

УДК 621.762 : 621.777

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-4-30-37

Экзотермический синтез бинарных твердых растворов на основе карбидов гафния и циркония

© 2021 г. В.А. Щербаков, А.Н. Грядунов, М.И. Алымов

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН (ИСМАН), г. Черноголовка, Россия

Статья поступила в редакцию 05.11.20 г., доработана 23.12.20 г., подписана в печать 28.12.20 г.

Аннотация: Представлены результаты экспериментального исследования возможности получения одностадийным методом электротеплового взрыва (ЭТВ) под давлением ультратугоплавких керамик, представляющих собой твердые растворы карбидов HfC и ZrC. На основе термодинамических данных рассчитаны адиабатическая температура горения и фазовый состав равновесного конечного продукта. Показано, что при содержании в конечном продукте менее 20 мас.% ZrC адиабатическая температура горения достигает 3800–3900 К, а продукт горения содержит карбиды гафния и циркония. Изучено влияние режимов механического активирования в планетарной центробежной мельнице АГО-2 реакционной смеси, содержащей порошки Hf, Zr и C, на ее характеристики, формирование фазового состава и микроструктуру твердых растворов карбидов. Установлено, что при высокоэнергетическом смешивании в гексане происходит разрушение кристаллической структуры частиц Hf и Zr и образование аморфных композитных частиц. Синтезированные образцы ультратугоплавкой керамики изучены методами рентгенофазового и микроструктурного анализов. Показано, что в ходе экзотермического синтеза формируются однофазные твердые растворы карбидов HfC и ZrC, средний размер частиц которых составляет 0,2–1,5 мкм. Остаточная пористость полученных бинарных карбидов находится в интервале 10–12 %. Выявлено, что, несмотря на высокую температуру нагрева образца в ходе ЭТВ под давлением, размер частиц полученных твердых растворов значительно (на порядок) меньше размера частиц аналогичных сложных карбидов (20–50 мкм), полученных другими методами (SPS и горячим прессованием), что связано с быстротечностью экзотермического взаимодействия реагентов (10–50 мс) в ходе ЭТВ.

Ключевые слова: экзотермический синтез, электротепловой взрыв, механоактивация, ультратугоплавкая керамика, твердые растворы, HfC и ZrC.

Щербаков В.А. – докт. физ.-мат. наук, зав. лабораторией энергетического стимулирования физико-химических процессов ИСМАН (142432, Московская обл., Ногинский р-н, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8). E-mail: vladimir@ism.ac.ru.

Грядунов А.Н. – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. лаборатории энергетического стимулирования физико-химических процессов ИСМАН. E-mail: gryadunov@mail.ru.

Алымов М.И. – докт. техн. наук, проф., чл.-кор. РАН, директор ИСМАН. E-mail: director@ism.ac.ru; isman@ism.ac.ru.

Для цитирования: Щербаков В.А., Грядунов А.Н., Алымов М.И. Экзотермический синтез бинарных твердых растворов на основе карбидов гафния и циркония. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2021. Т. 15. No. 4. С. 30–37. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-4-30-37.

Exothermic synthesis of binary solid solutions based on hafnium and zirconium carbides

V.A. Shcherbakov, A.N. Gryadunov, M.I. Alymov

Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences (ISMAN), Chernogolovka, Russia

Received 05.11.2020, revised 23.12.2020, accepted for publication 28.12.2020

Abstract: The paper presents the results of an experimental study into the possibility of producing ultra-high temperature ceramics constituting solid solutions of HfC and ZrC carbides by the single-stage electro-thermal explosion (ETE) method under pressure. Adiabatic flame temperature and phase composition of the equilibrium final product were calculated based on thermodynamic data. It was shown that when the ZrC content in the final product is less than 20 wt.%, adiabatic flame temperature reaches 3800–

3900 K, and the combustion product contains hafnium and zirconium carbides. The effect of mechanical activation modes in an AGO-2 planetary centrifugal mill used for a reaction mixture containing Hf, Zr and C powders on its properties, phase composition formation and the microstructure of carbide solid solutions was studied. It was shown that high-energy mixing in hexane leads to the destruction of the crystal structure of Hf and Zr particles and the formation of amorphous composite particles. The synthesized samples of ultra-high temperature ceramics were studied by X-ray phase and microstructure analyzes. It was shown that exothermic synthesis leads to the formation of single-phase solid solutions of HfC and ZrC carbides with the average particle size of 0.2–1.5 μm . The residual porosity of the binary carbides obtained is 10–12 %. It was found that, despite the high temperature of sample heating during ETE under pressure, the particle size of the resulting solid solutions is significantly (by an order of magnitude) smaller than the particle size of similar complex carbides (20–50 μm) obtained by other methods (SPS and hot pressing). This is associated with the rapidity of the exothermic interaction of the reagents (10–50 ms) during ETE.

Keywords: exothermic synthesis, electro-thermal explosion, mechanical activation, microstructure, ultra-high temperature ceramics, binary carbides, HfC and ZrC.

Shcherbakov V.A. – Dr. Sci. (Phys-Math.), head of the Laboratory of energy stimulation of physical and chemical processes of Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences (ISMAN) (142432, Russia, Moscow region, Noginsk district, Chernogolovka, Academician Osip'yan str., 8).
E-mail: vladimir@ism.ac.ru.

Gryadunov A.N. – Cand. Sci. (Phys-Math.), leading researcher of the Laboratory of energy stimulation of physical and chemical processes, ISMAN. E-mail: gryadunov@mail.ru.

Alymov M.I. – Dr. Sci. (Eng.), prof., corresponding member of the Russian Academy of Sciences, director of the ISMAN.
E-mail: director@ism.ac.ru; isman@ism.ac.ru.

For citation: Shcherbakov V.A., Gryadunov A.N., Alymov M.I. Exothermic synthesis of binary solid solutions based on hafnium and zirconium carbides. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2021. Vol. 15. No. 4. P. 30–37 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-4-30-37.

Введение

Ультратугоплавкая керамика (Ultra-High Temperature Ceramic (УНТЦ)) является перспективным материалом для использования в современной аэрокосмической, ядерной, порошковой и металлообрабатывающей промышленности, в солнечной энергетике [1–4].

Для получения ультратугоплавкой керамики применяются карбиды, нитриды и бориды переходных металлов IV и V групп с температурой плавления, превышающей 3300 K. Наиболее тугоплавкими в этой группе являются карбиды, где HfC и ZrC обладают температурой плавления 3973–4033 и 3733–3763 K соответственно [5]. Особенностью этих карбидов является образование непрерывного ряда твердых растворов [6], физико-механические свойства которых превосходят характеристики монокристаллов [7, 8].

Ультратугоплавкую керамику получают спеканием смеси порошков тугоплавких соединений горячим изостатическим прессованием [9, 10], искровым плазменным спеканием (SPS) под давлением [10, 11], сочетанием самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и консолидации горячего целевого продукта [12, 13]. С помощью этих методов получают как твердые растворы на основе бинарных карбидов, так и многокомпонентные высокоэнтропийные керамики (HEAs) [14].

Для получения однофазных высокоэнтропийных сплавов на основе многокомпонентных карбидов методом SPS использовали смеси высокодисперсных порошков тугоплавких карбидов [15, 16]. Это обеспечивает однородный и быстрый нагрев исходного образца. Показано, что для получения однофазных твердых растворов необходимо применять высокодисперсные порошки тугоплавких соединений с искаженными кристаллическими решетками [15], чтобы обеспечить высокую скорость взаимодиффузии разнородных металлов. Это условие реализуется при длительном смешивании порошков карбидов в шаровой мельнице. Однако длительное смешивание является существенным недостатком. При смешивании из-за высокой твердости тугоплавких карбидов происходит нежелательное загрязнение порошковой смеси вследствие абразивного изнашивания поверхностных слоев барабана и мелющих тел. Поэтому разработка новых эффективных методов синтеза ультратугоплавких материалов является актуальной задачей.

В настоящей работе использовали одностадийный метод получения ультратугоплавких композитов [17], сочетающий экзотермический синтез в режиме электротеплового взрыва (ЭТВ) и консолидацию горячего продукта в условиях квазиизостатического сжатия. Метод ЭТВ-компактиро-

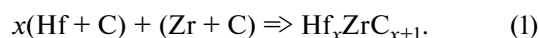
вания — близкий аналог искрового плазменного спекания (SPS). В обоих методах исследуемые образцы нагреваются джоулевым теплом. Отличие ЭТВ-компактирования в том, что вместо смеси порошков инертных тугоплавких соединений применяли реакционные смеси порошков металлов и неметаллов.

Объектом исследования в настоящей работе выбрана система Hf—Zr—C. В экспериментах использовали реакционную смесь порошков, приготовленную в гексане при высокоэнергетическом смешивании в планетарной шаровой мельнице. Применение этой высокоэнергетической мельницы позволило значительно сократить время приготовления смеси и повысить концентрацию дефектов в исходных металлах. Ранее эту методику использовали при синтезе ультратугоплавкого сложного карбида Ta₄ZrC₅ [17].

Целью работы являлось исследование возможности получения однофазных твердых растворов карбидов на основе системы HfC—ZrC методом, включающим приготовление механически активированной реакционной смеси порошков гафния, циркония и сажи, экзотермический синтез в режиме ЭТВ и консолидацию синтезированного карбида в условиях квазиизостатического сжатия.

Методика эксперимента

Синтез твердых растворов бинарных карбидов проводили по схеме



Реакционные смеси готовили с использованием порошков гафния (марка ГФМ-1, ТУ 48-4-176-85,

чистота 99,93 %, дисперсность $d = 60 \div 80$ мкм), циркония (марка ПЦРК-1, ТУ 48-4-234-84, чистота 99,6 %, $d < 45$ мкм) и сажи (марка П804-Т, ТУ 38-1154-88, чистота 99,6 %, $d < 0,2$ мкм). Составы реакционных смесей и конечных продуктов представлены в таблице.

Высокоэнергетическое измельчение и смешивание порошков Hf, Zr и C проводили в шаровой планетарной мельнице АГО-2 (НПО «НОВИЦ», г. Новосибирск) при скорости вращения 2220 об/мин (100 г). Материал мельничных барабанов — сталь 40Х13, шаров — сталь ШХ-15. В барабан объемом 150 мл загружали 240 г шаров диаметром 8 мм и смесь порошков Hf и Zr (30 г), взятых в стехиометрическом соотношении в соответствии с реакцией (1). Для уменьшения агломерации и интенсификации измельчения порошков высокоэнергетическое смешивание осуществляли в гексане [18, 19].

В экспериментах смешивание и измельчение порошков проводили в две стадии: на первой — смесь порошков Hf и Zr измельчали и смешивали в течение 10–40 мин, на второй — к полученной смеси металлических порошков добавляли сажу и смешивали еще 4 мин. Из приготовленной смеси прессовали цилиндрические образцы высотой 16 мм и диаметром 21 мм до относительной плотности 0,6. Бинарный карбид получали методом ЭТВ под давлением в лабораторной установке [17]. Исследуемый образец помещали в реакционную пресс-форму и нагревали джоулевым теплом при давлении 100 МПа до осуществления экзотермического взаимодействия реагентов в режиме теплового взрыва.

Микроструктуру композитов анализировали на автоэмиссионном сканирующем электронном

Составы реакционных смесей и конечного продукта

Compositions of reaction mixtures and the final product

№	Мольный состав смеси	Состав реакционной смеси, мас. %			Состав конечного продукта, мас. %		
		Hf	Zr	C	HfC(S)*	ZrC(S)	ZrC(L)*
1	(Hf + C) + (Zr + C)	60,77	31,06	8,17	64,86	22,9	12,24
2	2(Hf + C) + (Zr + C)	73,73	18,83	7,44	78,68	6,14	15,18
3	3(Hf + C) + (Zr + C)	79,37	13,52	7,11	84,70	0	15,30
4	4(Hf + C) + (Zr + C)	82,52	10,54	6,94	88,07	0	11,93
5	5(Hf + C) + (Zr + C)	84,54	8,64	6,82	90,72	0	11,28
6	Hf + C	85,94	7,32	6,74	100,00	0	0

* Здесь индексы (S) и (L) — доли жидкой и твердой фаз соответственно.

микроскопе сверхвысокого разрешения «Ultra plus» (Carl Zeiss, Германия). Характеристики активированных реакционных смесей и фазовый состав ультратугоплавких керамик изучали с помощью дифрактометра ДРОН-3 (НПО «Буревестник», г. С.-Петербург) с использованием монохроматического CuK_α -излучения, компьютерной программы «Crystallographica Search Match» и базы дифракционных данных «Power Diffraction File» (PDF-2, ICDD, USA, Release 2011). Для исследования микроструктуры были взяты шлифы синтезированных керамических образцов.

Термодинамический анализ системы Hf–Zr–C

Возможность получения ультратугоплавких керамик методом СВС-компактирования оценивали по данным термодинамического анализа системы Hf–Zr–C. Термодинамические расчеты проводили с помощью компьютерной программы THERMO [20]. На рис. 1 представлена зависимость адиабатической температуры горения от содержания HfC в конечном продукте. Расчеты показали, что с увеличением содержания HfC от 80 до 100 мас.% адиабатическая температура горения ($T_{\text{ад}}$) возрастает от 3800 до 3900 К.

Зависимости состава равновесного продукта горения от содержания HfC в конечном продукте приведены на рис. 2. Результаты термодинамических расчетов показали, что равновесный продукт

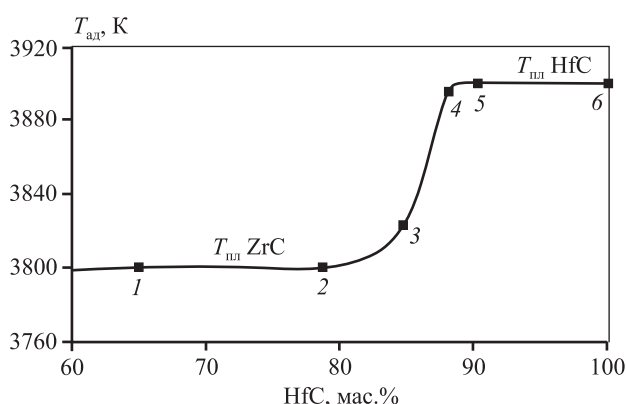


Рис. 1. Зависимость адиабатической температуры от содержания HfC в конечном продукте
Цифрами обозначены номера смесей (см. таблицу)

Fig. 1. Dependence of adiabatic temperature on HfC content in the final product
Digits indicate numbers of mixtures (see table)

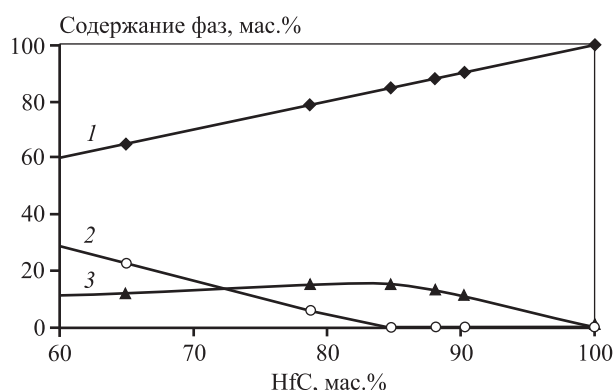


Рис. 2. Равновесный состав конечного продукта в зависимости от содержания в нем HfC
1 – HfC(S), 2 – ZrC(S), 3 – ZrC(L)

Fig. 2. Equilibrium composition of the final product depending on HfC content in it
1 – HfC(S), 2 – ZrC(S), 3 – ZrC(L)

горения содержит HfC и ZrC. При горении смесей 1 и 2 фаза ZrC находится как в твердом, так и в жидком состояниях, а при горении смесей 3–5 – только в жидком состоянии.

Из полученных данных следует, что на основе системы Hf–Zr–C можно синтезировать ультратугоплавкие композиты с различным соотношением HfC и ZrC. Высокая температура горения позволяет обеспечить высокую скорость взаимодиффузии реагентов и высокую полноту превращения.

Экспериментальные результаты

Высокоэнергетическое смешивание реакционной смеси

В экспериментах для синтеза ультратугоплавких композитов использовали крупнодисперсные металлические порошки, размер которых на 2–3 порядка превышает размер частиц сажи. Значительное различие размеров частиц реагентов затрудняет синтез как стехиометрических монокарбидов, так и однофазных двойных карбидов [17]. Для уменьшения масштаба гетерогенности реакционной смеси исходные порошки смешивали в планетарной шаровой мельнице в условиях высокоэнергетического воздействия мелющих тел, аналогично [13, 17, 21].

На рис. 3 представлены дифрактограммы смесей $4\text{Hf} + \text{Zr}$, полученных при различных длительностях смешивания. Видно, что на дифрактограмме 1 для исходной смеси порошков металлов

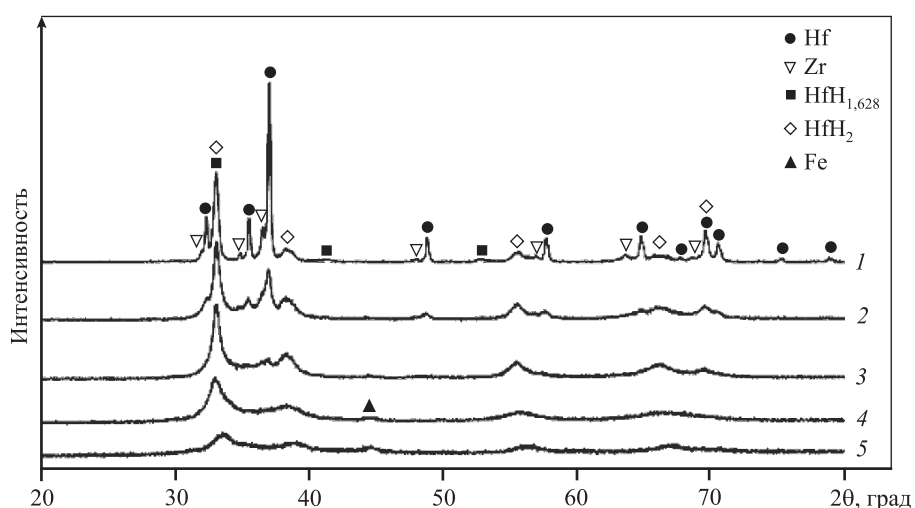


Рис. 3. Дифрактограммы смесей порошков $4\text{Hf} + \text{Zr}$, полученных при ручном смешивании в фарфоровой ступке (1) в течение 10 мин и активированном смешивании в течение 10 (2), 20 (3), 30 (4) и 40 (5) мин

Fig. 3. XRD patterns of $4\text{Hf} + \text{Zr}$ powder mixtures obtained by manual mixing in a porcelain mortar (1) for 10 min and activated mixing for 10 (2), 20 (3), 30 (4) and 40 (5) min

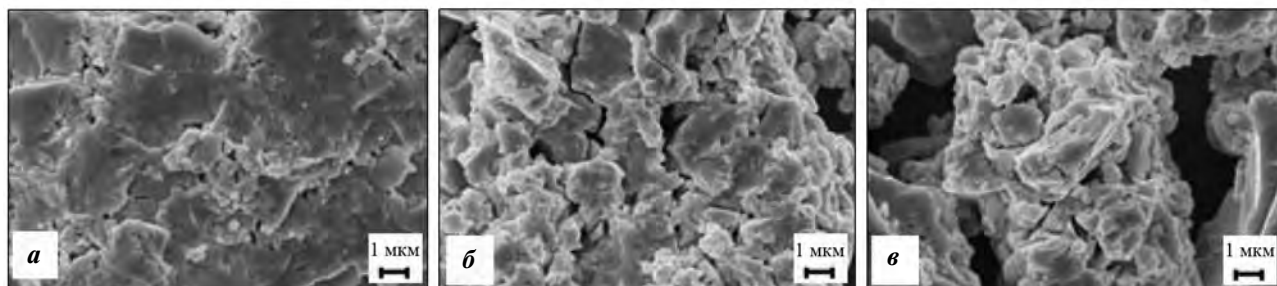


Рис. 4. Типичный вид частиц исходных металлов — Hf (а) и Zr (б), а также реакционной смеси $4\text{Hf} + \text{Zr}$ (в), полученных после активированного смешивания в течение 40 мин

Fig. 4. Typical appearance of particles of Hf (a) and Zr (b) initial metals and $4\text{Hf} + \text{Zr}$ (c) reaction mixture obtained after activated mixture for 40 min

присутствуют рефлексы гафния, гидридов гафния и циркония. В результате активированного смешивания интенсивность рефлексов металлических частиц Zr, Hf и гидридов гафния уменьшилась (дифрактограммы 2—4), а их ширина увеличилась. После смешивания в течение 40 мин дифракционные рефлексы исходных металлов практически отсутствуют (дифрактограмма 5), что указывает на интенсивную деформацию кристаллических решеток металлических частиц и образование в них дефектов [17, 22].

На рис. 4 представлен типичный вид частиц металлов (Hf и Zr) и их реакционной смеси $4\text{Hf} + \text{Zr}$, полученных при активировании в течение 40 мин. Видно, что активированные частицы состоят из фрагментов размером менее 1 мкм.

Экзотермический синтез ультратугоплавких твердых растворов

На рис. 5 приведены дифрактограммы твердых растворов карбидов гафния и циркония, полученных методом ЭТВ-компактирования с использованием смесей 2—5. Видно, что на дифрактограммах присутствуют рефлексы, принадлежащие одной карбидной фазе с кубической кристаллической структурой NaCl (пространственная группа Fm3m, № 225). Рефлексы синтезированного продукта занимают положение между рефлексами карбидов HfC и ZrC. Увеличение содержания в конечном продукте HfC приводит к смещению положения рефлексов в сторону малых углов. Интенсивные узкие рефлексы кристаллографических

плоскостей (111, 200, 220, 311, 222) указывают на образование твердых растворов с кристаллическими структурами, которые сформировались при высокотемпературном взаимодействии металлов с углеродом. Отсутствие на дифрактограммах реф-

лексов карбидов циркония и гафния свидетельствует об их полном взаимном растворении.

Экзотермический синтез ультратугоплавких керамик на основе твердых растворов включает две параллельные реакции: образование стехио-

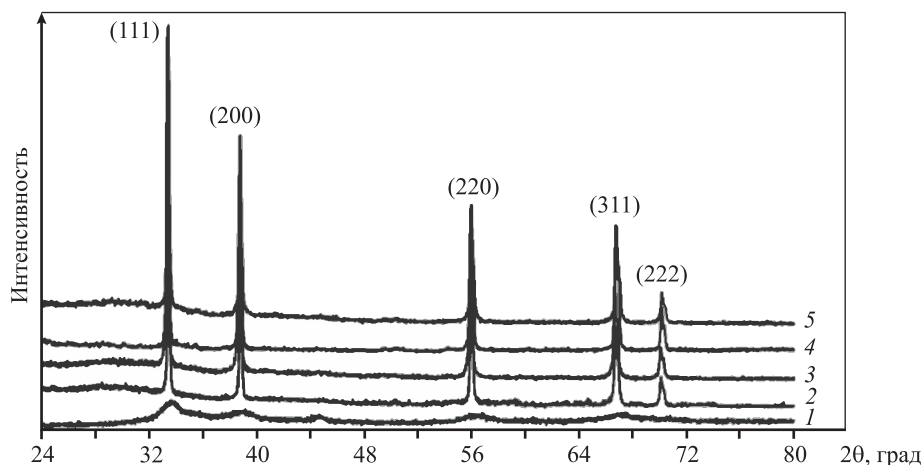


Рис. 5. Дифрактограммы активированной реакционной смеси $4\text{Hf} + \text{Zr}$ (1) и ультратугоплавких керамик, полученных при ЭТВ реакционных смесей (2–5)

Номера дифрактограмм соответствуют обозначениям смесей в таблице

Fig. 5. XRD patterns of $4\text{Hf} + \text{Zr}$ activated reaction mixture (1) and ultra-high temperature ceramics obtained by electro-thermal explosion of reaction mixtures (2–5)

Numbers of XRD patterns correspond to designations of mixtures in the table

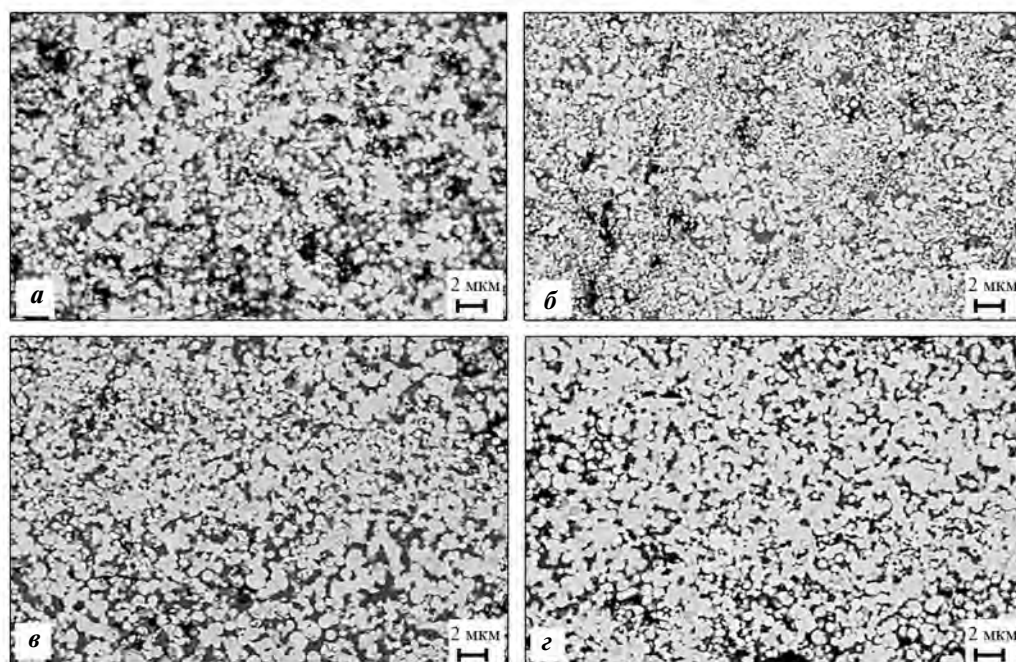


Рис. 6. Микроструктуры ультратугоплавких керамик, полученных при ЭТВ реакционных смесей 2 (а), 3 (б), 4 (в) и 5 (г)

Fig. 6. Microstructures of ultra-high temperature ceramics obtained by electro-thermal explosion of 2 (a), 3 (б), 4 (в) and 5 (г) reaction mixtures

метрических карбидов гафния и циркония и их взаимное растворение. Первая реакция — сильно экзотермическая, и ее скорость определяется высокой скоростью диффузии углерода в металлах. Вторая — протекает практически без теплового эффекта, а ее скорость обусловлена скоростью диффузии тугоплавких металлов. Однофазные твердые растворы образуются при одновременном протекании этих реакций. С учетом различия скоростей диффузии углерода и металлов первая реакция протекает быстрее, чем вторая [15, 23]. Кроме того, образование карбидов с сильными ионно-ковалентными связями затрудняет взаимное растворение карбидов, обусловленное уменьшением количества дефектов кристаллической структуры и, соответственно, снижением скорости диффузии металлов.

Результаты рентгенофазового анализа согласуются с данными микроструктурного анализа твердых растворов карбидов гафния и циркония, представленными на рис. 6. Видно, что синтезированный продукт является однофазным и состоит из частиц размером 0,2—1,5 мкм.

Отметим, что, несмотря на высокую температуру нагрева образца в ходе ЭТВ, размер частиц полученных твердых растворов значительно (на порядок) меньше размера частиц аналогичных сложных карбидов (20—50 мкм), полученных методом SPS [16]. Это связано с быстротечностью экзотермического взаимодействия (10—50 мс) в ходе ЭТВ. Остаточная пористость твердых растворов карбидов гафния и циркония составляет 10—12 %.

Заключение

Методом ЭТВ под давлением успешно получены однофазные твердые растворы карбидов HfC и ZrC, средний размер частиц которых составляет 0,2—1,5 мкм. Достоинством метода является использование доступных коммерческих порошков металлов, которые предварительно подвергают высокоэнергетическому активированию в планетарной шаровой мельнице для уменьшения масштаба гетерогенности реакционной смеси. Кристаллические решетки металлических частиц деформируются в большей степени, чем тугоплавкие монокарбиды, что обусловлено их высокой пластичностью. Это обеспечивает интенсивное измельчение частиц исходных металлов и получение однофазной ультратугоплавкой керамики с

мелкокристаллической микроструктурой, что открывает новые возможности для получения и исследования ультратугоплавкой керамики.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-08-01085 А) с использованием оборудования Центра коллективного пользования ИСМАН.

Acknowledgments: *The research was carried out with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research (Grant № 19-08-01085 A) using the equipment of the ISMAN common use center.*

Литература/References

1. Chandran B.S.N., Devapal D., Veedu P.P. Synthesis of ultra high temperature ceramic zirconium carbide for space applications. *Trans. Indian Natl. Acad. Eng.* 2021. Vol. 6. Iss. 1. P. 57—64. DOI: <https://doi.org/10.1007/s41403-020-00176-w>.
2. Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E. Ultra-high temperature ceramics: materials for extreme environments. *Scripta Mater.* 2017. Vol. 129. P. 94—99. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.10.018>.
3. Sani E., Mercatelli L., Meucci M., Balbo A., Silvestroni L., Sciti D. Compositional dependence of optical properties of zirconium, hafnium and tantalum carbides for solar absorber applications. *Sol. Energy.* 2016. Vol. 131. P. 199—207. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2016.02.045>.
4. Sani E., Mercatelli L., Sans J.-L., Silvestroni L., Sciti D. Porous and dense hafnium and zirconium ultra-high temperature ceramics for solar receivers. *Opt. Mater.* 2013. Vol. 36. Iss. 2. P. 163—168. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.08.020>.
5. Andrievskii R.A., Strel'nikova N.S., Poltoratskii N.I., Kharkhardin E.D., Smirnov V.S. Melting point in systems ZrC—HfC, TaC—ZrC, TaC—HfC. *Powder Metall. Met. Ceram.* 1967. Vol. 6. Iss. 1. P. 65—67. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00773385>.
6. Ghaffari S.A., Faghihi-Sani M.A., Golestani-Fard F., Nojabayy M. Diffusion and solid solution formation between the binary carbides of TaC, HfC and ZrC. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2013. Vol. 41. P. 180—184. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jrmhm.2013.03.009>.
7. Самсонов Г.В., Виноцкий И.М. Тугоплавкие соединения. М.: Металлургия, 1976.
Samsonov G.V., Vinitskii I.M. Handbook of refractory compounds. Moscow: Metallurgiya, 1976 (In Russ.).
8. Shabalin I.L. Ultra-high temperature materials II. Refractory carbides I (Ta, Hf, Nb and Zr Carbides). Springer Nature B.V., 2019. P. 145—248, 423—675. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-94-024-1302-1>.

9. Smith C.J., Ross M.A., De Leon N., Weinberger C.R., Thompson G.B. Ultra-high temperature deformation in TaC and HfC. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2018. Vol. 38. Iss. 16. P. 5319—5332. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceram-soc.2018.07.017>.
10. Kurbatkina V.V., Patsera E.I., Levashov E.A., Timofeev A.N. Self-propagating high-temperature synthesis of single-phase binary tantalum-hafnium carbide (Ta,Hf)C and its consolidation by hot pressing and spark plasma sintering. *Ceram. Int.* 2018. Vol. 44. Iss. 4. P. 4320—4329. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.024>.
11. Sun S.-K., Zhang G.-J., Wu W.-W., Liu J.-X., Suzuki T., Sakka Y. Reactive spark plasma sintering of ZrC and HfC ceramics with fine microstructures. *Scripta Mater.* 2013. Vol. 69. Iss. 2. P. 139—142. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2013.02.017>.
12. Kurbatkina V.V., Patsera E.I., Levashov E.A., Vorotilo S. SHS processing and consolidation of Ta—Ti—C, Ta—Zr—C, and Ta—Hf—C carbides for ultra-high-temperatures application. *Adv. Eng. Mater.* 2018. Vol. 20. Iss. 8. Art. 1701075. DOI: <https://doi.org/10.1002/adem.201701075>.
13. Patsera E.I., Levashov E.A., Kurbatkina V.V., Kovalev D.Y. Production of ultra-high temperature carbide (Ta,Zr)C by self-propagating high-temperature synthesis of mechanically activated mixtures. *Ceram. Int.* 2015. Vol. 41(7). P. 8885—8893. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.03.146>.
14. Tsai M.H., Yeh J.-W. High-entropy alloys: A critical review. *Mater. Res. Lett.* 2014. Vol. 2. Iss. 3. P. 107—123. DOI: <https://doi.org/10.1080/21663831.2014.912690>.
15. Zhang R.-Z., Reece M.J. Review of high entropy ceramics: design. synthesis. structure and properties. *J. Mater. Chem. A.* 2019. Vol. 7. P. 22148—22162. DOI: <https://doi.org/10.1039/C9TA05698J>.
16. Castle E., Csanádi T., Grasso S., Dusza J., Reece M. Processing and properties of high-entropy ultra-high temperature carbides. *Sci. Rep.* 2018. Vol. 8(1). P. 8609. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-018-26827-1>.
17. Dusza J., Švec P., Girman V., Sedlák R., Castle E.G., Csanádi T., Kovalčíková A., Reece M.J. Microstructure of (Hf—Ta—Zr—Nb)C high-entropy carbide at micro and nano/atomic level. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2018. Vol. 38. Iss. 12. P. 4303—4307. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceram-soc.2018.05.006>.
18. Shcherbakov V.A., Gryadunov A.N., Vadchenko S.G., Alymov M.I. Exothermic synthesis and consolidation of single-phase ultra-high-temperature composite Ta₄ZrC₅. *Dokl. Chem.* 2019. Vol. 488. No. 1. P. 242—245. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0012500819090027>.
19. Lubnin A.N., Dorofeev G.A., Nikonova R.M., Mukhgalin V.V., Lad'yanov V.I. Stacking faults and mechanisms strain-induced transformations of HCP metals (Ti, Mg) during mechanical activation in liquid hydrocarbons. *Phys. Solid State.* 2017. Vol. 59. No. 11. P. 2226—2238. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063783417110191>.
20. Dorofeev G.A., Lad'yanov V.I., Lubnin A.N., Mukhgalin V.V., Kanunnikova O.M., Mikhailova S.S., Aksenova V.V. Mechanochemical interaction of titanium powder with organic liquids. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2014. Vol. 39. Iss. 18. P. 9690—9699. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.04.101>.
21. Shiryayev A.A. Thermodynamics of SHS: An advanced approach. *Int. J. SHS.* 1995. Vol. 4. No. 4. P. 351—362.
22. Dorofeev G.A., Lubnin A.N., Lad'yanov V.I., Mukhgalin V.V., Puskharev B.E. Structural and phase transformations during ball milling of titanium in medium of liquid hydrocarbons. *Phys. Met. Metallogr.* 2014. Vol. 115. Iss. 2. P. 157—168. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0031918X14020057>.
23. Demirskyi D., Borodianska H., Suzuki T.S., Sakka Y., Yoshi-mi K., Vasylykiv O. High-temperature flexural strength performance of ternary high-entropy carbide consolidated via spark plasma sintering of TaC, ZrC and NbC. *Scripta Mater.* 2019. Vol. 164. P. 12—16. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.01.024>.