



УДК 621.762

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2026-1-34-44>

Научная статья
Research article



Влияние стехиометрии на усадку и рост зерен в бинарных и высокоэнтропийных карбидах при искровом плазменном спекании

С. С. Володько, Д. О. Московских [✉], С. Н. Юдин, К. В. Кусков

Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»
Россия, 119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4, стр. 1

✉ mos@misis.ru

Аннотация. Ультрамелкозернистые (УМЗ) керамические материалы проявляют повышенную надежность в сравнении с крупнокристаллической керамикой за счет наличия большего количества межзеренных границ. Это позволяет увеличивать путь трещины при межкристаллитном разрушении, что особенно полезно для композитных материалов, где такое разрушение, как правило, доминирует. Получение УМЗ-структуры требует понимания особенностей спекания и роста зерен в керамических материалах. В настоящей работе субмикронные стехиометрические ($C/Me = 1$) и нестехиометрические ($C/Me = 0,8$) однофазные порошки ($d = 150\div 350$ нм) бинарных и высокоэнтропийных карбидов (ВЭК) получали методом кальций-карбон-термического синтеза. Керамические порошки подвергали искровому плазменному спеканию (ИПС), варьируя температуру в диапазоне 1350–1950 °С и время процесса в интервале 0–20 мин. Исследовалось влияние температуры ИПС и стехиометрии порошков на рост зерна, усадку при спекании, а также на энергию активации спекания и собирательной рекристаллизации. Проведено сравнение ВЭК и карбида тантала. Показано, что стехиометрия карбидов оказывает влияние на процессы спекания. Снижение стехиометрии, т.е. повышение концентрации углеродных вакансий, уменьшает величину энергии активации спекания и собирательной рекристаллизации, а также увеличивает скорость усадки. Показано, что момент начала роста зерна не зависит от стехиометрии и начинается при плотности $\sim 0,9\div 0,95$, при этом в плотной керамике ($>0,95$) рост зерна происходит наиболее интенсивно в стехиометрических карбидах, что наблюдается в ВЭК и TaC.

Ключевые слова: керамика, спекание, энергия активации, планетарная мельница, синтез, кальций

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение № 075-15-2025-671).

Для цитирования: Володько С.С., Московских Д.О., Юдин С.Н., Кусков К.В. Влияние стехиометрии на усадку и рост зерен в бинарных и высокоэнтропийных карбидах при искровом плазменном спекании. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2026;20(1):34–44. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2026-1-34-44>

Effect of stoichiometry on sintering shrinkage and grain growth in binary and high-entropy carbides during spark plasma sintering

S. S. Volodko, D. O. Moskovskikh [✉], S. N. Yudin, K. V. Kuskov

National University of Science and Technology “MISIS”
1 Bld, 4 Leninskiy Prosp, Moscow 119049, Russia

✉ mos@misis.ru

Abstract. Ultrafine-grained (UFG) ceramic materials exhibit improved reliability compared with coarse-grained ceramics due to the higher density of grain boundaries. This increases the crack propagation path during intergranular fracture, which is particularly beneficial for composite materials where intergranular fracture typically dominates. The formation of a UFG structure requires

a detailed understanding of the sintering behavior and grain growth mechanisms in ceramic materials. In this study, submicron single-phase powders (150–350 nm) of binary and high-entropy carbides (HECs) of stoichiometric ($C/Me = 1$) and non-stoichiometric ($C/Me = 0.8$) compositions were obtained by the calcium-carbothermic synthesis. The powders were consolidated by spark plasma sintering (SPS) at temperatures of 1350–1950 °C with holding times of 0–20 min. The effect of SPS temperature and powder stoichiometry on grain growth, sintering shrinkage, and the activation energy of sintering and grain coarsening was investigated. The behavior of high-entropy carbides was compared with that of tantalum carbide. The results show that carbide stoichiometry significantly affects sintering behavior. A decrease in stoichiometry, corresponding to an increased concentration of carbon vacancies, reduces the activation energy of sintering and grain coarsening and increases the shrinkage rate. The onset of grain growth was found to be independent of stoichiometry and occurs at a relative density of $\sim 0.90\text{--}0.95$. In highly dense ceramics (>0.95), grain growth proceeds most intensively in stoichiometric carbides, which is observed both in HECs and in TaC.

Keywords: ceramics, spark plasma sintering, activation energy, planetary milling, carbothermic synthesis, calcium

Acknowledgements: The study was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Agreement No. 075-15-2025-671).

For citation: Volodko S.S., Moskovskikh D.O., Yudin S.N., Kuskov K.V. Effect of stoichiometry on sintering shrinkage and grain growth in binary and high-entropy carbides during spark plasma sintering. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2026;20(1):34–44. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2026-1-34-44>

Введение

Высокоэнтропийные карбиды (ВЭК) представляют собой соединение 5 и более металлов с углеродом, обладающее гранцентрированной кубической решеткой (ГЦК). Атомы металлов находятся в катионной подрешетке, а углерод располагается в анионной подрешетке. ВЭК обладают схожими свойствами с карбидами переходных металлов, такими как HfC , TaC , TiC и др. ГЦК-решетка ВЭК имеет значимо большую микродеформацию относительно бинарных карбидов за счет атомов с различным ионным радиусом, что обеспечивает высокие твердость, жаропрочность, радиационную стойкость и низкую теплопроводность, а комплексный состав обеспечивает высокую жаростойкость [1–4]. За счет этого все перечисленные свойства ВЭК превосходят показатели карбидов металлов, из которых они состоят.

Свойства поликристаллических керамических материалов, в частности карбидов, являются структурно чувствительными. Множество физических и механических характеристик зависят от размера зерна. Например, теплопроводность дополнительно снижается при увеличении протяженности большеугловых и малоугловых границ зерен [5; 6]. Радиационная стойкость возрастает, так как границы зерен являются стоком для дефектов, индуцированных при облучении [7; 8]. Трещиностойкость и, соответственно, надежность керамики возрастают при уменьшении размера зерна, так как увеличивается путь трещины при межкристаллитном разрушении, что часто наблюдается в неоднородных материалах, например композитах [9]. Следовательно, ультрамелкозернистая зеренная (УМЗ) структура с зерном менее 1 мкм должна обеспечивать повышенные свойства поликристаллической керамики относительно крупнокристаллических аналогов.

Получение УМЗ-структуры в керамических материалах возможно путем спекания нано- или субмикронных порошков. Для этого подходящим является метод искрового плазменного спекания (ИПС), в котором удастся реализовать комбинацию из высокой скорости нагрева (до нескольких сотен градусов в минуту) и внешнего давления. При этом основной задачей является достижение плотного состояния при минимизации роста зерен. Это возможно путем подбора технологических параметров спекания, а также используя различные способы снижения температуры спекания. Известен метод двухступенчатого ИПС [9–14]. По этой технологии были получены компактные ВЭК с размером зерна 0,5–1,0 мкм.

Одним из подходов снижения температуры спекания можно также рассматривать изменение стехиометрии (C/Me) в ВЭК, тем самым повысив концентрацию углеродных вакансий. Это может привести к увеличению коэффициентов диффузии компонентов системы и, соответственно, снижению энергии активации спекания. С другой стороны, это может вызвать интенсивный рост зерен. Данные аспекты не освещены в литературе и требуют систематических экспериментальных исследований.

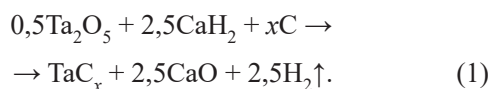
Ранее было показано [15], что кальций-карбо-термическим методом можно получить нано- и субмикронные порошки ВЭК, однако особенности их спекания не были изучены, как и влияние стехиометрии [15]. В связи с этим цель настоящей работы заключалась в том, чтобы исследовать влияние стехиометрии ВЭК на усадку порошков при спекании, энергию активации спекания и укрупнение зерна.

Материалы и методики

Для синтеза порошков использовали метод кальций-карботермического синтеза. Данный процесс можно представить простыми окислительно-вос-

становительными реакциями. В качестве исходного сырья для синтеза бинарных и высокоэнтропийных карбидов выбраны промышленные порошки TiO_2 (чистота 98 %, средний размер частиц $d \sim 10$ мкм), ZrO_2 (>99,5 %, $d \sim 10$ мкм), HfO_2 ($\geq 99,3$ %, $d \sim 10$ мкм), Nb_2O_5 (>99,5 %, $d \sim 10$ мкм), Ta_2O_5 (>99,9 %, $d \sim 10$ мкм), а также технический углерод (удельная поверхность 50–57 м²/г) и гидрид кальция (чистота ≥ 93 %). Для синтеза бинарных карбидов оксиды смешивали в валковой мельнице с гидридом кальция и сажей. Затем полученные смеси нагревали до температуры 1200–1300 °С и выдерживали не менее 4 ч в шахтной электропечи в атмосфере аргона. Масса получаемых порошков составляла не менее 50 г. Соединение CaO, являющееся побочным продуктом окислительно-восстановительных реакций, удаляли путем обработки соляной кислотой и водой. Для исследований спекания были синтезированы стехиометрические и нестехиометрические порошки ВЭК и TaC.

Синтез карбида тантала можно представить в виде следующей реакции:



Для получения нестехиометрического TaC стехиометрический коэффициент x перед углеродом в уравнении (1) меняли с 1 на 0,8.

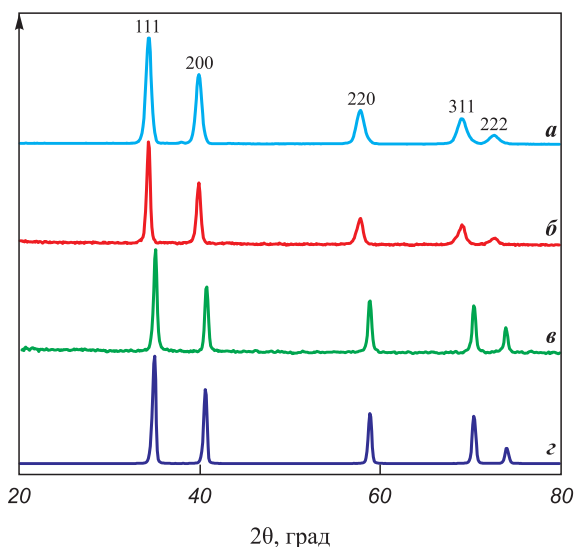


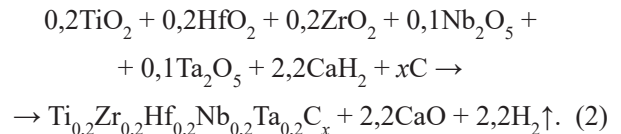
Рис. 1. Дифрактограммы исследуемых порошков

- a – $(\text{Ti,Zr,Nb,Hf,Ta})\text{C}_{0,8}$ ($a = 0,4508$ нм);
- b – $(\text{Ti,Zr,Nb,Hf,Ta})\text{C}$ ($a = 0,4517$ нм);
- c – $\text{TaC}_{0,8}$ ($a = 0,4436$ нм); z – TaC ($a = 0,4449$ нм)

Fig. 1. XRD patterns of the synthesized powders

- a – $(\text{Ti,Zr,Nb,Hf,Ta})\text{C}_{0,8}$ ($a = 0,4508$ нм);
- b – $(\text{Ti,Zr,Nb,Hf,Ta})\text{C}$ ($a = 0,4517$ нм);
- c – $\text{TaC}_{0,8}$ ($a = 0,4436$ нм); z – TaC ($a = 0,4449$ нм)

Для синтеза высокоэнтропийного карбида $\text{Ti}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Hf}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Ta}_{0,2}\text{C}$ оксиды брали в эквимольном соотношении в пересчете на металл и измельчали в планетарной мельнице Активатор 2S (Россия) с сажей, затем смешивали с гидридом кальция в двухвалковом смесителе и проводили термообработку при температуре 1200–1300 °С длительностью не менее 4 ч. Синтез ВЭК можно представить в виде реакции



Чтобы получить нестехиометрический высокоэнтропийный карбид стехиометрический коэффициент x перед углеродом в уравнении (2) также был изменен с 1 на 0,8.

Все синтезированные порошки имели однофазную структуру – 100 %-ную гранцентрированную кубическую (ГЦК) решетку. Их дифрактограммы показаны на рис. 1.

На рис. 2 представлены изображения частиц порошков высокоэнтропийного карбида и карбида тантала, а также гистограммы их распределения по размерам. Все порошки имеют средний размер частиц $d_{50} = 0,15 \div 0,35$ мкм.

Искровое плазменное спекание проводили при давлении 50 МПа и скорости нагрева 100 °С/мин, варьируя температуру в диапазоне 1350–1950 °С и время процесса в интервале 0–20 мин. Плотность образцов после спекания оценивали методом Архимеда. Размер зерен определяли путем измерения длин хорд (метод пересечений) по изображениям изломов. Размер выборки составлял 250 измерений. При этом использовали программу ImageJ. За величину зерна принимали среднее геометрическое, так как распределения размеров зерен (длин хорд) подчиняются логнормальному закону. При ИПС давление на образец прикладывали за 2 мин до выхода на выдержку, и оно плавно выходило на значение 50 МПа к началу выдержки. Навеску порошка выбирали, исходя из рентгенографической или пикнометрической плотности, чтобы спеченный образец имел высоту около 3–4 мм. Типичный вид спеченных образцов карбидов представлен на рис. 3.

Результаты и их обсуждение

Влияние стехиометрии на рост зерен

Синтезированные карбиды TaC, $\text{TaC}_{0,8}$, $(\text{Ti,Zr,Nb,Hf,Ta})\text{C}$ (ВЭК) и $(\text{Ti,Zr,Nb,Hf,Ta})\text{C}_{0,8}$ (ВЭК_{0,8}) спекали на установке ИПС в идентичных условиях, варьируя температуру спекания при времени выдержки 5 мин. Изломы карбидов исследовали на

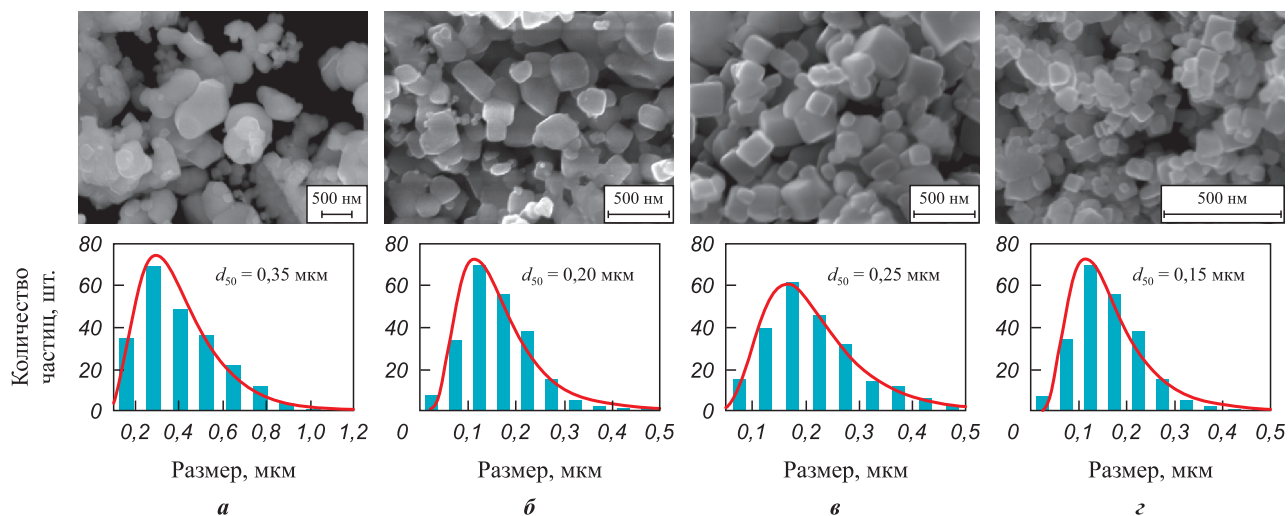


Рис. 2. Морфология исследуемых порошков
a – (Ti,Zr,Nb,Hf,Ta) $C_{0,8}$; *б* – (Ti,Zr,Nb,Hf,Ta)C; *в* – TaC $_{0,8}$; *г* – TaC
Fig. 2. Morphology of the synthesized powders
a – (Ti,Zr,Nb,Hf,Ta) $C_{0,8}$; *б* – (Ti,Zr,Nb,Hf,Ta)C; *в* – TaC $_{0,8}$; *г* – TaC

сканирующем электронном микроскопе и определяли средний условный размер зерен. Результаты представлены на рис. 4. Границы зерен хорошо различимы на всех изображениях.

Для всех карбидов не наблюдалось ярко выраженной структуры вторичной рекристаллизации и аномального роста зерен после спекания при $t = 1500\text{ }^\circ\text{C}$. Распределение зерен (частиц) по размерам подчиняется логнормальному закону для всех образцов после спекания (рис. 5). По мере увеличения температуры ИПС ($>1500\text{ }^\circ\text{C}$) их центры для всех карбидов смещаются в область больших размеров, а сами распределения становятся более пологими и их полуширина увеличивается, что является следствием собирательной рекристаллизации. То есть в процессе рекристаллизации зеренная структура становится менее однородной. Качественных отличий в этих процессах

между ВЭК и монокарбидом тантала не замечено для всех температур спекания.

Рис. 6, *a* показывает влияние температуры искрового плазменного спекания на размер зерна карбидов TaC, TaC $_{0,8}$, ВЭК и ВЭК $_{0,8}$, за который принимали среднее геометрическое значение в соответствии с тем, что распределение имеет логнормальный вид. Можно заметить, что размер зерна в стехиометрических ВЭК и TaC начинает стремительно расти начиная с температуры $1800\text{ }^\circ\text{C}$. Для нестехиометрических карбидов температура ИПС не так интенсивно влияет на увеличение размера зерна. Об этом говорит величина тангенса угла наклона (tga) в зависимости нормированного размера зерна карбидов (d_i/d_{max}) от температуры спекания, перестроенной в полулогарифмических координатах (рис. 6, *в*), которая увеличивается в ряду ВЭК $_{0,8}$ > TaC $_{0,8}$ > TaC > ВЭК.

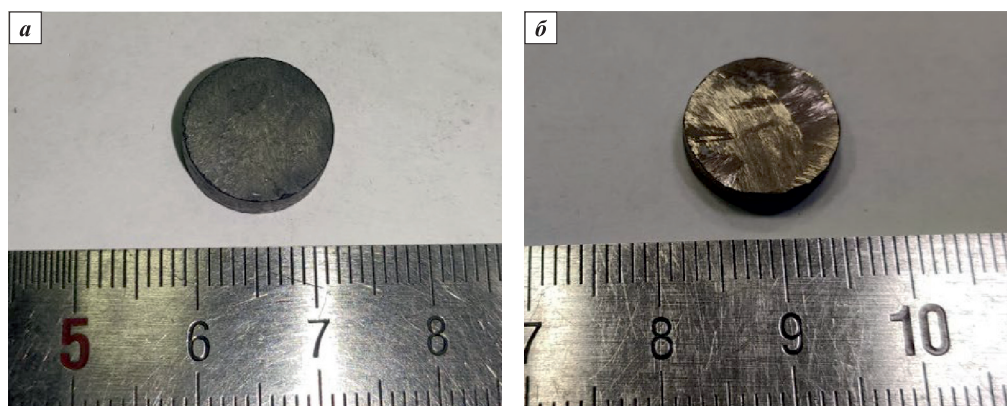


Рис. 3. Типичный вид образцов ВЭК (*a*) и TaC (*б*) после ИПС
Fig. 3. Typical appearance of (*a*) HEC and (*б*) TaC samples after SPS

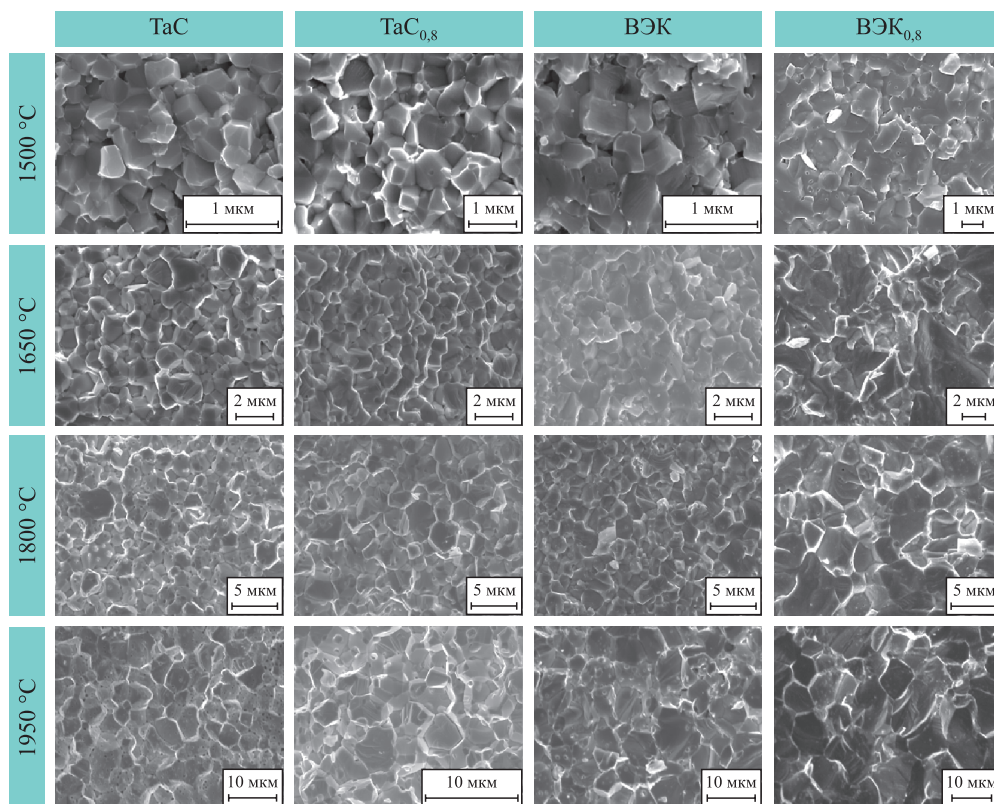


Рис. 4. Изображения изломов карбидов, полученных методом ИПС при различных температурах с выдержкой 5 мин

Fig. 4. Fracture surfaces of carbides sintered by SPS at different temperatures with a holding time of 5 min

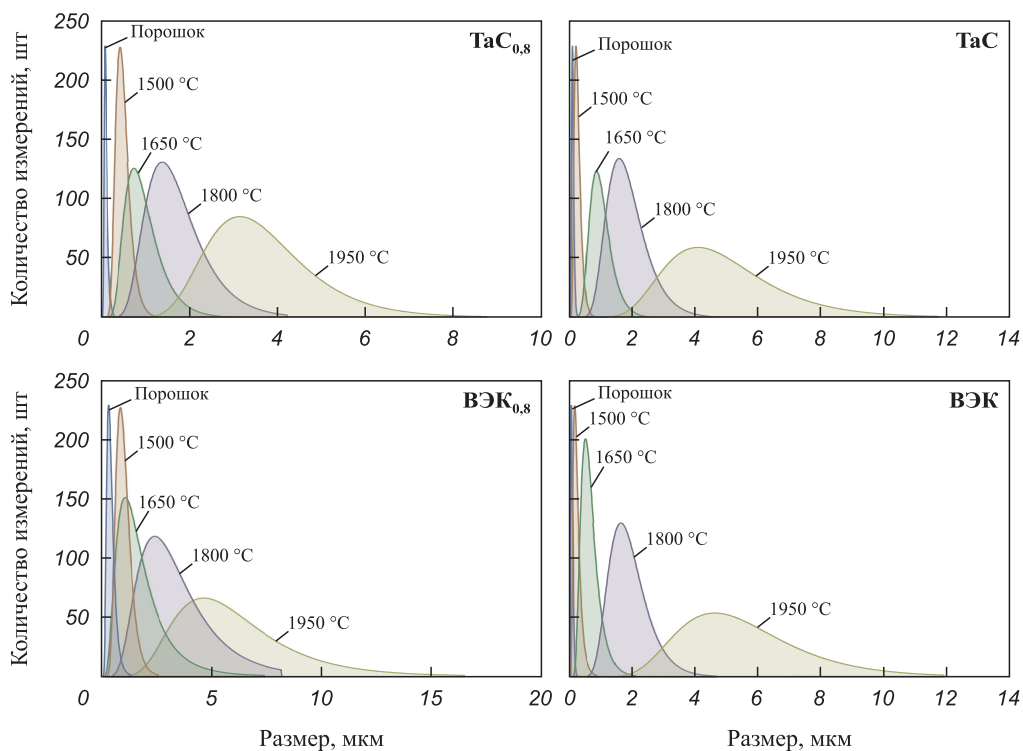


Рис. 5. Гистограммы распределения порошков и зерен по размерам для образцов карбидов, полученных методом ИПС при различных температурах с выдержкой 5 мин

Fig. 5. Particle and grain size distribution histograms for carbides sintered by SPS at different temperatures with a holding time of 5 min

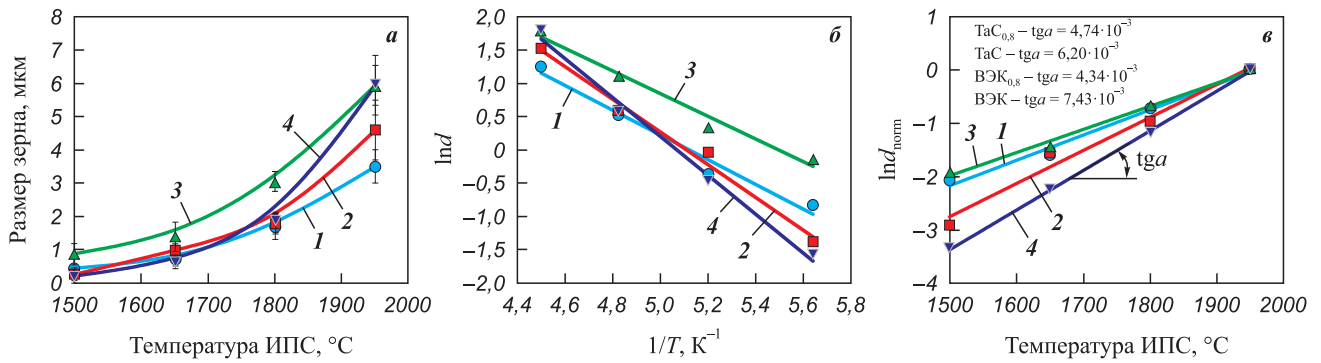


Рис. 6. Результаты металлографического количественного анализа спеченной керамики

a – зависимость среднего условного размера зерна от температуры спекания;
b – данные, перестроенные в координатах Аррениуса;
в – логарифмическая зависимость нормированного размера зерна от температуры спекания
 1 – TaC_{0,8}; 2 – TaC; 3 – ВЭК_{0,8}; 4 – ВЭК

Fig. 6. Quantitative metallographic analysis of sintered ceramics

a – average grain size vs. sintering temperature; *b* – Arrhenius plot;
в – logarithmic dependence of normalized grain size on sintering temperature
 1 – TaC_{0,8}; 2 – TaC; 3 – ВЭК_{0,8}; 4 – ВЭК

Следовательно, существуют какие-то термоактивационные процессы, ответственные за укрупнение зеренной структуры, развитие которых наиболее активно протекает именно в стехиометрическом ВЭК. Возможно, это связано с более низкими температурами плавления и рекристаллизации ВЭК относительно ВЭК_{0,8}. Также это может быть обусловлено диффузией наиболее легкоплавкого компонента (Ti, Zr) в системе. Однако ответить на этот вопрос сложно на данном этапе развития работы. Из рис. 6 также следует, что нестехиометрические порошки карбидов демонстрируют меньшую скорость роста зерна при температурах спекания >1800 °C.

Анализируя зависимости размера зерна от температуры спекания (см. рис. 6, б) в координатах Аррениуса, получены следующие зависимости с $R^2 = 0,98 \div 0,99$:

$$\ln d_{\text{TaC}_{0,8}} = \ln d(9,48 \pm 1,1) - \frac{(1,85 \pm 0,22) \cdot 10^4}{T}, \quad (3)$$

$$\ln d_{\text{TaC}} = \ln d(12,5 \pm 1,0) - \frac{(2,45 \pm 0,20) \cdot 10^4}{T}, \quad (4)$$

$$\ln d_{\text{ВЭК}_{0,8}} = \ln d(9,3 \pm 0,8) - \frac{(1,70 \pm 0,17) \cdot 10^4}{T}, \quad (5)$$

$$\ln d_{\text{ВЭК}} = \ln d(14,7 \pm 0,8) - \frac{(2,91 \pm 0,18) \cdot 10^4}{T}, \quad (6)$$

где T – температура ИПС, К.

Тангенс угла наклона спрямленных в координатах Аррениуса функций $d = f(T)$ (рис. 6, б) позволяет оценить величину кажущейся энергии активации (Q) роста карбидного зерна, которую можно считать энергией активации процесса собирательной рекри-

сталлизации, и она составляет 150 ± 20 , 200 ± 20 , 140 ± 20 и 240 ± 20 кДж/моль для TaC_{0,8}, TaC, ВЭК_{0,8} и ВЭК соответственно. Смещение состава в сторону стехиометрии приводит к увеличению значений Q для всех образцов, что объясняется уменьшением количества углеродных вакансий, снижающих коэффициенты диффузии. Наиболее вероятно, исходя из величины энергии активации, рост зерна контролируется диффузией по границам зерен для TaC_{0,8} и TaC [16; 17]. Можно предположить, что для ВЭК имеет место тот же механизм, что и для TaC.

Энергии активации собирательной рекристаллизации значимо отличаются у стехиометрических и нестехиометрических карбидов, однако между бинарным и высокоэнтропийным карбидами эти отличия лежат в пределах ошибки. Следовательно, на основе данного эксперимента не удастся сделать заключение о замедленной диффузии в ВЭК.

На рис. 7 показано влияние плотности компактных ВЭК и ВЭК_{0,8} на размер их зерна. Видно, что пористость является эффективным блоком процессу укрупнения зеренной структуры. В интервале ее значений 40–10 % зерно многокомпонентных карбидов фактически не растет. В момент достижения высокоплотного состояния (относительная плотность >0,9) наблюдается резкое увеличение среднего размера зерна.

Влияние стехиометрии ВЭК на уплотнение при ИПС

На рис. 8 и 9 представлены изображения изломов ВЭК и ВЭК_{0,8}, спеченных при температуре $1350 \div 1500$ °C и времени $5 \div 20$ мин. Из их данных

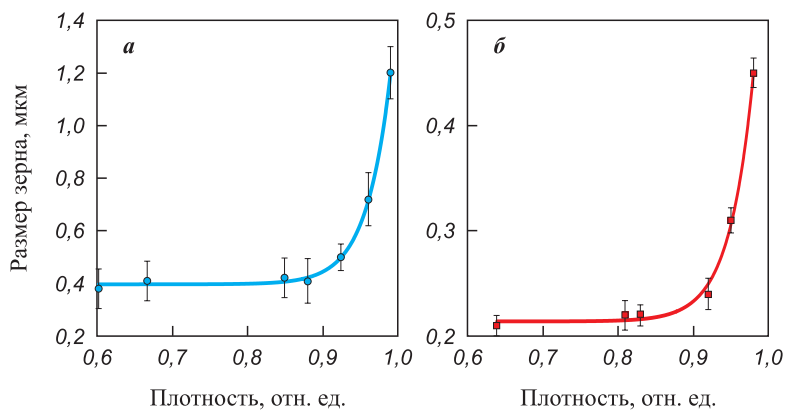


Рис. 7. Зависимость размера зерна от плотности образцов ВЭК_{0,8} (а) и ВЭК (б), спеченных при температуре 1350–1500 °С и времени выдержки 0–20 мин

Fig. 7. Dependence of grain size on density for HEC_{0,8} (a) and HEC (b) samples sintered at 1350–1500 °C with a holding time of 0–20 min

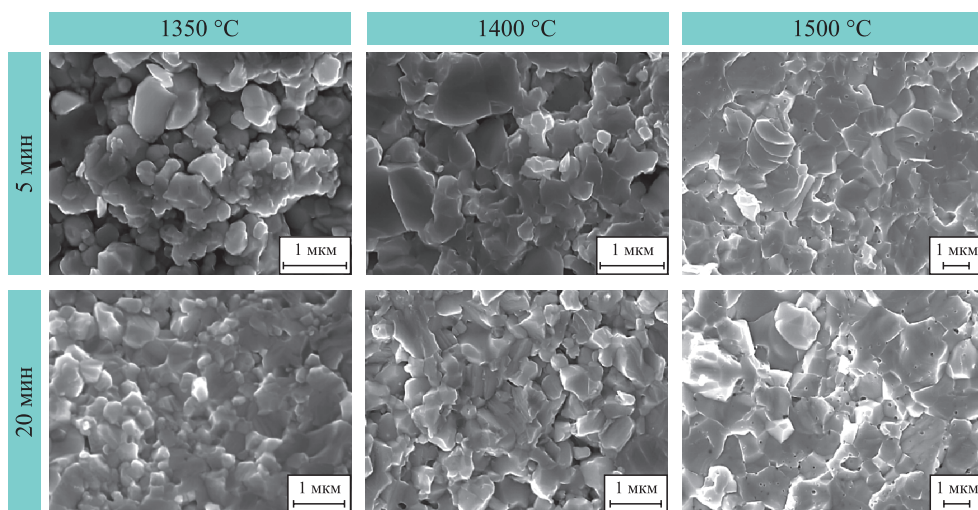


Рис. 8. Изломы образцов карбида ВЭК_{0,8} после ИПС

Fig. 8. Fracture surfaces of HEC_{0,8} samples after SPS

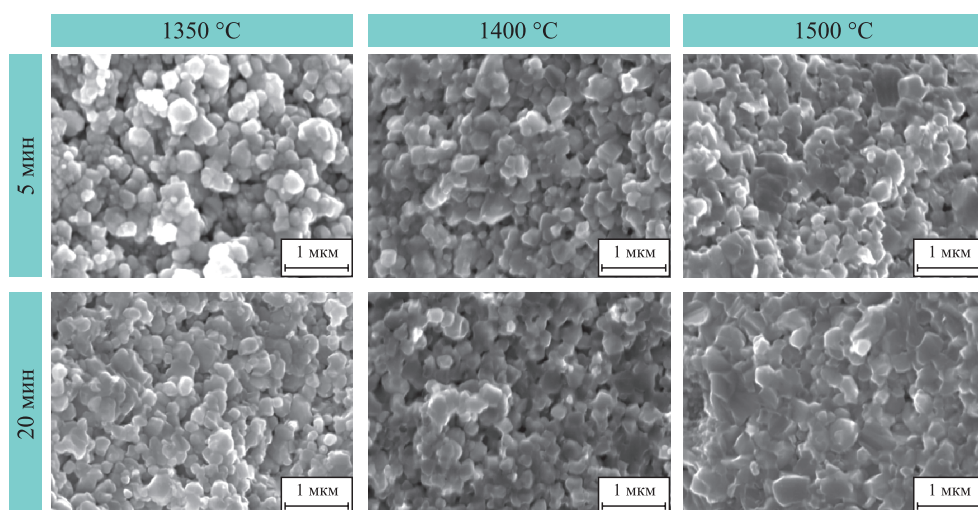


Рис. 9. Изломы образцов карбида ВЭК после ИПС

Fig. 9. Fracture surfaces of HEC samples after SPS

видно, что структура ВЭК_{0,8} менее пористая в сравнении с ВЭК. Уже при $t = 1500\text{ }^\circ\text{C}$ и $\tau = 5$ мин формируются полиэдрические зерна и после 20 мин выдержки их размер практически не изменяется, как и пористость. В структуре образца ВЭК, спеченного в тех же условиях, полиэдрические зерна отсутствуют, и структура остается более неравновесной, однако после 20 мин выдержки они начинают формироваться. Как следствие, плотность ВЭК ниже, чем ВЭК_{0,8}, при аналогичных условиях спекания, что видно на зависимостях плотности от времени спекания (рис. 10, а и 11, а). Эти данные наглядно

показывают влияние стехиометрии. Например, при температуре ИПС $1350\text{ }^\circ\text{C}$ и выдержке 20 мин разница в относительной плотности между ВЭК_{0,8} и ВЭК около 0,1, т.е. 10 %, что также прослеживается в структуре изломов.

На рис. 10, б и 11, б показана зависимость первых производных плотности по времени спекания от относительной плотности, т.е. как меняется скорость усадки с увеличением плотности спекаемого тела. Например, зависимость dp/dt от относительной плотности при $1350\text{ }^\circ\text{C}$ для ВЭК (рис. 11, б) стремительно убывает с увеличением плотности,

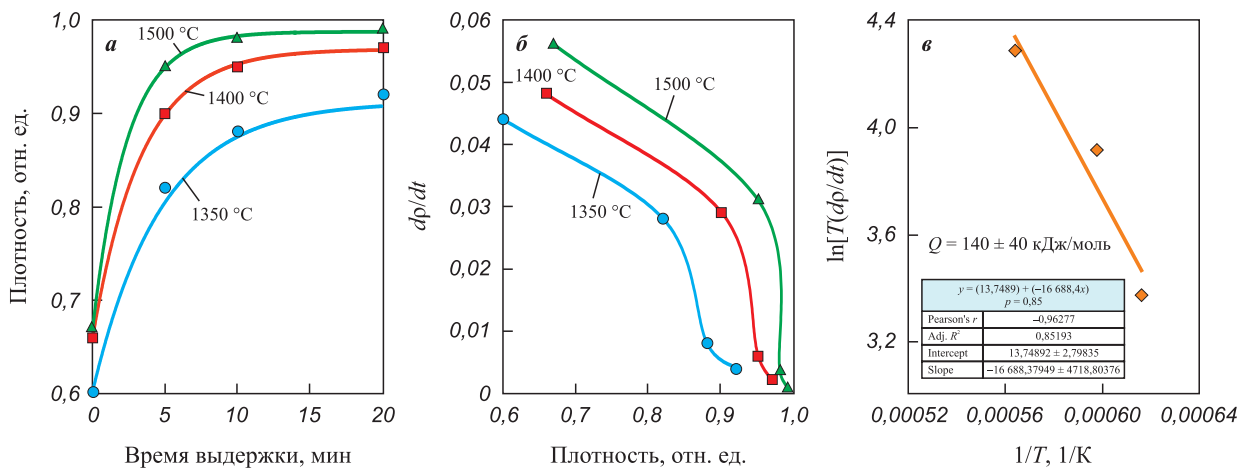


Рис. 10. Кинетика спекания и обработка результатов, полученных при изотермическом спекании порошка ВЭК_{0,8}
 а – кривые усадки ВЭК_{0,8} при различных температурах ИПС; б – производная плотности по времени;
 в – график кажущейся энергии активации в изотермических условиях

Fig. 10. Sintering kinetics of HEC_{0,8} powder during isothermal SPS and analysis of the obtained data
 а – shrinkage curves at different SPS temperatures; б – time derivative of relative density;
 в – apparent activation energy under isothermal conditions

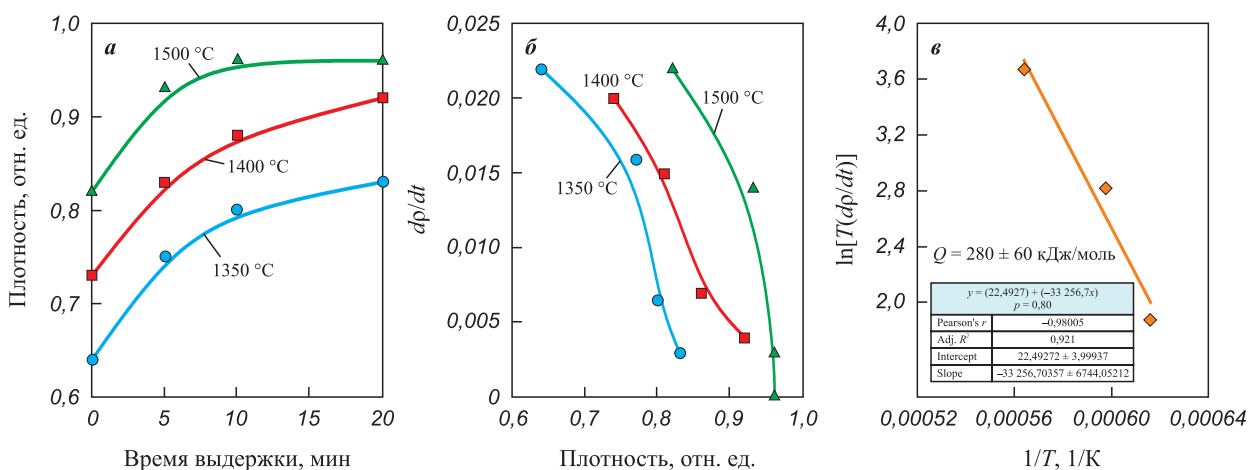


Рис. 11. Кинетика спекания и обработка результатов, полученных при изотермическом спекании порошка ВЭК
 а – кривые усадки ВЭК при различной температуре ИПС; б – производная плотности по времени;
 в – график кажущейся энергии активации в изотермических условиях

Fig. 11. Sintering kinetics of HEC powder during isothermal SPS and analysis of the obtained data
 а – shrinkage curves at different SPS temperatures; б – time derivative of relative density;
 в – apparent activation energy under isothermal conditions

что говорит о быстром снижении скорости усадки при уплотнении стехиометрического ВЭК. В случае ВЭК_{0,8} первые производные плавно убывают с увеличением относительной плотности спекаемого тела (рис. 10, б). При этом функция dp/dt обращается в 0 при больших значениях относительной плотности в случае с нестехиометрическим ВЭК по сравнению со стехиометрическим. Разница составляет порядка 0,1 относительной плотности, или 10 %, при температуре ИПС 1350 °С. Это говорит о том, что усадка в ВЭК прекращается гораздо раньше при 1350 °С, чем в ВЭК_{0,8}. При этом само значение производной выше в случае ВЭК_{0,8}, что указывает на его более высокие скорости изотермической усадки при всех температурах спекания. Сама температура спекания увеличивает скорость усадки для обоих карбидов.

Скорость усадки в изотермических условиях может быть выражена в следующем виде [18; 19]:

$$\dot{\rho} = A \frac{\exp \frac{-Q}{RT}}{T} \frac{f(\rho)}{d^n}, \quad (7)$$

где $A = \frac{C\gamma\Omega^{2/3}}{R}$ – параметр материала, чувствительный к размеру зерна; $\dot{\rho} = dp/dt$ – мгновенная скорость усадки, с⁻¹; d – размер зерна, м; $f(\rho)$ – функция плотности, отн. ед.; Q – энергия активации, Дж/моль; γ – поверхностная энергия, Дж/м²; Ω – молярный объем, м³/моль; $R = 8,314$ Дж/(моль·К) – газовая постоянная; T – абсолютная температура, К; C – константа.

Энергию активации можно оценить с помощью графика Аррениуса в координатах $\dot{\rho} - 1/T$ при условии, что $f(\rho)$ и d остаются постоянными. В эксперименте по спеканию плотность измеряется непрерывно как функция времени, поэтому данные естественным образом выводятся при разных ее значениях, что позволяет получать графики Аррениуса при фиксированных значениях плотности. Согласно данным рис. 7 размер зерна значительно не меняется для ВЭК и ВЭК_{0,8} до относительной плотности 0,90–0,95. Соответственно, оценку энергии активации следует проводить для температур спекания, обеспечивающих формирование пористых образцов (относительная плотность <0,9), для которых размер зерна (d) – константа.

Простым логарифмированием уравнения (7) мы приходим к следующему виду:

$$\ln(\dot{\rho}T) = \ln\left(A \frac{f(\rho)}{d^n}\right) + \frac{-Q}{RT}, \quad (8)$$

и получаем уравнение прямой, из угла наклона которой можно вычислить энергию активации. Полученные

данные представлены на рис. 10, в и 11, в для плотности 0,80–0,85, где активная стадия роста зерен еще не началась.

Установлено, что величины энергии активации процесса уплотнения для ВЭК_{0,8} и ВЭК значительно отличаются друг от друга и равны 140 ± 40 и 280 ± 60 кДж/моль соответственно. Таким образом, в рамках проведенного эксперимента уменьшение стехиометрии с 1 до 0,8 снижает энергию активации спекания высокоэнтропийных карбидов примерно в 2 раза.

Заключение

Показано, что высокодисперсные порошки, полученные методом кальций-карботермического синтеза, удается консолидировать путем искрового плазменного спекания до плотности 0,95 при низкой для сверхтугоплавких керамических материалов температуре – 1500 °С. Компактная керамика имеет ультрамелкозернистую структуру с размером зерна 0,3–0,5 мкм.

Экспериментально установлено, что энергия активации собирательной рекристаллизации в стехиометрических карбидах выше приблизительно в 1,3–1,7 раза по сравнению со стехиометрическими. Однако наблюдается общая особенность для карбидных материалов, которая заключается в том, что с температуры 1800 °С скорость роста зерен в стехиометрических карбидах превышает таковую для нестехиометрических. Чтобы с высокой точностью подтвердить или опровергнуть данный феномен, необходимо провести дополнительные эксперименты.

В изотермических условиях скорость усадки нестехиометрических ВЭК может быть выше в 2 раза по сравнению со стехиометрическим и убывает медленнее с увеличением плотности. Усадка в стехиометрических ВЭК прекращается при меньшей плотности (примерно на 10 %), чем в нестехиометрических, при низких температурах спекания. Энергия активации на промежуточной стадии спекания примерно в 2 раза выше для стехиометрического ВЭК.

Список литературы / References

- Zhu Y., Chai J., Wang Z., Sheng T., Niu L., Li S., Jin P., Zhang H., Li J., Cui M. Microstructural damage evolution of (WTiVNbTa)C5 high-entropy carbide ceramics induced by self-ions irradiation. *Journal of the European Ceramic Society*. 2022;42(6):2567–2576. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.01.061>
- Liu Y., Zhu Z., Tang Z., Yu H., Zhuang L., Chu Y. Unraveling lattice-distortion hardening mechanisms in high-entropy carbides. *Small*. 2024;20(38):2403159. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/sml.202403159>

3. Hu J., Yang Q., Zhu S., Zhang Y., Yan D., Gan K., Li Z. Superhard bulk high-entropy carbides with enhanced toughness via metastable in-situ particles. *Nature Communications*. 2023;14(1):5717. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-41481-6>
4. Wen Z., Liu Y., Yang J., Chen Y., Fu Y., Zhuang L., Yu H., Chu Y. Exceptional oxidation resistance of high-entropy carbides up to 3600 °C. *Advanced Materials*. 2025;37(34):2507254. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adma.202507254>
5. Sulaiman S., Izman S., Uday M.B., Omar M.F. Review on grain size effects on thermal conductivity in ZnO thermoelectric materials. *RSC Advances*. 2022;12(9):5428–5438. <https://doi.org/10.1039/d1ra06133j>
6. Dong H., Wen B., Melnik R. Relative importance of grain boundaries and size effects in thermal conductivity of nanocrystalline materials. *Scientific Reports*. 2014;4:7037. <https://doi.org/10.1038/srep07037>
7. Alsabbagh A., Valiev R.Z., Murty K.L. Influence of grain size on radiation effects in a low carbon steel. *Journal of Nuclear Materials*. 2013;443(1-3):302–310. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.07.049>
8. Kalita P., Ghosh S., Gutierrez G., Rajput P., Grover V., Sattonnay G., Avasthi D.K. Grain size effect on the radiation damage tolerance of cubic zirconia against simultaneous low and high energy heavy ions: Nano triumphs bulk. *Scientific Reports*. 2021;11(1):10886. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-90214-6>
9. Wang F., Zhang X., Yan X., Lu Y., Nastasi M., Chen Y., Cui B. The effect of submicron grain size on thermal stability and mechanical properties of high-entropy carbide ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 2020;103(8):4463–4472. <https://doi.org/10.1111/jace.17103>
10. Feng L., Chen W.T., Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E. Strength of single-phase high-entropy carbide ceramics up to 2300 °C. *Journal of the American Ceramic Society*. 2021;104(1):419–427. <https://doi.org/10.1111/jace.17443>
11. Sun J., Zhao J., Chen Y., Wang L., Yun X., Huang Z. Toughening in low-dimensional nanomaterials high-entropy ceramic nanocomposite. *Composites. Part B: Engineering*. 2022;231:109586. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.109586>
12. Liu Y., Guo W.M., Xu L., Sun S.K., Lin H.T. Low-temperature sintered (Ti, Zr, Nb, Ta, Mo)C-based composites toughened with damage-free SiC_w. *Journal of the European Ceramic Society*. 2023;43(4):1740–1745. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.11.051>
13. Mao H.R., Dong E.T., Jin S.B., Qiu X.M., Shen P. Ultrafast high-temperature synthesis and densification of high-entropy carbides. *Journal of the European Ceramic Society*. 2022;42(10):4053–4065. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.03.054>
14. Feng L., Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E. Low-temperature sintering of single-phase, high-entropy carbide ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 2019;102(12):7217–7224. <https://doi.org/10.1111/jace.16672>
15. Volodko S., Moskovskikh D., Yudin S., Kuskov K., Kuzmin A., Guryanov A., Alimov I., Kasimov A. Synthesis of nano- and ultra-fine refractory carbide powders by low-temperature calcium-carbothermic process and their grain growth during sintering. *Ceramics International*. 2024;50(12):22141–22148. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.03.327>
16. Nisar A., Ariharan S., Balani K. Densification kinetics and mechanical properties of tantalum carbide. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2018;73:221–230. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2018.02.013>
17. Sygnatowicz M., Cutler R.A., Shetty D.K. Processing of dense ζ-Ta₄C_{3-x} by reaction sintering of Ta and TaC powder mixture. *Journal of the American Ceramic Society*. 2014;97(12):3826–3834. <https://doi.org/10.1111/jace.13254>
18. Wang J., Raj R. Estimate of the activation energies for boundary diffusion from rate-controlled sintering of pure alumina, and alumina doped with zirconia or titania. *Journal of the American Ceramic Society*. 1990;73(5):1172–1175. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb05175.x>
19. Wang J., Raj R. Activation energy for the sintering of two-phase alumina/zirconia ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 1991;74(8):1959–1963. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb07815.x>

Сведения об авторах




Information about the Authors

Сергей Сергеевич Володько – к.т.н., вед. эксперт научного проекта, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС» (НИТУ МИСИС)

 **ORCID:** 0000-0001-6309-8218

 **E-mail:** volodko.sv@yandex.ru

Дмитрий Олегович Московских – к.т.н., директор научно-исследовательского центра «Конструкционные керамические наноматериалы», НИТУ МИСИС

 **ORCID:** 0000-0001-5168-4885

 **E-mail:** mos@misis.ru

Сергей Николаевич Юдин – к.т.н., вед. эксперт научного проекта, НИТУ МИСИС

 **ORCID:** 0000-0001-6309-8218


 **E-mail:** sergey-usn@mail.ru

Sergey S. Volodko – Cand. Sci. (Eng.), Leading Research Expert of the Project, National University of Science and Technology MISIS (NUST MISIS)

 **ORCID:** 0000-0001-6309-8218

 **E-mail:** volodko.sv@yandex.ru

Dmitry O. Moskovskikh – Cand. Sci. (Eng.), Head of the Research Center “Structural Ceramic Nanomaterials”, NUST MISIS

 **ORCID:** 0000-0001-5168-4885

 **E-mail:** mos@misis.ru

Sergey N. Yudin – Cand. Sci. (Eng.), Leading Research Expert of the Project, NUST MISIS

 **ORCID:** 0000-0001-6309-8218

 **E-mail:** sergey-usn@mail.ru

Кирилл Васильевич Кусков – вед. эксперт научного проекта, НИТУ МИСИС

 **ORCID:** 0000-0002-9387-0237

 **E-mail:** kkuskov@misis.ru

Kuskov K. Vasilievich – Leading Research Expert of the Project, NUST MISIS

 **ORCID:** 0000-0002-9387-0237

 **E-mail:** kkuskov@misis.ru

Вклад авторов



Contribution of the Authors

С. С. Володько – определение цели работы, проведение экспериментов, написание статьи.

Д. О. Московских – определение цели работы, написание статьи.

С. Н. Юдин – проведение экспериментов, участие в написании статьи.

К. В. Кусков – проведение исследований на сканирующем электронном микроскопе, обсуждение результатов.

S. S. Volodko – defined the research objective, conducted the experiments, and wrote the manuscript.

D. O. Moskovskikh – defined the research objective and wrote the manuscript.

S. N. Yudin – conducted the experiments and participated in the discussion of the results.

K. V. Kuskov – performed SEM analysis and participated in the discussion of the results.

Статья поступила 18.11.2025 г.

Доработана 08.12.2025 г.

Принята к публикации 15.12.2025 г.

Received 18.11.2025

Revised 08.12.2025

Accepted 15.12.2025