Т. 64, № 7 ФИЗИКА 2021

УДК 539.37; 539.42 DOI: 10.17223/00213411/64/7/18

Д. ВАН, Ю.А. МИРОВОЙ, А.Г. БУРЛАЧЕНКО, А.С. БУЯКОВ, Е.С. ДЕДОВА, С.П. БУЯКОВА

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ЭКВИМОЛЯРНОЙ СМЕСИ КАРБИДОВ ${\sf HfC-ZrC-TiC-NbC}^*$

Исследованы фазовая эволюция при спекании под давлением в температурном интервале от 1400 до 1900 °C эквимолярной порошковой смеси HfC–ZrC–TiC–NbC. Установлено, что монофазный твердый раствор замещения (Hf, Zr, Ti, Nb)C на основе карбида гафния образовался при температуре 1700 °C. Показано, что формирование керамического твердого раствора (Hf, Zr, Ti, Nb)C протекало многостадийно с образованием промежуточных двух- и трехкомпонентных керамических твердых растворов (Hf, Zr)C, (Nb, Zr)C, (Hf, Zr, Ti)C и их последующим растворением. Полученная керамика из многокомпонентного твердого раствора замещения (Hf, Zr, Ti, Nb)C обладает повышенными механическими свойствами по сравнению с аналогичными свойствами исходных карбидов: $E = (616\pm77)$ ГПа, $H = (36\pm8)$ ГПа, $K_{IC} = (3.4\pm0.5)$ МПа·м^{1/2}.

Ключевые слова: карбиды переходных металлов, твердый раствор, стабилизация энтропией, структурообразование, спекание под давлением.

Введение

Многокомпонентные твердые растворы с высокой конфигурационной энтропией привлекают пристальное внимание исследователей, в первую очередь, из-за возможности получения материалов с новым комплексом свойств. Преимущество в энтропии смешения способствует формированию одной кристаллической фазы, представляющей собой неупорядоченный твердый раствор замещения, в котором подавляется образование термодинамически конкурирующих промежуточных соединений [1–5]. Твердые растворы, стабилизированные энтропией, характеризуются внутренним атомным беспорядком металлических элементов в положении катиона, что приводит к формированию сложной кристаллической структуры со значительными искажениями решетки [6]. Они и термодинамическая стабильность энтропийных растворов обеспечивают высокие физические и механические свойства этих материалов при комнатной и повышенных температурах.

Концепция энтропийной стабилизации многокомпонентных твердых растворов успешно применяется при исследовании керамических материалов (HEC – High Entropy Ceramics) [7]. При этом стабилизация энтропией обеспечивает керамическим твердым растворам высокие механические свойства, повышенную термодинамическую стабильность даже при температурах выше 2000 °С и высоком давлении, а также устойчивость в химически активных средах [8–15].

Известно, что высокоэнтропийные керамики состоят из пяти или более основных элементов в эквимолярных соотношениях или, по крайней мере, с содержанием от 5 до 35 ат. %, что приводит к конфигурационной молярной энтропии $S_{\text{conf}} \ge 1.61R$ (R – универсальная газовая постоянная) [1, 3, 5, 7]. При меньшем числе компонентов в твердых растворах величина S_{conf} имеет меньшие значения. В классификации по величине энтропии, предложенной в [16], многокомпонентные твердые растворы авторы делят на низкоэнтропийные ($\Delta S_{\rm conf} < 0.69R$), среднеэнтропийные $(0.69R \le \Delta S_{\text{conf}} < 1.61R)$ и высокоэнтропийные $(\Delta S_{\text{conf}} \ge 1.61R)$. Авторы [17, 18] расширили класс HECs до композиционно-сложных керамик (также известный как «multi-principal cation ceramics»), включающий в себя, наряду с высокоэнтропийными материалами, среднеэнтропийные и/или неэквимолярные композиции. В этом случае монофазный керамический твердый раствор формируется при содержании не менее трех основных катионов с $\Delta S_{\rm conf} > 1.0R$. Сообщается, что такие композиции не только обладают высокими механическими свойствами, но и в некоторых случаях превосходят высокоэнтропийные аналоги. Так, неэквимолярные оксиды со структурой флюорита со средней энтропией показали более низкую теплопроводность (k) и высокий модуль упругости (E), что обеспечивает достижение более высокого соотношения E/k по сравнению с высокоэнтропийными аналогами [17].

^{*} Работа выполнена в рамках госзадания ИФПМ СО РАН, номер проекта FWRW-2021-0009. Микроскопические исследования проведены на приборе LEO EVO 50 («Zeiss», Германия) в ЦКП «НАНОТЕХ» ИФПМ СО РАН (ЦКП ТНЦ СО РАН).

Уважаемые читатели!

Доступ к полнотекстовой версии журнала «Известия высших учебных заведений. Физика» осуществляется на платформе Научной электронной библиотеки eLIBRARY.RU на платной основе:

https://elibrary.ru/contents.asp?titleid=7725