

УДК 546.261+536.63

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО КАРБИДА (HfTaTiNbZr)C ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ОТ 2500 ДО 5500 К

© 2022 г. А. И. Савватимский¹ *, С. В. Онуфриев¹,
А. С. Седегов², С. Н. Юдин², Д. О. Московских²

¹Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

²Московский институт стали и сплавов, Москва, Россия

*E-mail: savvatimskiy.alexander@gmail.com

Поступила в редакцию 10.05.2022 г.

После доработки 15.06.2022 г.

Принята к публикации 13.10.2022 г.

Впервые представлены экспериментальные теплофизические данные для высокоэнтропийного карбида (HfTaTiNbZr)C при высоких температурах (2500–5500 К). Использовался быстрый (10 мкс) метод нагрева импульсом тока. Образцы в виде плоских пластинок толщиной ~100 мкм зажимались между стеклянными пластинами для фиксации образца и предотвращения возникновения шунтирующего разряда. Измерены температуры солидуса, ликвидуса и свойства карбида – теплота плавления, введенная энергия (энтальпия) и теплоемкость – в зависимости от температуры. Температура измерялась с помощью быстродействующего пирометра на длине волны 856 нм.

DOI: 10.31857/S0040364422050118

ВВЕДЕНИЕ

За последний десяток лет начаты исследования нового класса сплавов, названных высокоэнтропийными [1–5]. В отличие от классических сплавов, имеющих элемент-основу и легирующие элементы, высокоэнтропийные сплавы содержат значительное количество элементов (от 5 до 12–15), вводимых в равных или близких к равным долях. В этих сплавах за счет большой степени беспорядка и большой величины конфигурационной энтропии идет преимущественное формирование твердого раствора на базе кристаллических решеток ОЦК или ГЦК. Ожидается, что импульсный нагрев током позволит получить новые знания при исследовании высокоэнтропийных материалов на основе многокомпонентных соединений металлов, в том числе нескольких карбидов в эквивалентном соотношении элементов.

В настоящей работе представлены итоги экспериментального исследования высокоэнтропийного многокомпонентного карбида (HfTaTiNbZr)C [6–9] при быстром нагреве импульсом тока. Такой карбид может быть синтезирован различными методами. В данном случае осуществлялся самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) из смесей пяти металлов и графита. Для получения компактной керамики использовалось искровое плазменное спекание (ИПС).

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО КАРБИДА КАК ТВЕРДОГО РАСТВОРА

В качестве исходных материалов использовались промышленно выпускаемые в России порошки Hf, Ta, Ti, Nb, Zr и порошок графита (размер частиц – 7–10 мкм). Все процессы, связанные с обработкой порошков, проводились в атмосфере аргона чистотой 99.998%. Порошки (HfTaTiNbZr)C получались с помощью СВС [10, 11]. Реакционная смесь для СВС создавалась в две стадии:

1) приготовление металлического нанокompозита эквивалентного состава с чередованием металлических слоев Hf/Ta/Ti/Nb/Zr на уровне 100–300 нм, размер агломератов полученных композиционных порошков составил 10–30 мкм;

2) последующее смешивание полученного нанокompозита с графитом Hf/Ta/Ti/Nb/Zr + C.

Приготовление смесей осуществлялось с помощью высокоэнергетической механической обработки, процесс проводился в лабораторной планетарной шаровой мельнице “Активатор 2S”. После первой и второй стадий получались реакционные смеси Hf/Ta/Ti/Nb/Zr + C с размером нанокompозиционных агломератов до 50 мкм.

Эти смеси синтезировались в лабораторном СВС-реакторе [12]. Для иницирования горения сверху образец поджимался вольфрамовой спиралью. Керамическая подставка с образцом помещалась в герметичную камеру реактора, из которой при помощи форвакуумного насоса от-

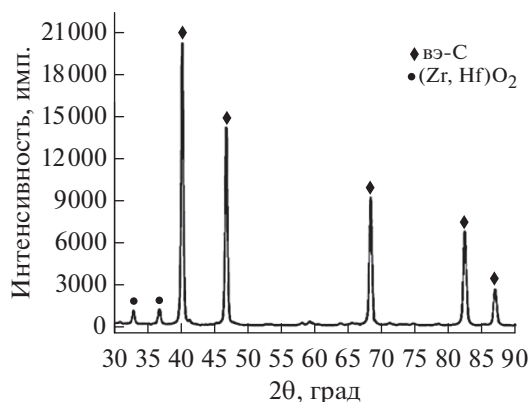


Рис. 1. Дифрактограмма высокоэнтропийного карбида (HfTaTiNbZr)C после ИПС (вэ-С – высокоэнтропийный карбид).

качивался воздух, затем насос выключался, и рабочая камера заполнялась аргоном (до 2 атм). После этого с помощью электрического тока раскаленная вольфрамовая спираль инициировала СВС-процесс.

Полученные СВС-порошки (HfTaTiNbZr)C представляли собой агломераты размером до 50 мкм субмикронных частиц карбидной фазы (менее 300 нм). Данные порошки консолидировались на установке для ИПС (LABOX 650, Япония). Спекание проводилось в течение 30 мин в графитовых пресс-формах диаметром 30 мм при температуре 1800°C в аргоне. Скорость нагрева составляла 100°C/мин, давление прессования – 50 МПа.

На рис. 1 показаны дифрактограммы (излучение Co-K α) (HfTaTiNbZr)C после ИПС. Данная дифрактограмма содержит основные пики кубической высокоэнтропийной фазы (HfTaTiNbZr)C. Однако вблизи углов $2\theta = 32^\circ$ и 37° все еще наблюдается система отражения от (Zr, Hf)O₂.

На рис. 2 представлен состав карбидной фазы (HfTaTiNbZr)C в различных точках образца. Наблюдается близкая концентрация металлов на уровне 7–9 ат. %, однородность распределения которых подтверждает довольно низкий коэффициент вариации (2.5–4.5%) концентрации каждого металла для 15 точек сканирования. Анализ выполнялся методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС).

Концентрация кислорода в спеченном (HfTaTiNbZr)C находится на уровне 2–3 ат. %. Для той точности, которой обладает ЭДРС, концентрация углерода составила приблизительно 55 ат. %, что довольно близко к заданному содержанию углерода в 50 ат. %.

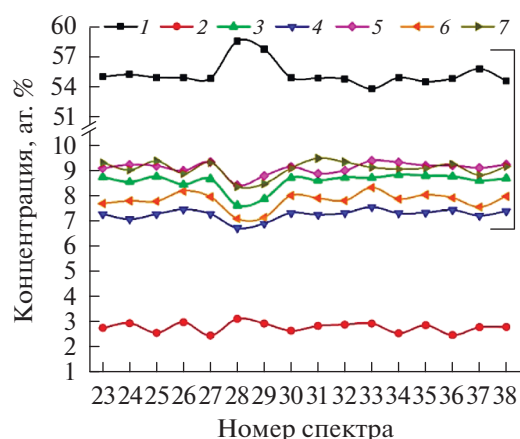


Рис. 2. Химический состав карбидной фазы: 1 – С, 2 – О, 3 – Ti, 4 – Zr, 5 – Nb, 6 – Hf, 7 – Ta.

ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ ДЛЯ ИМПУЛЬСНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Образец исследуемого карбида в виде пластины с размерами $\sim(0.1-0.15) \times 4 \times 15$ мм³ размещался между двумя стеклянными пластинами ($\sim 3-4$ мм толщиной и шириной 8 мм) и приклеивался к нижней пластине. Боковые зазоры между пластинами вдоль образца заполнялись клеем (супермомент). Поверхность образца, на которой фиксировался пирометр, была свободна от клея.

Роль стеклянных пластин состоит также в том, что предотвращается возможное нарушение стехиометрии образца за время нагрева. Этому способствует и короткое время нагрева. Склеенная ячейка зажималась с торцов между электродами (через тонкую прокладку индия) для обеспечения плотного электрического контакта. Общий вид сборки представлен на рис. 3. Температура измерялась по излучению поверхности плоского образца (через верхнюю стеклянную пластину) в вертикальном направлении; диаметр пятна визирования пирометра – 1.2 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИМПУЛЬСНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Методика импульсного нагрева микросекундной длительности и оценка погрешностей измерений свойств подробно изложены в [13, 14]. Высокое начальное напряжение (~ 16 кВ) на конденсаторе обеспечивало большую величину тока в импульсе (21 кА) и кратковременность процесса нагрева.

Для высокоэнтропийного карбида (HfTaTiNbZr)C спектральная нормальная излучательная способность принята равной $\epsilon_{\lambda n} = 0.5$, что близко к значениям $\epsilon_{\lambda n}$ для монокарбидов металлов, входящих в исследуемый высокоэнтропийный карбид. Исходная плотность карбида составляла 7.903 г/см³.

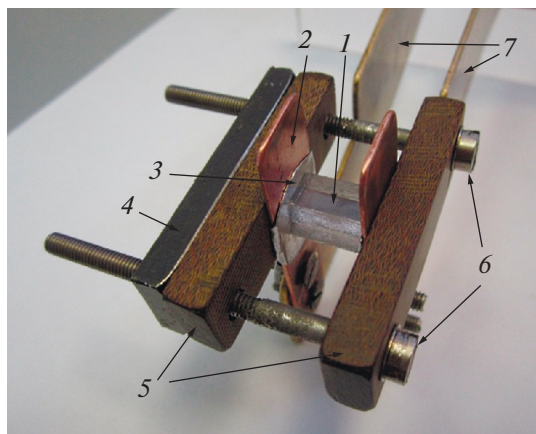


Рис. 3. Один из образцов высокоэнтропийного карбида (толщина – 0.104 мм, ширина – 4.6 мм, длина – 13.5 мм), зажатый между двух стеклянных пластин 1 и подсоединенный к медным электродам 2 через индиевые прокладки 3; 4 – металлическая пластина, 5 – изолирующие пластины, 6 – стягивающие винты, 7 – подводящие латунные электроды.

Осциллограммы записи напряжения, тока и излучения плоской поверхности для одного из образцов показаны на рис. 4.

На рис. 5 представлена зависимость энтальпии $H(T)$ от температуры с регистрацией области плавления. Аппроксимация зависимости $H(T)$ твердой и жидкой фаз в интервалах температур 2500–3500 К и 4500–5500 К дает линейные зависимости: $H(T) = -0.646 + 8.52 \times 10^{-4}T$ кДж/г – твердая фаза; $H(T) = 1.055 + 7.49 \times 10^{-4}T$ – жидкая фаза. Отклонение экспериментальных значений от расчетных не превышает 4%.

На рис. 5 видны моменты начала плавления и появления жидкой фазы. На зависимости $H(T)$ наблюдается область плавления 2. Начало плавления данного карбида – 3900 ± 80 К, окончание – 4300 ± 80 К. Плавление начинается при введенной энергии 2.8 кДж/г, заканчивается при 4.2 кДж/г. Теплота плавления составляет $4.2 - 2.8 = 1.4$ кДж/г.

Экспериментально измеренная температура плавления высокоэнтропийного карбида (HfTaTiNbZr)C составила 4300 ± 80 К, что несколько выше, чем соответствующая средняя температура плавления 3872 К, рассчитанная по правилу смесей, вероятно, именно из-за эффекта высокой энтропии. Отметим, что увеличение значения $T_{пл}$ (эксп.) относительно $T_{пл}$ (расч.) в целом согласуется с теоретическими расчетами $T_{пл}$ похожих высокоэнтропийных соединений, таких как (TiZrHfNb)C, (TiZrHfTa)C, (TiZrNbTa)C, (TiHfNbTa)C и (ZrHfNbTa)C [15].

Теплоемкость C_p высокоэнтропийного карбида (HfTaTiNbZr)C, измеренная по методике, подробно изложенной в [16], представлена на рис. 6.

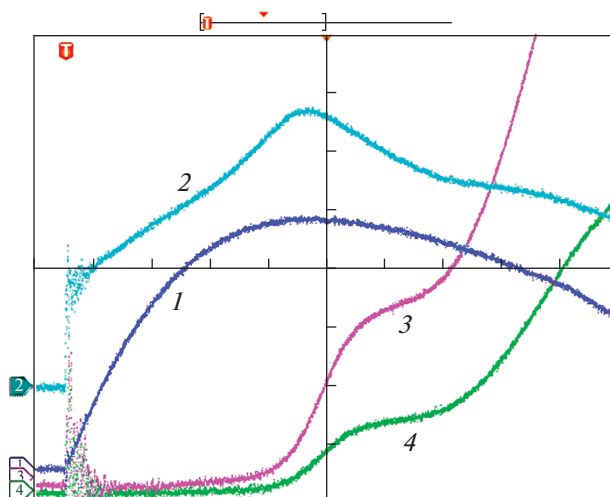


Рис. 4. Осциллограммы импульсного эксперимента для высокоэнтропийного карбида; развертка по всему экрану – 10 мкс; длительность от момента пуска тока до плавления (площадки на осциллограммах 3, 4) составляет 5 мкс; 1 – ток через образец, 2 – напряжение на образце, 3 – излучение поверхности (высокая чувствительность), 4 – малая чувствительность.

Напомним, что теплоемкость C_p во всем диапазоне твердой фазы, измеренная при быстром нагреве, может быть несколько повышенной за счет присутствия исходных дефектов, которые исчезают только после плавления. Кроме того, в твердой фазе наблюдается крутой рост C_p (за ~300–400 К до начала плавления), что, возможно, связано с появлением дефектов Френкеля (появление

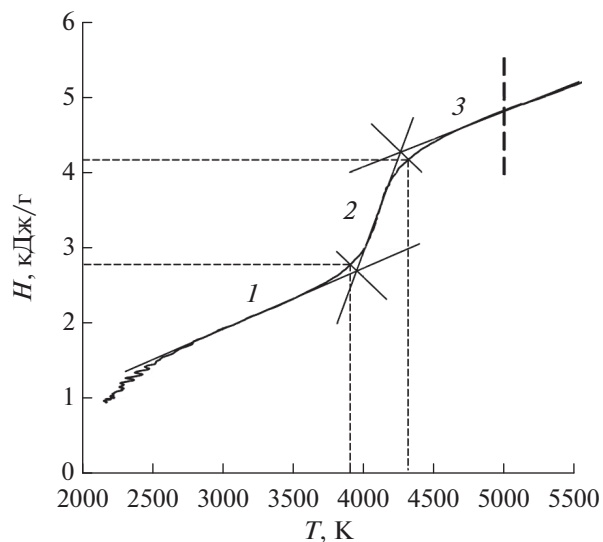


Рис. 5. Зависимость энтальпии H (или удельной введенной джоулевой энергии) от температуры для карбида (HfTaTiNbZr)C: 1 – твердая фаза, 2 – область плавления, 3 – жидкая фаза; штриховая линия – граница проверки линейности пирометра.

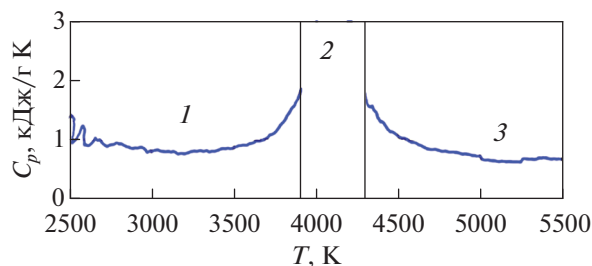


Рис. 6. Зависимость удельной теплоемкости C_p от температуры для высокоэнтропийного карбида: 1 – твердое состояние, 2 – плавление (3900–4300 К), 3 – жидкое состояние.

ние неравновесных парных дефектов – вакансии и междоузельного атома – обеспечивает начало плавления в условиях быстрого нагрева и медленной диффузии равновесных вакансий). После плавления исходные дефекты и дефекты Френкеля исчезают и не влияют на величину C_p жидкой фазы.

На рис. 6 видно крутое падение теплоемкости в интервале температур 4300–4600 К и ее стремление к постоянному значению.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые исследован высокоэнтропийный карбид (HfTaTiNbZr)C как в твердом, так и в жидком состояниях в диапазоне температур 2500–5500 К. Получены следующие свойства: теплота плавления (1.4 кДж/г), температура солидуса и ликвидуса (3900 и 4300 К); энтальпия и теплоемкость (до 5500 К). Эксперимент с использованием быстрого нагрева микросекундным импульсом тока позволяет получить достоверные данные по теплофизическим свойствам высокоэнтропийных карбидов при высоких температурах (как и металлов [17]).

Высокая термодинамическая стабильность таких многокомпонентных карбидов, высокая тугоплавкость и коррозионная стойкость (отмечаемые в литературных обзорах [4, 5]) привлекательны для создания эффективной тепловой защиты в атомной энергетике и в ракетно-космической отрасли.

Авторы ОИВТ РАН благодарны гранту РФФ № 19-79-30086 в части измерения теплофизических свойств, а авторы НИТУ “МИСИС” гранту РФФ № 18-79-10215 в части синтеза и спекания высокоэнтропийных соединений за финансовую поддержку данного исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Potschke J., Dahal M., Herrmann M. et al. Preparation of High-entropy Carbides by Different Sintering Techniques // J. Mater. Sci. 2021. V. 56. P. 11237.
2. Yeh J.-W., Chen S.-K., Lin S.-J. et al. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Ele-

ments: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes // Adv. Eng. Mater. 2004. V. 6. P. 299.

3. Rogachev A.C. Структура, стабильность и свойства высокоэнтропийных сплавов // ФММ. 2020. Т. 121. № 8. С. 807.
4. Савченко А.М. Энтропийные эффекты в реальных системах // Атомная стратегия. 2015. № 110. С. 14. <https://clck.ru/334Uor>
5. Savchenko A. Energy Nature of Configurational Entropy. Generation of Entropy and Anti-entropy Flows. Saarbrücken, Germany: LAP Lambert Acad. Publ., 2015.
6. Kovalev D.Yu., Kochetov N.A., Chuev I.I. Fabrication of High-entropy Carbide (TiZrHfTaNb)C by High-energy Ball Milling // Ceramics Int. 2021. V. 47. № 23. P. 32626.
7. Istomin P., Istomina E., Nadutkin A., Grass V., Lysenkov A., Kudryavtsev A. Preparation of (Ti,Zr,Hf,Nb,Ta)C High-entropy Carbide Ceramics Through Carbo-silicothermic Reduction of Oxides // J. Europ. Ceramic Society. 2021. V. 41. № 14. P. 6934.
8. Dusza J., Csanádi T., Medved' D., Sedlák R., Vojtko M., Ivor M., Ünsal H., Tatarko P., Tatarková M., Šajgalík P. Nanoindentation and Tribology of a (Hf-Ta-Zr-Nb-Ti)C High-entropy Carbide // J. Europ. Ceramic Society. 2021. V. 41. № 11. P. 5417.
9. Pak A.Ya., Grinchuk P.S., Mamontov G.Ya., Yakich T.Yu., Gumovskaya A.A. Production of HfTaTiNbZrC₅ High-entropy Carbide Micropowder in the Plasma of an Atmospheric Pressure Arc Discharge // J. Eng. Phys. Thermophys. 2021. V. 94(1). P. 88.
10. Московских Д.О., Мукасян А.С., Rogachev A.C. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нанопорошков карбида кремния // Докл. РАН. 2013. Т. 449. № 2. С. 176.
11. Mukasyan A.S., Shuck C.T., Pauls J.M. et al. The Solid Flame Phenomenon: A Novel Perspective // Adv. Eng. Mater. 2018. V. 20. P. 1701065.
12. Sedegov A.S., Bobojanov A.R., Vorotilo S. et al. Study of Phase Formation and Properties of High-entropy Carbide HfTaTiNbZrC₅ Obtained by Selfpropagating High-temperature Synthesis // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2021. V. 1014. 012049.
13. Savvatimskiy A.I., Onufriev S.V., Valyano G.E. et al. Thermophysical Properties of Tantalum Carbide (TaC) within 2000–5500 K Temperature Range // Ceramics Int. 2022. V. 48. № 14. P. 19655.
14. Савватимский А.И., Онуфриев С.В. Метод и техника исследования высокотемпературных свойств проводящих материалов в интересах ядерной энергетики // Ядерная физика и инжиниринг. 2015. Т. 6. № 11–12. С. 622.
15. Shi-Yu Liu, Shuoxin Zhang, Shiyang Liu, De-Jun Li, Yaping Li, Sanwu Wang. Phase Stability, Mechanical Properties, and Melting Points of High-entropy Quaternary Metal Carbides from First-principles // J. Europ. Ceramic Society. 2021. V. 41. № 13. P. 6267.
16. Онуфриев С.В., Савватимский А.И. Измерение теплоемкости проводящих веществ в условиях микросекундного нагрева импульсом тока // ТВТ. 2018. Т. 56. № 5. С. 704.
17. Савватимский А.И. Теплоемкость и электросопротивление металлов Ta и W от точки плавления до 7000 К при импульсном нагреве током // ТВТ. 2021. Т. 59. № 5. С. 686.