

Ван Дакунь (Китай), Дедова Елена Сергеевна (Россия)

Томский политехнический университет, г. Томск

Научный руководитель: Буякова Татьяна Петровна, д. т. н., профессор

## **ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ КАРБИДНОЙ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ КЕРАМИКИ В ПРОЦЕССЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОНСОЛИДАЦИИ**

### **Введение**

Многокомпонентные твердые растворы, стабилизированные энтропией, вызывают особый научный интерес со стороны исследователей. Формирование однофазных керамических твердых растворов замещения из эквимольных порошковых смесей возможно при выигрыше конфигурационной энтропии смешения, которая способствует уменьшению свободной энергии Гиббса [1]. В этом случае наблюдается значительное искажение кристаллической решетки и замедленные диффузионные процессы, что сопровождается выгодным изменением физико-механических свойств. Данный класс материалов обладает уникальными свойствами, в том числе высокой прочностью, термической стабильностью, высокой коррозионной стойкостью и износостойкостью, и т.д. [1-3]. На сегодняшний день многие исследования сосредоточены на получении и исследовании свойств энтропийно-стабилизированных керамик [4-7]. Однако остаются открытыми вопросы, касающиеся структурно-фазовых превращений, протекающих при формировании керамик, стабилизированных энтропией. Целью настоящей работы является исследование структурно-фазовых превращений энтропийных керамических твердых растворов в процессе высокотемпературной консолидации эквимольной порошковой смеси.

### **Материалы и эксперименты**

В настоящей работе объектом исследований выступала керамика HfC-ZrC-TiC, полученная из порошков TiC, ZrC, HfC в эквимольном соотношении. Активация порошковой смеси производилась в планетарной мельнице в среде аргона. Образцы керамик были получены методом спекания под давлением в интервале температуры 1400°C - 1900°C с шагом 100°C при давлении 30 МПа в течение 30 минут в атмосфере аргона. Плотность керамических материалов определялась методом гидростатического взвешивания. Пористость керамических материалов была определена методом случайных секущих по изображениям полированной поверхности керамик. Фазовый состав керамических материалов анализировался с помощью дифрактометра с  $\text{CuK}\alpha$  излучением.

## Результаты и обсуждение

Повышение температуры спекания от 1400°C до 1900°C привело к уплотнению и снижению пористости керамических материалов HfC-ZrC-TiC, рисунок 1. Видно, что плотность керамических образцов повышалась от  $7.0 \pm 0.21$  г/см<sup>3</sup> до  $8.1 \pm 0.23$  г/см<sup>3</sup> по мере увеличения температуры консолидации с 1400 °C до 1900 °C. При этом наблюдалось уменьшение пористости с  $23 \pm 4\%$  до  $9 \pm 2\%$ .

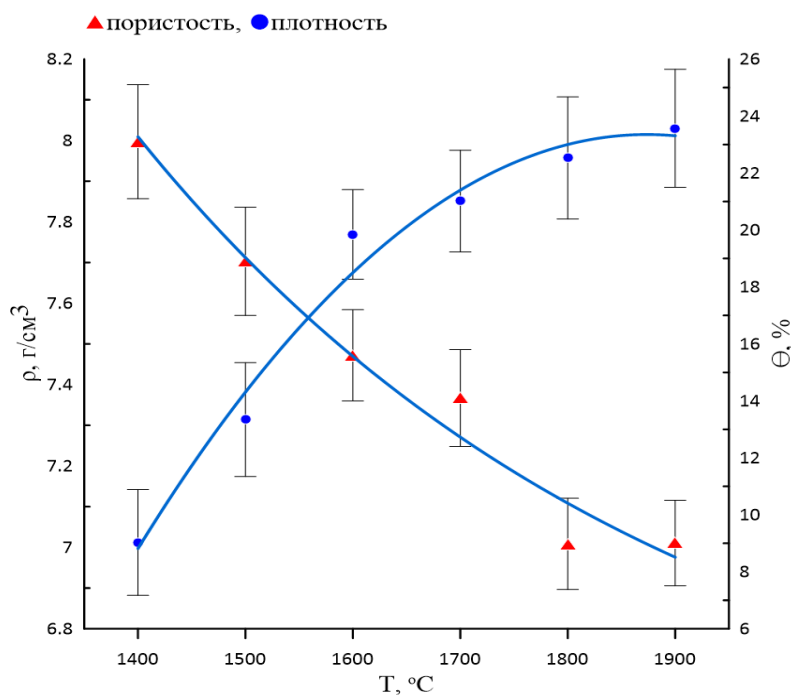


Рисунок 1 Зависимость плотности и пористости керамических образцов от температуры спекания

На рисунке 2 приведены рентгенограммы керамик HfC-ZrC-TiC, полученных при разных температурах спекания. Видно, что на рентгенограмме керамики HfC-ZrC-TiC, полученной при температуре 1400°C, регистрировались рефлексы, принадлежащие TiC и ZrC. Кроме этого, фиксировались максимумы, соответствующие двухкомпонентному твердому раствору (Hf,Zr)C. Увеличение температуры спекания до 1600°C привело к исчезновению рефлексов исходных карбидов. При этом регистрировались рентгеновские рефлексы твердых растворов (Ti,Zr)C и (Hf,Zr,Ti)C. На рентгенограмме керамики, полученной при 1700°C, фиксировался основной набор пиков, принадлежащих ГЦК структуре (Hf,Zr,Ti)C. Дальнейшее повышение температуры спекания до 1900°C не привело к изменению фазового состава, но наблюдалось увеличение симметрии рентгеновских максимумов (Hf,Zr,Ti)C и уменьшение их интегральной ширины.

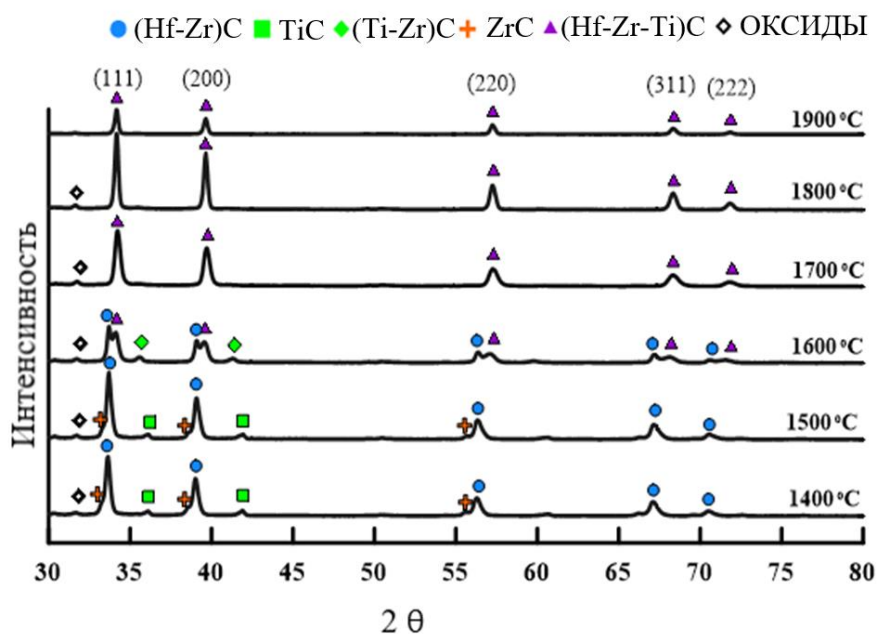


Рисунок 2. Рентгенограммы керамических материалов HfC-ZrC-TiC, полученных при различных температурах спекания

Размер ячейки твердого раствора замещения (Hf,Zr)C при увеличении температуры спекания керамик от 1400°C до 1600°C сохранялся равным  $a = 4.640 \pm 0.001 \text{ \AA}$ . Согласно [8] размер ячейки (Hf,Zr)C в полученных керамиках соответствует твердому раствору на основе карбида гафния состава  $(\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5})\text{C}$ . Несмотря на сохранение бинарного карбида ZrC в структуре керамик, увеличение температуры спекания не привело к увеличению содержания катионов  $\text{Zr}^{4+}$  в твердом растворе (Hf,Zr)C, что свидетельствует о его полном формировании в процессе спекания при температуре 1400°C. Образование твердого раствора замещения (Hf,Zr)C при довольно низкой температуре спекания для карбидов металлов ожидаемо. Низкое значение энергии образования твердого раствора HfC – ZrC предполагает идеальную смешиваемость карбида циркония и карбид гафния даже при комнатной температуре.

Параметр ячейки твердого раствора замещения (Ti,Zr)C составил  $4.373 \text{ \AA}$  при температуре 1600°C, что соответствует твердому раствору на основе карбида титана состава  $(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{C}$  [9].

Параметр элементарной ячейки твердого раствора (Hf,Zr,Ti)C в керамике после спекания при температуре 1900°C составил  $4.564 \text{ \AA}$ . В таблице 1 приведены характеристики керамики (Hf,Zr,Ti)C, стабилизированные энтропией, полученной при температуре 1900°C.

Таблица 1

*Характеристики керамики (Hf,Zr,Ti)C, стабилизированной энтропией, полученной при температуре 1900 оС*

Состав керамики	Фазовый состав	Параметр решетки, Å	Область когерентного рассеяния рентгеновских лучей, нм	Микродисторсия	Энтропия смешения, $\Delta S_{mix}$
HfC,ZrC,TiC	твёрдый раствор замещения (Hf,Zr,Ti)C	4.564	42	$1.8 \cdot 10^{-3}$	0.9

Согласно приведенным рентгеновским исследованием показано, что формирование трехкомпонентного твердого раствора (Hf,Zr,Ti)C происходит с образованием более простых твердых растворов. Многостадийность образования твердого раствора на основе карбидов металлов в эквимольном соотношении обусловлена диффузионной подвижностью переходных металлов, которые, в свою очередь, зависят от таких факторов, как атомный радиус, температура плавления, параметр решетки, энергия образования вакансии, коэффициент диффузии, энергия активации [3, 5]. Самодиффузия углерода в решетку твёрдого раствора и его концентрация не оказывает влияние на диффузионную подвижность переходных металлов [5].

Анализ фазового состава керамик, полученных из эквимольной смеси порошков ZrC-HfC -TiC показал, что гафний выступил в качестве матричного компонента твердого раствора (Hf,Zr,Ti)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.

### **Заключение**

В ходе выполнения работы был получен однофазный керамический твердый раствор (Hf,Zr,Ti)C методом спекания под давлением при разных температурах из порошковых смесей в эквимольном соотношении. Повышение температуры спекания привело к уплотнению и снижению пористости полученных керамик. Твердый раствор замещения (Hf,Zr,Ti)C с ГЦК решеткой по типу каменной соли образовался при 1700оС.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, номер проекта FWRW-2021-0009

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang, R. Z., & Reece, M. J. Review of high entropy ceramics: design, synthesis, structure and properties. // *Journal of Materials Chemistry* – 2019. – A.7., № 39. – С 22148-22162.
2. Wright, A. J., & Luo, J. A step forward from high-entropy ceramics to compositionally complex ceramics: a new perspective. // *Journal of Materials Science*. – 2020. – С. 1-16.
3. Oses C., Toher C., Curtarolo S. High-entropy ceramics // *Nature Reviews Materials*. – 2020. – С. 1-15.
4. J. Zhou, J. Zhang, F. Zhang, B. Niu, L. Lei, W. Wang, High-entropy carbide: A novel class of multicomponent ceramics. // *Ceramics International*. – 2018. – С. 22014-22018.
5. Rost, C. M., Sachet, E., Borman, T., Moballegh, A., Dickey, E. C., Hou, D., & Maria, J. P. Entropy-stabilized oxides. // *Nature communications*. – 2015. – Т.6., № 1. – С 1-8.
6. Chen, K., Pei, X., Tang, L., Cheng, H., Li, Z., Li, C., ... & An, L. A five-component entropy-stabilized fluorite oxide. // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2018. – Т 38., №11. – С 4161-4164.
7. Gild, J., Zhang, Y., Harrington, T., Jiang, S., Hu, T., Quinn, M. C., ... & Luo, J. High-entropy metal diborides: a new class of high-entropy materials and a new type of ultrahigh temperature ceramics. // *Scientific reports*. – 2016. – 6. – С 37946.
8. Bittermann, H.; Rogl, P. // *J. Phase Equilibria*. – 2002. –V. 23. –P. 218 – 235.
9. Li Y., Katsui H., Goto T. Microstructure evolution of (Ti, Zr) C solid solution at the initial stage of phase decomposition // *Materials Today: Proceedings*. – 2017. – Т. 4. – №. 11. – С. 11449-11452.