

Электродуговой синтез и свойства высокоэнтропийного карбида TiVNbHfTaC_5

А.И. Кокорина, А.А. Свинухова, А.П. Корчагина, А.Я. Пак*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

**aik48@tpu.ru*

Аннотация. В данной работе представлены результаты экспериментальных исследований, посвященные получению высокоэнтропийного карбида состава TiVNbHfTaC_5 с кубической гранецентрированной кристаллической решеткой. Синтез был произведен в атмосферной плазме дугового разряда постоянного тока. Порошковый продукт синтеза был исследован методами рентгеновской дифрактометрии, сканирующей электронной микроскопии, консолидирован методом искрового плазменного спекания. У объемного керамического образца были исследованы механические и теплофизические характеристики.

Ключевые слова: высокоэнтропийные карбиды, плазма, электродуговой синтез.

1. Введение

Со стороны ученых в последние десятилетия пристальное внимание приковано к высокоэнтропийным материалам. Открытие высокоэнтропийных сплавов в 2004 году [1] положило начало развитию концепции высокой энтропии, и на данный момент уже существуют исследования о высокоэнтропийных карбидах [2], боридах [3], силицидах [4] и др. Активное изучение высокоэнтропийных материалов связано с возможностью получения уникальных свойств, превосходящих свойства отдельных элементов и их соединений, а также их коррекции путём изменения концентраций составляющих.

Высокоэнтропийные карбиды (НЕС), созданные из металлов IV, V и VI переходных групп, могут служить альтернативой для уже существующей сверхвысокотемпературной керамики (УНТС), не основанной на концепции высокой энтропии. УНТС имеет ряд недостатков, которые не всегда позволяют ее использовать в суровых и жестких условиях [5]. Сверхвысокотемпературная карбидная керамика с высокой энтропией может не только унаследовать ценные свойства УНТС, но также улучшить их. Высокие твердость и износостойкость, сверхвысокая температура плавления, хорошая стойкость к облучению, химическая стабильность – все эти свойства делают НЕС отличным кандидатом для использования в аэрокосмической промышленности, режущих инструментах и ядерной энергетике [6].

На сегодняшний день популярными методами получения НЕС являются реактивное высокоэнергетическое шаровое измельчение, карботермическое восстановление и спекание в искровой плазме [7]. Также активно развиваются электродуговые методы синтеза. Одним из вариантов электродугового синтеза является безвакуумный метод, который реализуется в атмосфере воздуха. Отсутствие оксидных примесей в продуктах синтеза связано с экранированием зоны реакции газами моно- и диоксида углерода, появляющимися во время действия электрической дуги. Данный метод хорошо себя зарекомендовал для получения высокоэнтропийных карбидов [8].

2. Материалы и методы

2.1. Экспериментальная установка

Порошковый продукт синтеза был получен с использованием лабораторного трехфазного атмосферного дугового реактора [9]. Основными элементами реактора являются графитовые электроды, подключенные к трем источникам постоянного тока. Анодами являются графитовые стержни, подключенные к положительным выходам источников постоянного тока. Катодом является составной графитовый тигель, состоящий из большого и малого тигля с крышкой. Малый графитовый тигель с крышкой необходим для чистоты продукта синтеза,

а большой графитовый тигель – для поддержания защитной атмосферы, образующейся за счет геометрии электродов. Реализация синтеза происходит за счет резкой генерации газов СО и СО₂, которые образуются в результате эрозии графитового анода и препятствуют окислению продукта синтеза. Параметры дугового реактора были приняты – 450 А, 60 с.

2.2. Подготовка исходных реагентов

Для реализации синтеза в качестве прекурсоров были использованы порошки металлов (титана, ванадия, ниобия, гафния и тантала с чистотой 99.9% и размерами частиц не более 10 мкм) и углерода, являющийся продуктом пиролиза биоматериалов (исходный материал – скорлупа кедрового ореха, структура - мезопористая, удельная площадь поверхности 832 м²/г, зольность не более 1.0 %). Исходные порошки были взяты в эквимольном соотношении и перемешаны с использованием шаровой вибрационной мельницы в течение 12 часов при частоте 30 Гц в стакане из карбида вольфрама с шарами из карбида вольфрама в количестве 8 штук.

2.3. Анализ продукта синтеза

Полученные материалы анализировались методом рентгеновской дифрактометрии (Shimadzu XRD 7000s, $\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$, стандартное программное обеспечение Shimadzu), растровой электронной микроскопии на растровом электронном микроскопе Tescan Vega 3 SBU, оснащенный приставкой для рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализа (ЭДС) Oxford X-Max 50 с Si/Li кристаллическим детектором, просвечивающей электронной микроскопии на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM 2100F оснащенного EX-24063JGT для EDS. Измерения твердости по Виккерсу проводили на динамическом микротвердомере SHIMADZU DUH-211S с использованием микроиндентора Берковича. Измерения образца повторялись 6 раз с максимальной нагрузкой 500 мН. Измерения плотности образца осуществляли гидростатическим методом (в качестве жидкости использовали дистиллированную воду). Теплофизические характеристики, а именно температуропроводность, теплопроводность и удельная теплоемкость были измерены методом лазерной вспышки DLF-1200 в атмосфере азота в диапазоне температур от 25 °С до 800 °С. Для каждого исследуемого значения температуры было произведено 5 измерений.

2.4. Спекание

Была проведена консолидация синтезированного порошка с целью получения объемного керамического образца методом искрового плазменного спекания. Изготовление объемного керамического образца осуществлялось с использованием установки GT Advances Technologies SPS 10-4 в вакууме. Порошковый образец помещали в графитовую форму с внутренним диаметром 12.7 мм между двумя графитовыми пуансонами, после чего осуществлялось одновременное прессование и спекание образцов до температуры 2000 °С при давлении до 35 МПа с выдержкой 8 мин.

3. Результаты и обсуждение

Гомогенизированная смесь исходных реагентов и полученный продукт синтеза были исследованы методом рентгеновской дифрактометрии. На Рис. 1 представлена дифрактограмма.

Красным цветом обозначена дифрактограмма порошка после гомогенизации, синим цветом – дифрактограмма порошкового продукта синтеза. После гомогенизации была получена рентгеноаморфная структура, благодаря чему удалось получить однофазный твердый раствор TiVNbHfTaC₅, что подтверждает рентгеновская дифрактограмма продукта

синтеза. На дифрактограмме идентифицируется кубическая структура типа NaCl с параметром решетки 4.399 Å. Наличие однофазной структуры на рентгеновской дифрактограмме продукта синтеза позволяет идентифицировать объект как высокоэнтропийный карбид.

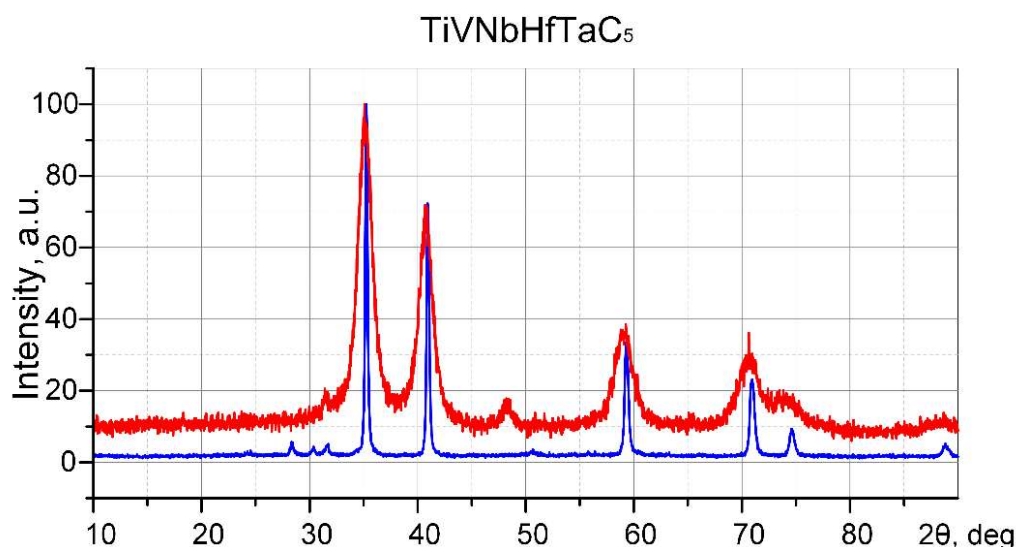


Рис. 1. Картинка рентгеновской дифракции порошка на основе высокоэнтропийного карбида TiVNbHfTaC_5 .

На Рис. 2 представлены результаты сканирующей электронной микроскопии высокоэнтропийного карбида TiVNbHfTaC_5 .

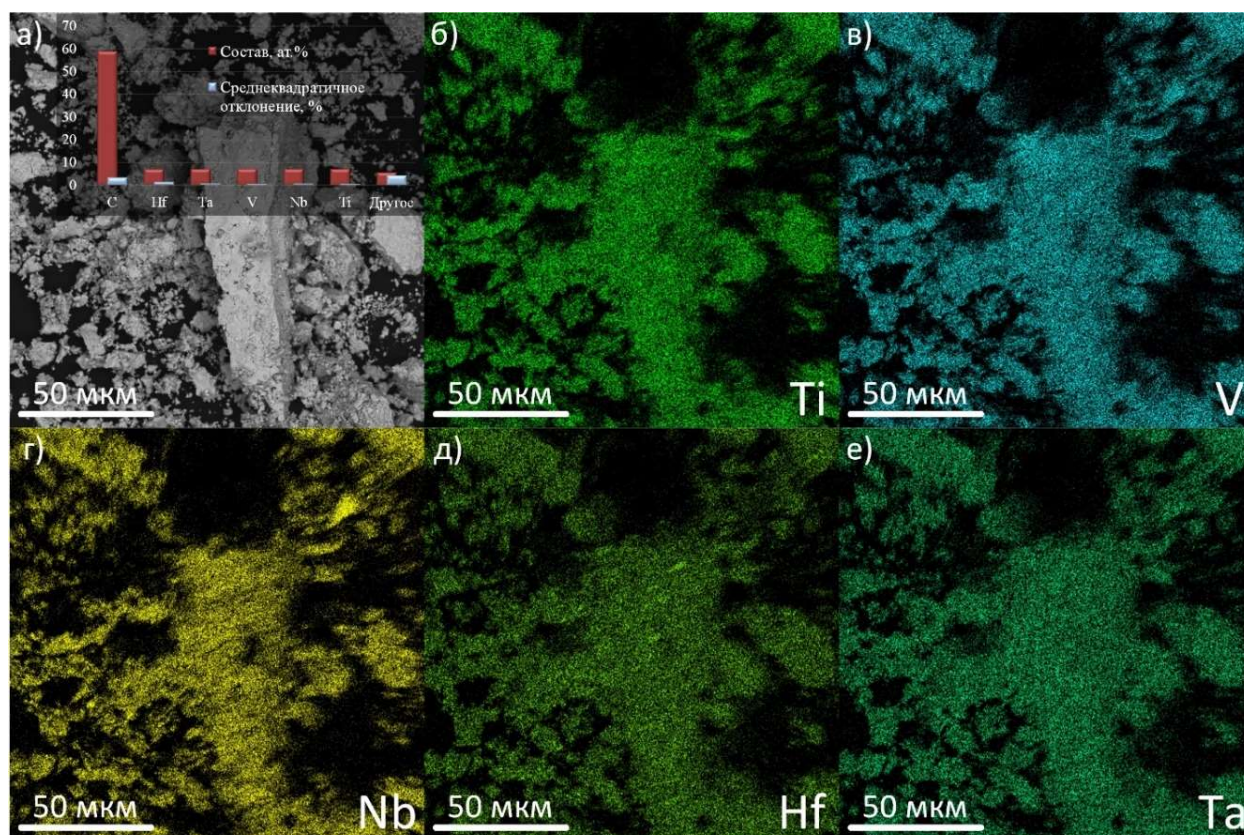


Рис. 2. Результаты сканирующей электронной микроскопии полученного порошка высокоэнтропийного карбида TiVNbHfTaC_5 .

В продуктах синтеза можно идентифицировать множество агломератов с размерами до 130 мкм, состоящих из кристаллов с размерами порядка 1–3 мкм. Также идентифицируются отдельные кристаллы с размерами до 10–20 мкм. Идентифицированные объекты содержат в составе Ti, V, Nb, Hf, Ta и углерод, а также кислород и другие незначительные примеси. Картирование химических элементов показывает, что в образцах однофазного твердого раствора TiVNbHfTaC_5 в агломератах кристаллов и отдельных кристаллах практически равномерно распределены все химические элементы.

На Рис. 3 представлены результаты просвечивающей электронной микроскопии.

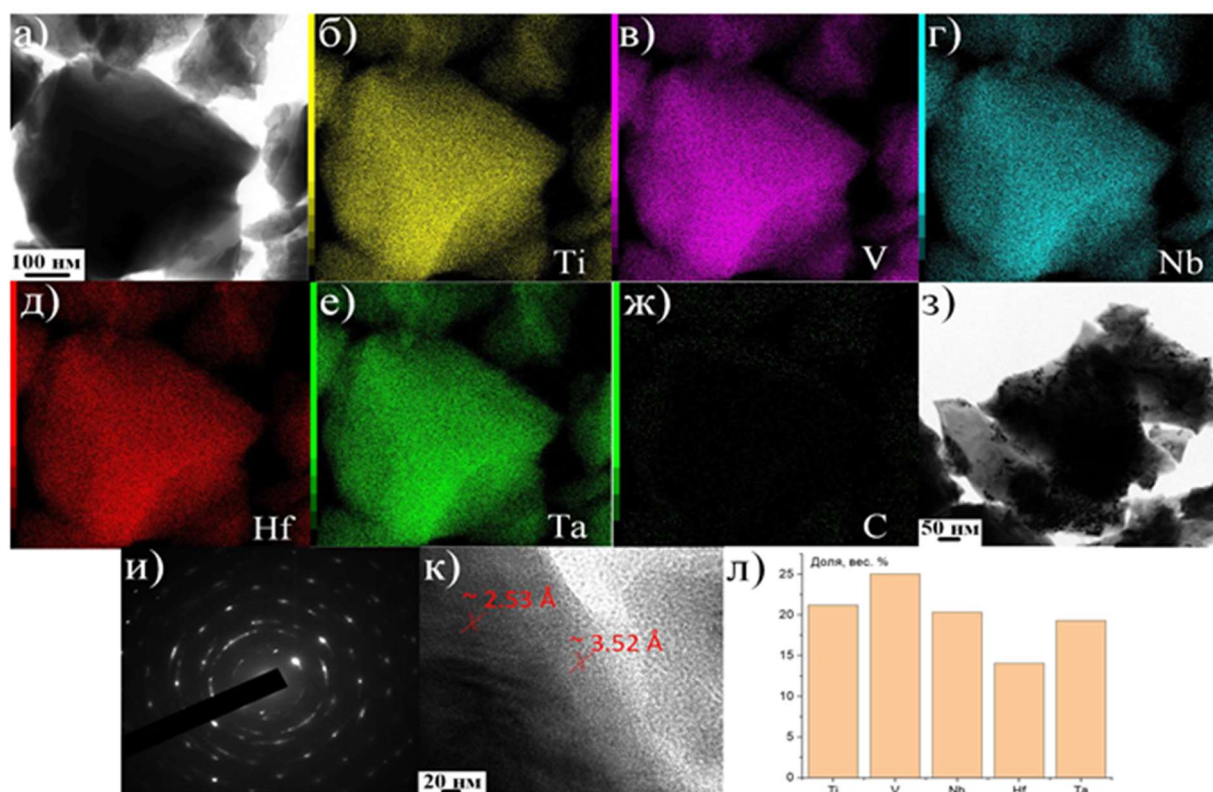


Рис. 3. Результаты просвечивающей электронной микроскопии полученного порошка высокоэнтропийного карбида TiVNbHfTaC_5 .

На Рис. 3 представлены типичные светлопольные STEM-снимки и карты распределения химических элементов, по которым видно, что в продукте присутствуют относительно плотные ограненные объекты с размерами более 100 нм. Контуры объекта на Рис. 3а повторяют карты распределения химических элементов Ti, Nb, V, Hf, Ta. Рассматриваемые кристаллы, как правило, находятся в скоплении углеродных частиц или в теле углеродной матрицы, имеющих графитоподобную структуру. По картине дифракции электронов объект на Рис. 3з характеризуется наличием поликристаллов и однофазным составом.

Твёрдость по Виккерсу спечённого керамического образца TiVNbHfTaC_5 составляет 2715.8 HV, а плотность – 9.4 г/см³. Данное значение твёрдости одно из самых высоких для всех образцов спечённых высокоэнтропийных карбидов.

Полученные значения теплофизических характеристик образца (температуропроводность, теплопроводность и теплоёмкость) представлены на Рис. 4.

При комнатной температуре средняя теплоёмкость образца составляет 306.02 Дж/(кг·К), теплопроводность – 7.68 Вт/(м·К), температуропроводность – 0.027 см²/с. При дальнейшем увеличении температуры значение теплофизических характеристик нелинейно растёт до

406.87 Дж/(кг·К), 15.93 Вт/(м·К) и 0.042 см²/с для теплоёмкости, теплопроводности и температуропроводности соответственно.

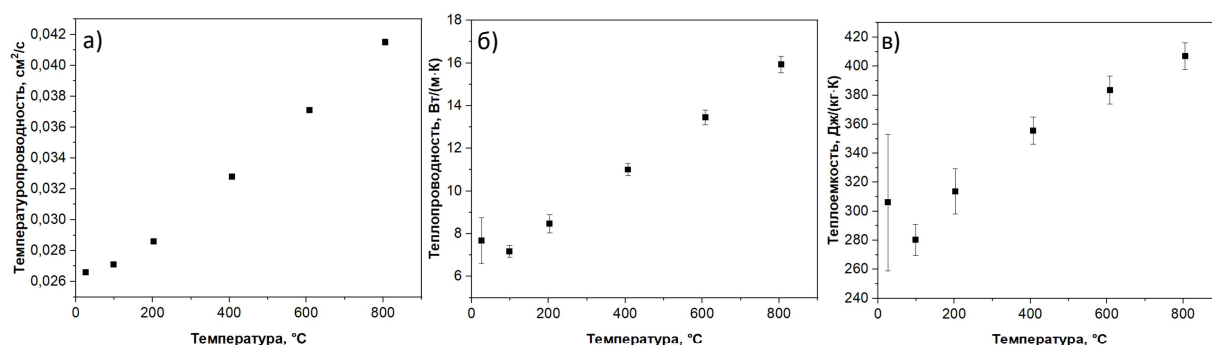


Рис. 4. Теплофизические характеристики образца TiVNbHfTaC₅: а – температуропроводность, б – теплопроводность, в – удельная теплоемкость.

4. Заключение

Безвакуумным электродуговым методом был получен порошок высокоэнтропийного карбида TiVNbHfTaC₅. Установлено, что для получения высокоэнтропийного карбида необходима рентгеноаморфная структура исходной смеси металлов и углерода. Порошок преимущественно состоит из кристаллов и агломератов микроразмерной фракции по данным сканирующей электронной микроскопии, при этом химические элементы распределены равномерно, что также свидетельствует о получении однофазного твёрдого раствора. Плотность объемного керамического образца TiVNbHfTaC₅, полученного методом искрового плазменного спекания, равна 9.4 г/см³, а твёрдость – 2715.8 HV. Значения теплофизических характеристик образца TiVNbHfTaC₅ изменяются от 306.02 Дж/(кг·К), 7.68 Вт/(м·К), 0.027 см²/с при комнатной температуре до 406.87 Дж/(кг·К), 15.93 Вт/(м·К) и 0.042 см²/с при 805 °C для теплоёмкости, теплопроводности и температуропроводности соответственно.

Благодарность

Работа была выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-79-10030).

5. Литература

- [1] B. Cantor, I.T.H. Chang, P. Knight, and A.J.B. Vincent, Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys, *Materials Science and Engineering: A*, vol. **375–377**, 2004, doi: 10.1016/j.msea.2003.10.257
- [2] H. Shu, W. Zhong, H. Zhao, F. Hong, and B. Yue, Mechanical properties and high-pressure behavior of high entropy carbide (Mo, Nb, Ta, V, W)C, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. **121**, 106651, 2024, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2024.106651
- [3] T. Gu, Z. Jing, F. Miao, W. Wu, Yu. Zhao, H. Hou, and X. Liang, High-entropy borides with frame structure: Efficient electrocatalysts for oxygen evolution reaction, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. **56**, 2024, doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.12.082
- [4] J. Gild, J. Braun, K. Kaufmann, E. Marin., T. Harrington, P. Hopkins, K. Vecchio, J. Luo. A high-entropy silicide: (Mo_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}Ti_{0.2}W_{0.2})Si₂, *Journal of Materiomics*, vol. **5**, 3, 2019, doi: 10.1016/j.jmat.2019.03.002
- [5] H. Chen, H. Xiang, F. Dai, J. Liu, Y. Lei, J. Zhang, and Y. Zhou, High porosity and low thermal conductivity high entropy (Zr_{0.2}Hf_{0.2}Ti_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})C, *Journal of Materials Science & Technology*, vol. **35**, 8, 2019, doi: 10.1016/j.jmst.2019.04.006

- [6] V. Braic, A. Vladescu, M. Balanceanu, C.R. Luculescu, and M. Braic, Nanostructured multi-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C hard coatings, *Surface and Coatings Technology*, vol. **211**, 2012, doi: 10.1016/j.surfcoat.2011.09.033
- [7] L. Feng, W.G. Fahrenholtz, G.E. Hilmas, Y. Zhou, Synthesis of single-phase high-entropy carbide powders, *Scripta Materialia*, vol. **162**, 2019, doi: 10.1016/j.scriptamat.2018.10.049
- [8] A.Y. Pak, P.S. Grinchuk, A.A. Gumovskaya, Yu.Z. Vassilyeva, Synthesis of transition metal carbides and high-entropy carbide TiZrNbHfTaC₅ in self-shielding DC arc discharge plasma, *Ceramics International*, vol. **48**, 3, 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.10.165
- [9] A.Y. Pak, G.Y. Mamontov, J.S. Bolatova, A.A. Gumovskaya, P.V. Povalyaev, V.E. Gubin P.S. Grinchuk, *Device for producing silicon carbide powder* [online], 2023; <https://patenton.ru/patent/RU2791977C1>