{2+}/Hf$	1.95

Рассмотрим пример поведения подобной системы при наличии соли металла в виде хлорида в низшей степени окисления  $n$ . При этих условиях на поверхности катода, т.е. на поверхности углерода, проходит реакция карбидообразования (1), которая является движущей силой процесса с образованием соли металла в высшей степени окисления  $m$ :



Далее гальванический элемент можно описать следующим образом:



Для восстановления ионного равновесия вблизи анода гальванопары в расплаве электролита, то есть вблизи металла, должна пройти реакция окисления металла



Далее происходит реакция (1) и процесс замыкается в цикл до выравнивания потенциалов гальванического элемента.

Для реализации этой схемы синтеза ВЭК необходимо постадийно организовать перенос металла на углерод с образованием первичного карбида, а затем перенос остальных металлов на полученный карбид.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного карбида был выбран карбид титана, так как металлический титан имеет промежуточное значение электродного потенциала в расплавленных хлоридах. Стандартные электродные потенциалы металлов, входящих в состав ВЭК приведены в табл. 1.

Для получения карбида титана исходным сырьем служил порошок титана марки ВТ1-0 (ООО “НПП Наука”, г. Екатеринбург) и технический углерод ОМСАРВ Р140 (ООО “Омсктехуглерод”). Средой для проведения реакции служил расплав эквимольной смеси NaCl–KCl, температура процесса 1123 К, время выдержки 6 ч, газовая среда – аргон высокой чистоты. Концентрация ионов титана в 5% задавалась гексафторотитанатом калия. После выдержки и охлаждения до комнатной температуры продукт с электролитом извлекался из тигля и промывался деионизованной водой до полного растворения солей. Финишная промывка осуществлялась этиловым спиртом, сушка в сушильном шкафу при температуре 60°C. Полученный осадок был идентифицирован методом рентгенофазового анализа как карбид титана.

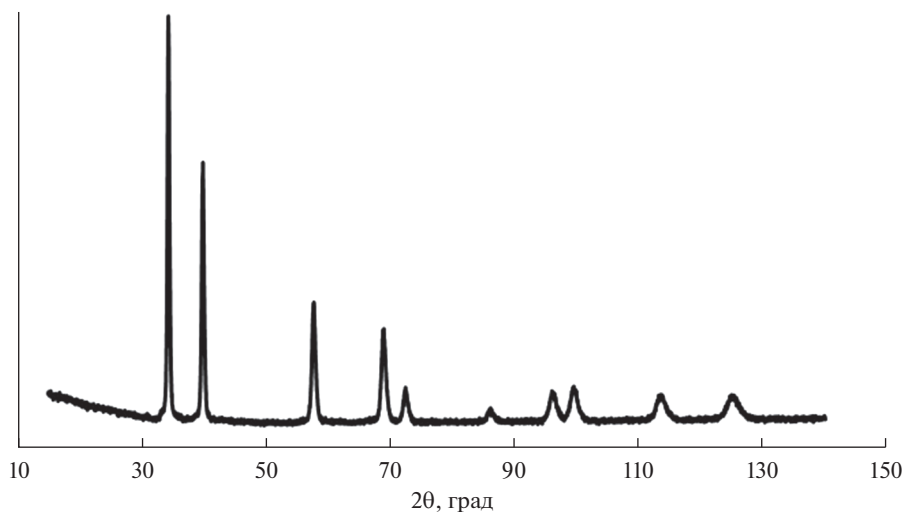
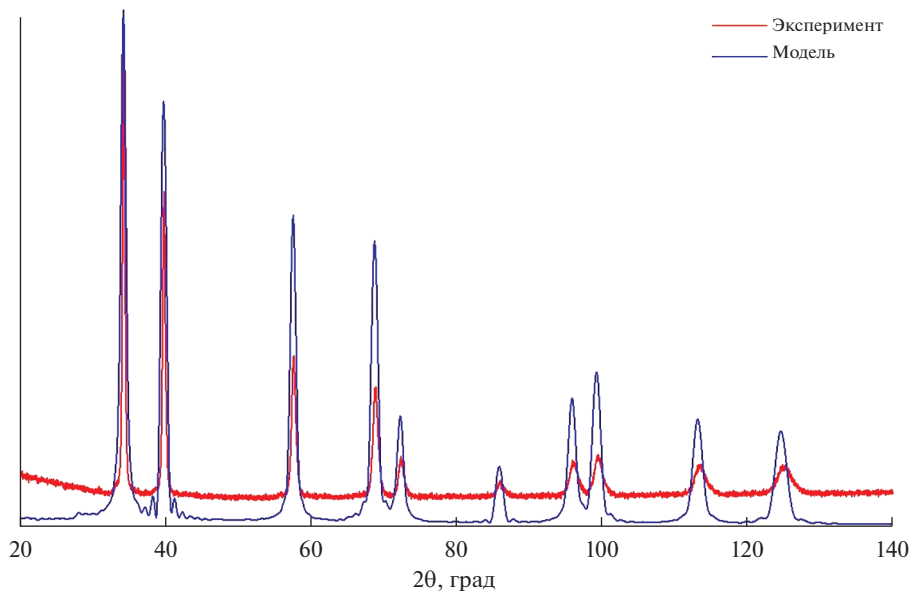


Рис. 1. Дифрактограмма образца  $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{C}$ ,  $2\theta$  – угол Брэгга (град).

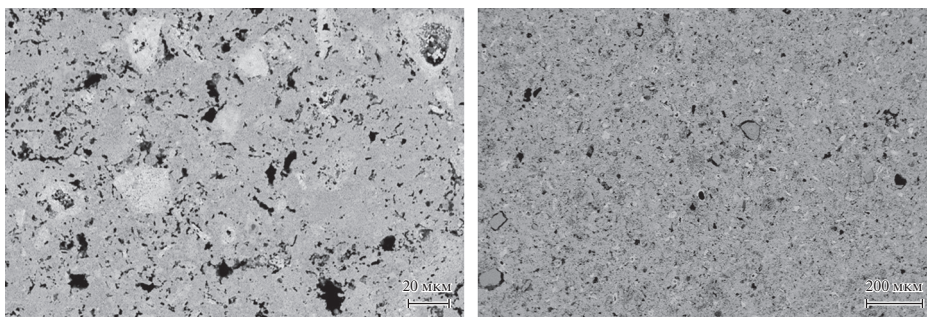
Далее на полученный карбид титана совместно переносились ниобий и тантал. Металлы использовались в виде порошков (ООО “НПП Наука”, г. Екатеринбург). Процесс проводился в среде эквимольной смеси  $\text{NaCl}$ – $\text{KCl}$  в аналогичных для получения карбида титана условиях. Концентрация ионов металла задавалась гептафторотанталатом калия. Отмытый от солей и высушенный порошок помещался в расплав  $\text{NaCl}$ – $\text{KCl}$  для финальной стадии совместного переноса циркония и гафния. Концентрация ионов металлов задавалась гексафтороцирконатом калия. Итоговый состав, содержащий все необходимые компоненты, был спрессован в таблетку диаметром 20 мм с добавлением органического связующего и подвергнут спеканию в вакуумной печи при температуре 1723 К в течение одного часа. После спекания образец был растерт в агатовой ступке и повторно спрессован и спечен при тех же условиях. После повторного спекания таблетку снова растерли в агатовой ступке. Таким образом был получен конечный продукт синтеза. Для изготовления компактных образцов синтезированный порошок был перемешан с порошком кобальта в количестве 6%, спрессован в пресс-форме в таблетку диаметром 10 мм и спечен в вакуумной трубчатой печи при температуре 1723 К в течение часа.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенограмма образца, полученная на дифрактометре D8 Advance Bruker AXS ЦКП Урал-М методом порошковой рентгеновской дифракции, приведена на рис. 1. Положение пиков на дифрактограмме говорит о том, что образец имеет ГЦК структуру. На рис. 2 полученная дифрактограмма образца наложена на рассчитанную по формуле Дебая. Для расчета брались средние периоды решеток монокарбидов, входящих в состав ВЭК, металлы в металлической подрешетке были перемешаны случайным образом. Положения пиков расчетной и экспериментальной диаграмм хорошо согласуются. На сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss EVO 40 были получены микрофотографии компактного образца ВЭК–6% Co (рис. 3), также было выполнено картирование по входящим в состав металлам, рис. 4. Для компактного образца была



**Рис. 2.** Сравнение расчетной и экспериментальной дифрактограмм образца  $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{C}$ ,  $2\theta$  – угол Брэгга, град.



**Рис. 3.** Микрофотографии образца  $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{C}-6\% \text{Co}$ .

измерена микротвердость на приборе ПМТ – 3У4.2, при нагрузке 200 г в течение 15 с, количество отпечатков 15 шт. Для сравнения был изготовлен образец TaC–6% Co по той же методике. В табл. 2 приведены значения микротвердости для образца ВЭК–6% Co и TaC–6% Co.

**Таблица 2.** Значения микротвердости образцов ВЭК–6% Co и TaC–6% Co

Состав	$\text{HV}_{0.2}$
ВЭК–6% Co	$1260 \pm 63$
TaC–6% Co	$1566 \pm 78$

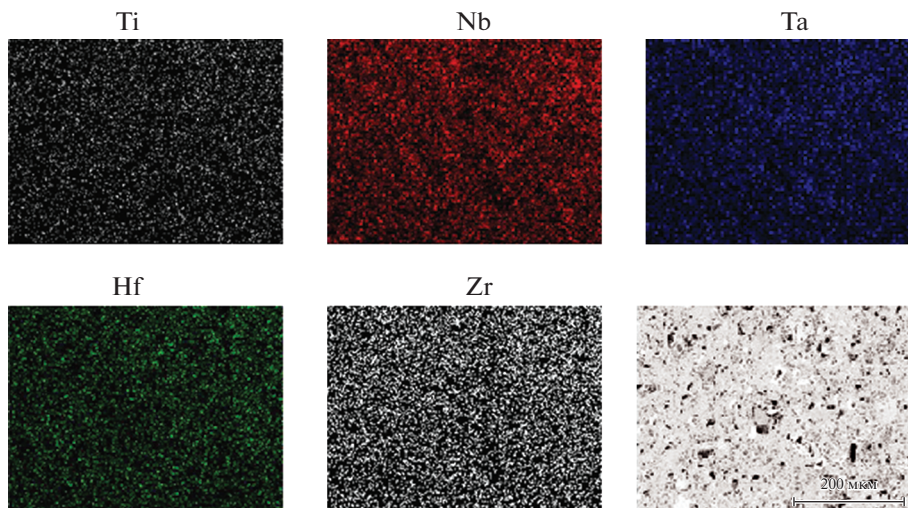


Рис. 4. Распределение металлов в образце  $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{C}$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрен принципиально новый низкотемпературный метод получения высокоэнтропийного многокомпонентного карбида. Основным преимуществом перед другими методами является доступность технологического оборудования и исходных компонентов для организации процесса, низкие относительно других методов используемые температуры. По результатам рентгено-структурного анализа полученный образец имеет ГЦК структуру, практически совпадающую со структурой расчетной суперячейки для карбида состава  $(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{C}$ , имеющей 64000 атомов.

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН с использованием оборудования ЦКП “Урал-М”. Авторы выражают благодарность коллегам И.А. Балякину и Н.С. Пикаловой за расчет дифрактограммы методом Дебая.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Braic M., Braic V., Balaceanu M., Zoita C., Vladescu A., Grigore E. // *Surf. Coat. Technol.* 2010. **204**. P. 2010–2014.  
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.10.049>
2. Csanádi T., Vojtko M., Dankházi Z., Reece M.J., Dusza J. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2020. **40**. P. 4774–4782.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.04.023>
3. He Y., Peng C., Xin S., Li K., Liang S., Lu X., Kang N., Xue H., Shen X., Shen T. // *J. Mater. Sci.* 2020. **55**. P. 6754–6760.  
<https://doi.org/10.1007/s10853-020-04471-3>
4. Du B., Liu H., Chu Y. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2020. **103**. P. 4063–4068.  
<https://doi.org/10.1111/jace.17134>
5. Zhang G.J., Deng Z.Y., Kondo N., Yang J.F., Ohji T. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2000. **83**. P. 2330–2338.  
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02507.x>
6. Gasch M., Ellerby D., Irby E., Beckman S., Gusman M., Johnson S. // *J. Mater. Sci.* 2004. **39**. P. 5925–5937.  
<https://doi.org/10.1023/B:JMSS.0000041689.90456.af>
7. Sani E., Mercatelli L., Fontani D., Sans J.L., Sciti D. // *J. Renew. Sustain. Energy.* 2011. **3**. 063107.  
<https://doi.org/10.1063/1.3662099>

8. Liu J.X., Kan Y.M., Zhang G.J. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2010. **93**. P. 370–373.  
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03437.x>
9. Zhang H., Hedman D., Feng P., Han G., Akhtar F. // *Dalton Trans.* 2019. **48**. P. 5161–5167.  
<https://doi.org/10.1039/C8DT04555K>
10. Wang K., Chen L., Xu C., Zhang W., Liu Z., Wang Y., Ouyang J., Zhang X., Fu Y., Zhou Y. // *J. Mater. Sci. Technol.* 2020. **39**. P. 99–105.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.07.056>
11. Liu D., Gao Y., Liu J., Li K., Liu F., Wang Y., An L. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2016. **36**. P. 2051–2055.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.02.014>
12. Becher P.F., Wei G.C. // *J. Am. Ceram. Soc.* 1984. **67**. P. C-267–C-269.  
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1984.tb19694.x>
13. Chamberlain A.L., Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E., Ellerby D.T. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2004. **87**. P. 1170–1172.  
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2004.01170.x>
14. Sarker P., Harrington T., Toher C., Oses C., Samiee M., Maria J.P., Brenner D.W., Vecchio K.S., Curtarolo S. // *Nat. commun.* 2018. **9**. P. 4980.  
<https://doi.org/10.1038/s41467-018-07160-7>
15. 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. **166**. P. 271–280.  
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.12.054>
16. Yan X., Constantin L., Lu Y., Silvain J.F., Nastasi M., Cui B. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2018. **101**. P. 4486–4491.  
<https://doi.org/10.1111/jace.15779>
17. Wei X.F., Liu J.X., Li F., Qin Y., Liang Y.C., Zhang G.J. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2019. **39**. P. 2989–2994.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.04.006>
18. Castle E., Csanádi T., Grasso S., Dusza J., Reece M. // *Sci. Rep.* 2018. **8**. P. 8609.  
<https://doi.org/10.1038/s41598-018-26827-1>
19. Demirskiy D., Borodianska H., Suzuki T.S., Sakka Y., Yoshimi K., Vasylykiv O. // *Scr. Mater.* 2019. **164**. P. 12–16.  
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.01.024>
20. Ye B., Chu Y., Huang K., Liu D. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2019. **102**. P. 919–923.  
<https://doi.org/10.1111/jace.16141>
21. Malinovskis P., Fritze S., Riekehr L., von Fieandt L., Cedervall J., Rehnlund D., Nyholm L., Lewin E., Jansson U. // *Materi. Des.* 2018. **149**. P. 51–62.  
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.03.068>
22. Braic V., Vladescu A., Balaceanu M., Luculescu C.R., Braic M. // *Surf. Coat. Technol.* 2012. **211**. P. 117–121.  
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.09.033>
23. Ye B., Wen T., Huang K., Wang C.Z., Chu Y. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2019. **102**. P. 4344–4352.  
<https://doi.org/10.1111/jace.16295>
24. Braic V., Balaceanu M., Braic M., Vladescu A., Panseri S., Russo A. // *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 2012. **10**. P. 197–205.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2012.02.020>
25. Yang Y., Wang W., Gan G.Y., Shi X.F., Tang B.Y. // *Physica B Condens. Matter.* 2018. **550**. P. 163–170.  
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.09.014>
26. Zhang Q., Zhang J., Li N., Chen W. // *J. Appl. Phys.* 2019. **126**. 025101.  
<https://doi.org/10.1063/1.5094580>
27. Chicardi E., García-Garrido C., Gotor F.J. // *Ceram. Int.* 2019. **45**. P. 21858–21863.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.195>
28. Chicardi E., García-Garrido C., Hernández-Saz J., Gotor F.J. // *Ceram. Int.* 2020. **46**. P. 21421–21430.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.240>
29. Ye B., Wen T., Liu D., Chu Y. // *Corros. Sci.* 2019. **153**. P. 327–332.  
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.04.001>
30. Ye B., Wen T., Chu Y. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2020. **103**. P. 500–507.  
<https://doi.org/10.1111/jace.16725>

31. Grasso S., Saunders T., Porwal H., Milsom B., Tudball A., Reece M. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2016. **99**. P. 1534–1543.  
<https://doi.org/10.1111/jace.14158>
32. Gild J., Kaufmann K., Vecchio K., Luo J. // *Ser. Mater.* 2019. **170**. P. 106–110.  
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.05.039>
33. Feng L., Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E., Zhou Y. // *Scripta Materialia*. 2019. **162**. P. 90–93.  
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.10.049>
34. Илющенко Н.Г., Анфиногенов А.И., Шуров Н.И. Взаимодействие металлов в ионных расплавах. М.: Наука, 1991.
35. Смирнов М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М.: Наука, 1973.
36. Барабошкин А.Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. М.: Наука, 1976.

## PRODUCING METHOD OF HIGH ENTROPY CARBIDE IN AN IONIC MELT

A. V. Varaksin<sup>1</sup>, S. A. Petrova<sup>1</sup>, A. A. Rempel<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

Refractory metal carbides TiC, ZrC, HfC, NbC and TaC have excellent physical, chemical and mechanical properties as materials for ultra-high temperature ceramics. Of these, the most refractory are TaC and HfC, whose melting points approach 4000°C. It should be noted the high hardness, strength and wear resistance of refractory carbides. Hence, there is a natural interest in high-entropy carbides based on them, which are becoming an important class of new ceramic materials, since they potentially have more advanced applied properties. However, obtaining such materials by classical metallurgical methods is a difficult task. In modern research, samples of high-entropy carbides are most often synthesized using expensive special equipment (methods of plasma-spark sintering, high-energy planetary mills, etc.) and a relatively long preparation of precursors for sample production. This paper describes a new approach to the synthesis of multicomponent carbide (Ti<sub>0.2</sub>Zr<sub>0.2</sub>Hf<sub>0.2</sub>Nb<sub>0.2</sub>Ta<sub>0.2</sub>)C using an electrochemical process at a temperature not exceeding 1173 K. The method is based on the phenomenon of currentless metal transfer in molten salts. After the step-by-step transfer of metals, the sample was washed from the electrolyte, then sintered in a vacuum furnace. According to X-ray phase analysis, the resulting high-entropy carbide is a single-phase solid solution with an FCC structure. The diffraction pattern of the synthesized sample is in good agreement with the calculated diffraction pattern obtained by the Debye formula for a supercell of 64 000 atoms. A compact sample of high-entropy carbide was produced by pressing a tablet 10 mm in diameter with the addition of cobalt as a matrix metal. After vacuum sintering, the sample was ground to prepare for examination on a scanning electron microscope. Elemental mapping of the sample surface was performed, which showed a satisfactory distribution of metals that make up the high-entropy carbide. The measured microhardness of the sample turned out to be less than the values found in the publications of other authors, which may be due to some residual sample porosity.

*Keywords:* high-entropy carbide, ionic melt, low-temperature synthesis

## REFERENCES

1. Braic M., Braic V., Balaceanu M., Zoita C., Vladescu A., Grigore E. // *Surf. Coat. Technol.* 2010. **204**. P. 2010–2014.  
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.10.049>
2. Csanádi T., Vojtko M., Dankházi Z., Reece M.J., Dusza J. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2020. **40**. P. 4774–4782.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.04.023>
3. He Y., Peng C., Xin S., Li K., Liang S., Lu X., Kang N., Xue H., Shen X., Shen T. // *J. Mater. Sci.* 2020. **55**. P. 6754–6760.  
<https://doi.org/10.1007/s10853-020-04471-3>
4. Du B., Liu H., Chu Y. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2020. **103**. P. 4063–4068.  
<https://doi.org/10.1111/jace.17134>



5. Zhang G.J., Deng Z.Y., Kondo N., Yang J.F., Ohji T. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2000. **83**. P. 2330–2338.  
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02507.x>
6. Gasch M., Ellerby D., Irby E., Beckman S., Gusman M., Johnson S. // *J. Mater. Sci.* 2004. **39**. P. 5925–5937.  
<https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000041689.90456.af>
7. Sani E., Mercatelli L., Fontani D., Sans J.L., Sciti D. // *J. Renew. Sustain. Energy.* 2011. **3**. 063107.  
<https://doi.org/10.1063/1.3662099>
8. Liu J.X., Kan Y.M., Zhang G.J. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2010. **93**. P. 370–373.  
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03437.x>
9. Zhang H., Hedman D., Feng P., Han G., Akhtar F. // *Dalton Trans.* 2019. **48**. P. 5161–5167.  
<https://doi.org/10.1039/C8DT04555K>
10. Wang K., Chen L., Xu C., Zhang W., Liu Z., Wang Y., Ouyang J., Zhang X., Fu Y., Zhou Y. // *J. Mater. Sci. Technol.* 2020. **39**. P. 99–105. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.07.056>
11. Liu D., Gao Y., Liu J., Li K., Liu F., Wang Y., An L. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2016. **36**. P. 2051–2055.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.02.014>
12. Becher P.F., Wei G.C. // *J. Am. Ceram. Soc.* 1984. **67**. P. C-267–C-269.  
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1984.tb19694.x>
13. Chamberlain A.L., Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E., Ellerby D.T. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2004. **87**. P. 1170–1172. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2004.01170.x>
14. Sarker P., Harrington T., Toher C., Oses C., Samiee M., Maria J.P., Brenner D.W., Vecchio K.S., Curtarolo S. // *Nat. commun.* 2018. **9**. P. 4980.  
<https://doi.org/10.1038/s41467-018-07160-7>
15. Harrington T.J., Guild 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. **166**. P. 271–280.  
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.12.054>
16. Yan X., Constantin L., Lu Y., Silvain J.F., Nastasi M., Cui B. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2018. **101**. P. 4486–4491.  
<https://doi.org/10.1111/jace.15779>
17. Wei X.F., Liu J.X., Li F., Qin Y., Liang Y.C., Zhang G.J. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2019. **39**. P. 2989–2994.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.04.006>
18. Castle E., Csanádi T., Grasso S., Dusza J., Reece M. // *Sci. Rep.* 2018. **8**. P. 8609.  
<https://doi.org/10.1038/s41598-018-26827-1>
19. Demirskiy D., Borodianska H., Suzuki T.S., Sakka Y., Yoshimi K., Vasyukiv O. // *Scr. Mater.* 2019. **164**. P. 12–16.  
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.01.024>
20. Ye B., Chu Y., Huang K., Liu D. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2019. **102**. P. 919–923.  
<https://doi.org/10.1111/jace.16141>
21. Malinovskis P., Fritze S., Riekehr L., von Fieandt L., Cedervall J., Rehnlund D., Nyholm L., Lewin E., Jansson U. // *Materi. Des.* 2018. **149**. P. 51–62.  
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.03.068>
22. Braic V., Vladescu A., Balaceanu M., Luculescu C.R., Braic M. // *Surf. Coat. Technol.* 2012. **211**. P. 117–121.  
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.09.033>
23. Ye B., Wen T., Huang K., Wang C.Z., Chu Y. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2019. **102**. P. 4344–4352.  
<https://doi.org/10.1111/jace.16295>
24. Braic V., Balaceanu M., Braic M., Vladescu A., Panseri S., Russo A. // *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 2012. **10**. P. 197–205.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2012.02.020>
25. Yang Y., Wang W., Gan G.Y., Shi X.F., Tang B.Y. // *Physica B Condens. Matter.* 2018. **550**. P. 163–170.  
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.09.014>
26. Zhang Q., Zhang J., Li N., Chen W. // *J. Appl. Phys.* 2019. **126**. 025101.  
<https://doi.org/10.1063/1.5094580>
27. Chicardi E., García-Garrido C., Gotor F.J. // *Ceram. Int.* 2019. **45**. P. 21858–21863.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.195>
28. Chicardi E., García-Garrido C., Hernández-Saz J., Gotor F.J. // *Ceram. Int.* 2020. **46**. P. 21421–21430.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.240>

29. Ye B., Wen T., Liu D., Chu Y. // *Corros. Sci.* 2019. **153**. P. 327–332.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2019.04.001>
30. Ye B., Wen T., Chu Y. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2020. **103**. P. 500–507.  
<http://dx.doi.org/10.1111/jace.16725>
31. Grasso S., Saunders T., Porwal H., Milsom B., Tudball A., Reece M. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2016. **99**. P. 1534–1543.  
<https://doi.org/10.1111/jace.14158>
32. Gild J., Kaufmann K., Vecchio K., Luo J. // *Scr. Mater.* 2019. **170**. P. 106–110.  
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.05.039>
33. Feng L., Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E., Zhou Y. // *Scripta Materialia*. 2019. **162**. P. 90–93.  
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.10.049>
34. Ilyshenko N.G., Anfinogenov A.I., Shurov N.I. *Vzaimodeystviye metallov v ionnykh rasplavakh* [Interaction of metals in ion melts]. M.: Nauka. 1991. [In Russian].
35. Smirnov M.V. *Elektroodnyye potentsialy v rasplavlennykh khloridakh* [Electrode potentials in molten chlorides]. M.: Nauka, 1973. [In Russian].
36. Baraboshkin A.N. *Elektrokristallizatsiya metallov iz rasplavlennykh soley* [Electrocristallization of metals from molten salts]. M.: Nauka, 1976. [In Russian].