УДК 536.46 **DOI** dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-4-58-66

Особенности СВС многокомпонентных карбидов

© 2022 г. Н.А. Кочетов, И.Д. Ковалев

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

Статья поступила в редакцию 14.04.22 г., доработана 14.07.22 г., подписана в печать 18.07.22 г.

Аннотация: Изучено горение порошков переходных металлов: титана марки ПТС (средний размер частиц 57 мкм), циркония ПЦРК-1 (12 мкм), тантала Та ПМ-3 (8 мкм), гафния ГФМ-1 (4 мкм), ниобия НБП-1а (21 мкм) – с сажей марки П-803 дисперсностью 1-2 мкм. Процесс горения спрессованных образцов (масса 2,5-6,9 г, высота 1,2-1,7 см, относительная плотность 0,55-0,61) осуществляли в инертной среде аргона при давлении 760 мм рт. ст. в камере постоянного давления. Исследовали комбинации Me1 + Me2 + Me3 + Me4 + 4С и Me1 + Me2 + Me3 + Me4 + Me5 + 5С. Рентгенограммы смесей регистрировали на дифрактометре «Дрон-3М» (СиК_α-излучение). Шлифы продуктов горения изучали на сканирующем электронном микроскопе LEO 1450 VP (Carl Zeis, Германия). Фракционный состав и распределение частиц смеси по размеру устанавливали по стандартной методике на лазерном анализаторе размера частиц «Микросайзер-201С» (РФ). Определяли скорость горения, удлинение образцов, фазовый состав продуктов. Впервые экспериментально измерена максимальная температура горения смеси (Ti + Hf + Zr + Nb + Ta) + 5C. Также наблюдали за морфологией и микроструктурой продуктов реакции. Продукты горения смесей (Ti + Zr + Nb + Ta) + 4C и (Ti + Zr + Nb + Hf) + 4C содержат высокоэнтропийные карбиды, представляющие собой твердые растворы с одинаковым структурным типом В1 (пространственная группа Fm-3m) и обладающие различными параметрами ячейки. Образцы продуктов смесей (Ti + Zr + Hf + Ta) + 4C и (Ti + Hf + Zr + Nb + Ta) + 5C содержат в составе высокоэнтропийные и среднеэнтропийные карбиды, также представляющие собой твердые растворы с одинаковым структурным типом B1 (пространственная группа Fm-3m). Результаты данной работы могут найти применение при получении высокоэнтропийных и среднеэнтропийных многокомпонентных карбидов.

Ключевые слова: СВС, горение, высокоэнтропийные многокомпонентные карбиды, среднеэнтропийные карбиды, высокоэнтропийная керамика, переходные металлы, тугоплавкие металлы.

Кочетов Н.А. – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. лаборатории динамики микрогетерогенных процессов ИСМАН (142432, Московская обл, Ногинский р-н, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8). E-mail: kolyan_kochetov@mail.ru.

Ковалев И.Д. – канд. физ.-мат. наук, науч. сотр. лаборатории рентгеноструктурных исследований ИСМАН. E-mail: i2212@yandex.ru.

Для цитирования: *Кочетов Н.А., Ковалев И.Д.* Особенности СВС многокомпонентных карбидов. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2022. Т. 16. No. 4. C. 58–66. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-4-58-66.

Features of SHS of multicomponent carbides

N.A. Kochetov, I.D. Kovalev

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

Received 14.04.2022, revised 14.07.2022, accepted for publication 18.07.2022

Abstract: Combustion of powders of transition metals of titanium PTS (average particle size 57 µm), zirconium PCRK-1 (12 µm), tantalum Ta PM-3 (8 µm), hafnium GFM-1 (4 µm), niobium NBP-1a (21 µm) with carbon black grade P-803 dispersion 1–2 µm was studied. The combustion process of the compressed samples (mass 2.5–6.9 g, height 1.2–1.7 cm, relative density 0.55–0.61) was performed in an inert argon medium at a pressure of 760 mmHg in the constant pressure chamber. Combinations were studied, Me1 + Me2 + Me3 + Me4 + 4C, Me1 + Me2 + Me3 + Me4 + Me5 + 5C. XRD patterns of the mixtures were recorded on a DRON-3M diffractometer (Cu K_{α} -radiation). Combustion product sections were studied using a LEO 1450 VP scanning electron microscope (Carl Zeiss, Germany). The fractional composition and particle size distribution of the mixture were determined according to standard procedure using a Microsizer-201C laser particle size analyzer. Combustion velocity, elongation of samples, phase composition of products were determined. The maximum combustion temperature of the mixture (Ti + Hf + Zr + Nb + Ta) + 5C was measured experimentally for the first time. The morphology and microstructure of the reaction products were also observed. Combustion

products of mixtures (Ti + Zr + Nb + Ta) + 4C and (Ti + Zr + Nb + Hf) + 4C contain high entropy carbides, which are solid solutions with the same structural type B1 (space group Fm-3m) and having different cell parameters. Product samples of mixtures (Ti + Zr + Hf + Ta) + 4C and (Ti + Hf + Zr + Nb + Ta) + 5C contain high entropy and medium entropy carbides, also representing solid solutions with the same structural type B1 (space group Fm-3m). The results of this work can be used in the production of high-entropy and medium-entropy multicomponent carbides.

Keywords: SHS, combustion, high-entropy multicomponent carbides, medium entropy carbides, high-entropy ceramics, transition metals, refractory metals.

Kochetov N.A. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), senior researcher of the Laboratory of dynamics of microheterogeneous 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: kolyan_kochetov@mail.ru.

Kovalev I.D. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), researcher of the Laboratory of *X*-ray investigation, ISMAN. E-mail: i2212@yandex.ru.

For citation: *Kochetov N.A., Kovalev I.D.* Features of SHS of multicomponent carbides. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings).* 2022. Vol. 16. No. 4. P. 58–66 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-4-58-66.

Введение

Горение переходных металлов с углеродом являлось объектом научных исследований еще несколько десятилетий назад [1—5].

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (CBC) в системах Zr + C, Ta + C и Hf + C впервые был осуществлен А.Г. Мержановым и И.П. Боровинской [1].

В работе [2] показано, что в системе Nb + C процесс горения инициируется гораздо сложнее, по сравнению с системой Zr + C, и в системе Nb + Zr + С предел горения по Nb составлял 0,7 ат. дол. При большем содержании ниобия образцы не воспламенялись ни при каких концентрациях углерода. Авторами [3] отмечается, что параметры горения системы Zr + C сильно зависят от марки используемых порошков. В работе [4] установлено значительное влияние примесного газовыделения на горение системы Та + С, выражающееся в зависимости скорости горения от давления инертного газа, а также в удлинении и расслаивании образца в процессе горения. Кроме того, удалось реализовать горение при диаметре образца d > 1 см [4]. Если $d \le 1$ см, горение в системе Та + С не происходило. Значительное удлинение в процессе горения образцов, спрессованных из смеси Ti + C, также отмечалось ранее [5]. В работе [6] упоминается, что горение в системе Та + С возможно при температуре ниже температуры плавления, при этом необходимо применять металлические порошки с субмикронным размером частиц. Авторами [7, 8] установлено влияние размера частиц используемого порошка титана на скорость горения образцов из смеси Ті + С.

Популярным и перспективным направлением научных исследований в последнее время являются синтез и исследование свойств нового класса металлических материалов — высокоэнтропийных сплавов (ВЭС). К ВЭС относятся соединения, содержащие несколько (обычно 5) металлов и образующие однофазный твердый раствор [9]. Появляются работы, посвященные получению и исследованию среднеэнтропийных сплавов, содержащих 3 металла [10]. Механические свойства среднеэнтропийных сплавов могут превышать свойства ВЭС [11, 12].

Относительно недавно опубликованы работы, посвященные получению высокоэнтропийной керамики [13, 14] и, в частности, высокоэнтропийных карбидов (ВЭК) [15—21]. ВЭК были получены механическим сплавлением в шаровых мельницах и электроискровым плазменным спеканием.

В настоящей статье исследовалось горение порошков переходных металлов с сажей в сочетаниях Mel + Me2 + Me3 + Me4 + 4C (4 металла с углеродом, 5 комбинаций) и Mel + Me2 + Me3 + Me4 + + Me5 + 5C (5 металлов с углеродом, 1 комбинация), где Me*i* — Ti, Hf, Nb, Zr, Ta. Была поставлена задача получения высокоэнтропийного металлического карбида с помощью процесса CBC.

Методика исследований

В качестве исходных материалов использовались порошки титана ПТС (средний размер частиц 57 мкм), циркония ПЦРК-1 (12 мкм), тантала Та ПМ-3 (8 мкм), гафния ГФМ-1 (4 мкм), ниобия НБП-1а (21 мкм) и сажа марки П-803 дисперсностью 1—2 мкм. Рентгенофазовый анализ (РФА) исходных металлов показал, что все порошки являются однофазными, кроме Hf, в котором обнаружена примесь фазы HfH_{1.63}.

Исходные порошки тщательно перемешивались в фарфоровой ступке в требуемых весовых пропорциях для получения смесей Me + C. Смеси Me1 + Me2 + Me3 + Me4 + 4C (4 металла с углеродом, 5 комбинаций) и Me1 + Me2 + Me3 + Me4 + + Me5 + 5C (5 металлов с углеродом, 1 комбинация), где Me*i* — Ti, Hf, Nb, Zr, Ta, перемешивались в шаровой мельнице в течение 2 ч.

Процесс горения спрессованных образцов (масса 2,5—6,9 г, высота 1,2—1,7 см, относительная плотность 0,55—0,61) осуществлялся в инертной среде аргона при давлении 760 мм рт. ст. в камере постоянного давления [22]. Видеозапись процесса велась на видеокамеру через смотровое стекло. Горение образцов инициировалось с верхнего торца через поджигающую таблетку состава Ti + 2B нагретой вольфрамовой спиралью, что обеспечивало стабильные условия зажигания. При покадровом просмотре видеозаписей определяли скорость горения образцов. Максимальная температура горения измерялась вольфраморениевой термопарой.

Измерения скорости, максимальной температуры горения и относительного удлинения образцов имели погрешность в пределах 10 %.

Термодинамические расчеты осуществлялись с использованием программы THERMO http://www.ism.ac.ru/thermo/.

Шлифы продуктов горения исследовались на сканирующем электронном микроскопе LEO 1450 VP (Carl Zeis, Германия). Для изготовления шлифов порошки продуктов горения пропитывались эпоксидной смолой, разбавленной ацетоном для уменьшения вязкости. После затвердевания смолы изготавливались металлографические шлифы.

Рентгенофазовый анализ (РФА) исходных порошков, а также продуктов горения осуществлялся на дифрактометре «Дрон-3М» (РФ) на медном излучении в диапазоне углов 20 от 20 до 80°. Полученные данные анализировали с использованием базы данных PDF-2 [14].

Фракционный состав и распределение частиц смеси по размеру определяли по стандартной методике на лазерном анализаторе размера частиц «Микросайзер-201С» (РФ). Погрешность измерений не превышала 1,2 %.

Результаты и их обсуждение

Значения скоростей горения, удлинения образцов в процессе CBC, а также фазовый состав продуктов синтеза порошков металлов с сажей в различных сочетаниях представлены в таблице.

Среди систем Ме + С процесс СВС без предварительного подогрева удалось инициировать в образцах, спрессованных из смесей Ti + C u Zr + C. Образцы из остальных смесей (Nb + C, Hf + C, Та + С) не горели при комнатной температуре при данных условиях эксперимента (размер частиц компонентов и размер образца). Значения скоростей горения образцов из смесей Ti + C и Zr + C оказались близки: 1,3 и 1,0 см/с (см. таблицу). Изза выделения примесных газов образцы в процессе горения часто удлиняются [23, 24]. Образцы из смеси Zr + C удлинялись значительно сильнее, чем из смеси Ti + C (для сравнения — 224 и 94 %), что аналогично результатам, полученным ранее при горении смесей порошков Zr и Ti с бором [14]. По результатам РФА, в продуктах горения систем Ме + С наблюдались рефлексы единственной карбидной фазы MeC (соответственно ZrC и TiC).

Среди смесей, содержащих 4 металла с углеродом (Me — Ti, Hf, Nb, Zr, Ta), процесс горения без предварительного подогрева удалось осуществить (и при этом образец сгорал полностью) в системах, содержащих Ti и Zr, т.е. (Ti + Zr + Nb + Ta) + 4C, (Ti + Zr + Nb + Hf) + 4C, (Ti + Zr + Hf + Ta) + 4C.В образцах, спрессованных из смеси (Ti + Hf + + Nb + Ta) + 4C, горение без предварительного подогрева инициировать не удалось. Образцы из смеси (Ta + Hf + Zr + Nb) + 4C не догорали до конца. Расчетная адиабатическая температура горения составов изменялась в диапазоне от 3180 до 3360 К. При этом самыми быстрогорящими оказались образцы из смеси (Ti + Zr + Hf + Ta) + 4C - иxскорость горения составляла 0,55 см/с. Образцы из смесей (Ti + Zr + Nb + Ta) + 4C, (Ti + Zr + Nb + + Hf) + 4С имели одинаковую скорость горения 0,35 см/с.

По результатам РФА, продукты синтеза медленно горящих систем (Ti + Zr + Nb + Ta) + 4C и (Ti + Zr + Nb + Hf) + 4C содержат в своем составе 3 карбидные фазы на основе твердых растворов с одинаковым структурным типом B1 (пространственная группа Fm-3m), обладающие различными параметрами ячейки (рис. 1).

Фаза 1 по параметру ячейки наиболее близка к HfC, фаза 2 — к ZrC, фаза 3 — к NbC или TaC

Скорость горения, удлинение образцов, фазовый состав продуктов и адиабатическая температура СВС порошков металлов с сажей

Combustion rate, elongation of samples, phase composition of products, and adiabatic temperature of SHS of metal powders with carbon black

Система	Скорость горения, см/с	Состав продуктов	Удлинение образца в процессе горения, %	Адиабатическая температура горения, К
Ti + C	1,3	TiC	94	3289
Ta + C				2721
Hf + C				3899
Zr + C	1,0	ZrC	224	3777
Nb + C				2835
(Ti + Hf + Zr + Nb + Ta) + 5C	0,24	[Ti,Hf,Zr,Nb,Ta]C, [Ti,Hf, Zr,Ta]C, [Ti,Hf,Ta]C	181	3290
(Ti + Zr + Nb + Ta) + 4C	0,35	[Ti,Zr,Nb,Ta]C	96	3180
(Ti + Zr + Nb + Hf) + 4C	0,35	[Ti,Hf,Zr,Nb]C	331	3309
(Ta + Hf + Zr + Nb) + 4C				3360
(Ti + Hf + Nb + Ta) + 4C				3286
(Ti + Zr + Hf + Ta) + 4C	0,55	[Ti,Hf,Zr,Ta]C, [Ti,Hf,Ta]C	213	3290



Рис. 1. Рентгенограммы продуктов синтеза смесей Me1 + Me2 + Me3 + Me4 + 4C (Me – Ti, Ta, Zr, Hf, Nb) *I*-*4* – ГЦК-фазы; *a*, Å = 4,6360 (*I*), 4,6737 (*2*), 4,4748 (*3*), 4,4526 (*4*)

Fig. 1. XRD patterns of products of synthesis of Me1 + Me2 + Me3 + Me4 + 4C mixtures (where Me is Ti, Ta, Zr, Hf, Nb)

I-4 – FCC phases; $a, \text{\AA} = 4.6360$ (1), 4.6737 (2), 4.4748 (3), 4.4526 (4)

(см. далее). Продукты горения более быстрогорящей системы (Ti + Zr + Hf + Ta) + 4C имеют в своем составе уже 4 такие карбидные фазы, различающиеся параметрами ячейки (см. рис. 1), причем фаза *4* наиболее близка по параметру ячейки к фазе TaTiC₂. Далее представлены параметры элемен-

тарных ячеек синтезированных твердых растворов и параметры ячеек монокарбидов (*a*), Å:

NbC	4,4698
HfC	4,6377
ZrC	4,6930
TaC	4,4547
TiC	4,3274
Фаза 1	4,6360
Фаза 2	4,6737
Фаза 3	4,4748
Фаза 4	4,4526

Для идентификации металлов в карбидных фазах из образцов продуктов были изготовлены шлифы и проведен локальный элементный анализ (рис. 2). По результатам РФА и элементного анализа, в продуктах горения медленно горящих систем (Ti + Zr + Nb + Ta) + 4C и (Ti + Zr + Nb + + Hf) + 4C присутствуют фазы высокоэнтропийных карбидов — соответственно [Ti,Zr,Nb,Ta]C и [Ti,Hf,Zr,Nb]C, различающихся соотношением компонентов (рис. 2, a, δ). В составе продуктов более быстрогорящей системы (Ti + Zr + Hf + Ta) + + 4C наряду с высокоэнтропийными карбидами [Ti,Hf,Zr,Ta]C присутствуют также среднеэнтропийные карбиды [Ti,Hf,Ta]C, содержащие 3 металла (рис. 2, a).

По видимому, достаточно высокая скорость горения образца из смеси (Ti + Zr + Hf + Ta) + 4C (0,55 см/с) и его небольшие размеры приводят к недостатку времени для гомогенизации продукта.

Так же как и образцы из смесей Me + C, образцы из смесей Me1 + Me2 + Me3 + Me4 + 4C в процессе горения росли и диспергировались на отдельные



Рис. 2. Микроструктура продуктов горения образцов из смесей Ti + Zr + Nb + Ta + 4C (*a*), Ti + Hf + Zr + Nb + 4C (*б*) и Ti + Zr + Hf + Ta + 4C (*в*)

Fig. 2. Microstructure of combustion products of samples of Ti + Zr + Nb + Ta + 4C(a), $Ti + Hf + Zr + Nb + 4C(\delta)$ and $Ti + Zr + Hf + Ta + 4C(\epsilon)$ mixtures

фрагменты из-за примесного газовыделения. При этом минимальное удлинение наблюдалось при горении образцов из смеси без гафния (Ti + Zr + + Nb + Ta) + 4C — 96 % (см. таблицу). Образцы из смесей, содержащих гафний ((Ti + Zr + Nb + Hf) + + 4C и (Ti + Zr + Hf + Ta) + 4C), удлинялись значительно сильнее — 331 и 213 % соответственно. Из этого можно сделать вывод, что гафний, содержащий в своем составе гидрид HfH_{1.63}, приводит к увеличению примесного газовыделения в процессе горения образцов.

Фотография микроструктуры продуктов горения смеси Ti + Hf + Zr + Nb + 4C и карта распределения элементов приведены на рис. 3. Видно, что все элементы, входящие в состав продукта, достаточно однородно распределены по площади поперечного сечения шлифа.

Горение смеси Me1 + Me2 + Me3 + Me4 + Me5 + 5C

Образец из смеси (Ti + Hf + Zr + Nb + Ta) + 5C сгорел полностью без предварительного подогрева. При этом его скорость горения оказалась меньше скорости горения сгоревших образцов из смесей Me + C и Mel + Me2 + Me3 + Me4 + 4C и составила всего 0,24 см/с. Значение расчетной адиабатической температуры горения смеси (Ti + Hf + + Zr + Nb + Ta) + 5C составило T_{ad} = 3290 K, что совпадает с T_{ad} для наиболее быстрогорящей смеси 4-х металлов с углеродом (Ti + Zr + Hf + Ta) + 4C (см. таблицу).

Так же как и в случае смесей 4-х металлов с углеродом, в составе продуктов горения смеси (Ti + Hf + Zr + Nb + Ta) + 5C, по результатам РФА, обнаружены три карбидные фазы на основе твердых растворов с одинаковым структурным типом В1 (пространственная группа Fm-3m), обладающие различными параметрами ячейки (рис. 4). Первая фаза по параметру ячейки наболее близка к HfC, вторая — к ZrC, третья — NbC или TaC (то же отмечено выше).

Элементный анализ шлифов продуктов горения позволил идентифицировать эти карбидные фазы (рис. 5). Ими оказались высокоэнтропийный карбид [Ti,Hf,Zr,Ta]C, содержащий 4 металла, и среднеэнтропийный карбид [Ti,Hf,Ta]C, содержащий 3 металла, также присутствуют следы высокоэнтропийного карбида, включающего все 5 металлов [Ti,Hf,Zr,Nb,Ta]C.



Рис. 3. Микроструктура продуктов горения смеси Ti + Hf + Zr + Nb + 4C (*a*) и карта распределения элементов ($\delta - e$)

 $\boldsymbol{\delta} - \mathbf{C}, \, \boldsymbol{e} - \mathbf{Ti}, \, \boldsymbol{e} - \mathbf{Zr}, \, \boldsymbol{\partial} - \mathbf{Nb}, \, \boldsymbol{e} - \mathbf{Hf}$

Fig. 3. Microstructure of combustion products of Ti + Hf + Zr + Nb + 4C mixture (*a*) and element distribution map ($\delta - e$) $\delta - C$, e - Ti, e - Zr, $\partial - Nb$, e - Hf



Рис. 4. Рентгенограмма продуктов синтеза смеси Me1 + Me2 + Me3 + Me4 + Me5 + 5C (Me – Ti, Ta, Zr, Hf, Nb) *1–3* – ГЦК-фазы; *a*, Å = 4,6360 (*1*), 4,6737 (*2*), 4,4748 (*3*)

Fig. 4. XRD of products of synthesis of Me1 + Me2 + Me3 + Me4 + Me5 + 5C mixture (where Me is Ti, Ta, Zr, Hf, Nb) I-3 - FCC phases; *a*, Å = 4.6360 (*I*), 4.6737 (*2*), 4.4748 (*3*)

Аналогично образцам предыдущих систем (содержащих 1 или 4 металла), образец из смеси (Ti + Hf + Zr + Nb + Ta) + 5C в процессе горения значительно удлинялся и диспергировался на отдельные фрагменты. Относительное удлинение образца составило 181 %, что попадает в интервал между максимальным и минимальным значениями удлинения для изученных систем, содержащих 1 или 4 металла.

Сильное удлинение образца в процессе горения затрудняло определение максимальной температуры горения с помощью термопары. Для измерения максимальной температуры горения были осуществлены эксперименты по сжиганию поджатых образцов. Образец предварительно поджимался, что ограничивало его удлинение. В результате оно уменьшалось на порядок (15 %), и удавалось измерить максимальную температуру горения, значение которой составило 1950 °С. Измеренная максимальная температура горения оказалась значительно ниже расчетной адиабатической — вероятно, из-за того, что при расчете не учитываются теплопотери. При такой температуре горения из 5 исходных металлов в волне горения плавятся только два — Ті и Zr. Остальные металлы (Hf, Nb, Ta) имеют температуру плавления выше экспериментально измеренной максимальной температуры горения смеси (Ti + Hf + Zr + Nb ++ Та) + 5С — ниже приведены температуры плавления компонентов смеси, °С:

Zr	
Ti	
Hf	
Nb	
Та	

Кроме того, поджатие образца и снижение на порядок его роста привели к увеличению скорости горения в разы — от 2,4 до 8,8 мм/с, что находится в хорошем соответствии с пионерской работой по исследованию влияния поджатия образцов на ско-



Рис. 5. Микроструктура продуктов горения образца из смеси Ti + Zr + Nb + Ta + Hf + 5C **Fig. 5.** Microstructure of combustion products of the sample made of Ti + Zr + Nb + Ta + Hf + 5C mixture

рость горения [25]. Как показали работы [23, 24], удлинение образца в процессе горения происходит за фронтом горения из-за выделения примесных газов. В случае поджатия образца, приводящего к затруднению его удлинения, давление этих газов, выделяющихся за фронтом в процессе горения, возрастает. В соответствии с выводами конвективно-кондуктивной модели горения это приводит к повышению скорости распространения фронта горения [26].

В дальнейшем из продуктов горения смесей 4 металлов с углеродом и 5 металлов с углеродом методом SPS планируется получение компактных образцов высокоэнтропийных карбидов.

Заключение

Исследованы горение и состав продуктов смесей Me + C, Me1 + Me2 + Me3 + Me4 + 4C (4 металла с углеродом в 5-ти комбинациях) и Me1 + Me2 + + Me3 + Me4 + Me5 + 5C (5 металлов с углеродом, 1 комбинация), где Me*i* — Ti, Hf, Nb, Zr, Ta.

В режиме горения синтезированы многокомпонентные карбиды, относящиеся к классу высокоэнтропийных соединений.

Из смесей 4 металлов с углеродом горение удалось осуществить в образцах, содержащих в составе Ti и Zr.

Измеренная максимальная температура горения смеси (Ti + Hf + Zr + Nb + Ta) + 5С составила 1950 °C.

Выводы работы могут быть полезны при получении новых материалов — высокоэнтропийных и среднеэнтропийных карбидов.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00277).

Авторы благодарны Н.И. Мухиной, С.Г. Вадченко, М.Л. Бусуриной за помощь в экспериментах и А.С. Рогачеву, Д.Ю. Ковалеву и Б.С. Сеплярскому за обсуждение.

Acknowledgments: *This work was supported by a grant from the Russian Science Foundation (Project No. 20-13-00277).*

The authors are grateful to N.I. Mukhina, S.G. Vadchenko, M.L. Busurina for their assistance in experiments and to A.S. Rogachev, D.Yu. Kovalev and B.S. Seplyarskii for the discussion.

Литература/References

 Мержанов А.Г., Боровинская И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений. ДАН СССР. 1972. Т. 204. No 2. C. 366—369. *Merzhanov A.G., Borovinskaya I.P.* Self-spreading hightemperature synthesis of refractory compounds. *Dokl. Chem.* 1972. Vol. 204. No. 2. P. 429–431.

 Агаджанян Н.Н., Долуханян С.К. Влияние реакционной среды на процесс горения системы Zr— Nb—С Физика горения и взрыва. 1996. Т. 32. No. 2. С. 31—37.

Agadzhanyan N.N., Dolukhanyan S.K. Effects of reaction medium on combustion of the Zr–Nb–C system. *Combust. Explos. Shock Waves.* 1996. Vol. 32. No. 2. P. 145–150. https://doi.org/10.1007/BF02097083.

 Епишин К.Л., Питюлин А.Н. Влияние некоторых параметров на горение системы Zr + C. Физика горения и взрыва. 1991. Т. 27. No. 4. C. 27–30.

Epishin K.L., Pityulin A.N. Effect of certain parameters on combustion of zirconium and carbon. *Combust. Explos. Shock Waves.* 1991. Vol. 27. No. 4. P. 415–418. https://doi.org/10.1007/BF00789549.

Шкиро В.М., Нерсисян Г.А., Боровинская И.П. Исследование закономерностей горения смесей тантала с углеродом. Физика горения и взрыва. 1978. Т. 14. No. 4. С. 58-64.

Shkiro V.M., Nersisyan G.A., Borovinskaya I.P. Principles of combustion of tantalum-carbon mixtures. *Combust. Explos. Shock Waves.* 1978. Vol. 14. No. 4. P. 455–460. https://doi.org/10.1007/BF00742950.

 Кирдяшкин А.И., Максимов Ю.М., Некрасов Е.А. О механизме взаимодействия титана с углеродом в волне горения. Физика горения и взрыва. 1981. Т. 17. No. 4. С. 33—36.

Kirdyashkin A.I., Maksimov Y.M., Nekrasov E.A. Titaniumcarbon interaction mechanism in a combustion wave. *Combust. Explos. Shock Waves.* 1981. Vol. 17. No. 4. P. 377–379. https://doi.org/10.1007/BF00761204.

 Рогачев А.С. О микрогетерогенном механизме безгазового горения. Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39. No. 2. C. 38–47

Rogachev A.S. Microheterogeneous mechanism of gasless combustion. *Combust. Explos. Shock Waves.* 2003. Vol. 39. No. 2. P. 150–158. https://doi.org/10.1023/ A:1022956915794.

Сеплярский Б.С., Абзалов Н.И., Кочетков Р.А., Лисина Т.Г. Влияние содержания поливинилбутираля на режим горения гранулированной смеси (Ti + C) + + xNi. Хим. физика. 2021. Т. 40. No. 3. C. 23—30. DOI: 10.31857/S0207401X21030109.

Seplyarskii B.S., Abzalov N.I., Kochetkov R.A., Lisina T.G. Effect of the polyvinyl butyral content on the combustion mode of the (Ti + C) + xNi granular mixture. *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2021. Vol. 15. No. 2. P. 242–249. DOI: 10.1134/S199079312102010X.

- Seplyarskii B.S., Kochetkov R.A., Lisina T.G., Abzalov N.I. Combustion of Ti—C powders and granules: Impact of carbon allotropy and Ti particle size. *Int. J. SHS*. 2022. Vol. 31. No. 1. P. 54—56. DOI: 10.3103/S1061386222010071.
- Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Mater. Sci. Eng. A.* 2004. Vol. 375–377. P. 213– 218. https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257.
- Rogachev A.S., Fourmont A., Kovalev D.Yu., Vadchenko S.G., Kochetov N.A, Shkodich N.F., Baras F., Politano O. Mechanical alloying in the Co–Fe–Ni powder mixture: Experimental study and molecular dynamics simulation. *Powder Technol.* 2022. Vol. 399. P. 117187. https://doi. org/10.1016/j.powtec.2022.117187.
- Zhang Z., Sheng H., Wang Z., Gludovatz B., Zhang Z., George E.P., Yu Q., Mao S.X., Ritchie R.O. Dislocation mechanisms and 3D twin architectures generate exceptional strength-ductility-toughness combination in CrCoNi medium-entropy alloy. Nat. Commun. 2017. Vol. 8. Art. 14390. P. 1–8. https://doi.org/10.1038/ncomms14390.
- Laplanche G., Kostka A., Reinhart C., Hunfeld J., Eggeler G., George E.P. Reasons for the superior mechanical properties of medium-entropy CrCoNi compared to highentropy CrMnFeCoNi. Acta Mater. 2017. Vol. 128. P. 292–303. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.02.036.
- Liu D., Wen T., Ye B., Chu Y. Synthesis of superfine high-entropy metal diboride powders. Scr. Mater. 2019. Vol. 167. P. 110–114. https://doi.org/10.1016/j. scriptamat.2019.03.038.
- Kochetov N.A., Rogachev A.S., Kovalev I.D., Vadchenko S.G. Combustion of transition metal—boron mixtures in argon gas. Int. J. SHS. 2021. Vol. 30. No. 4. P. 223–228. DOI: 10.3103/S106138622104004X.
- Braic V., Vladescu A., Balaceanu M., Luculescu C.R., Braic M. Nanostructured multi-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C hard coatings. Surf. Coat. Technol. 2012. Vol. 211. P. 117–121. DOI: 10.1016/j.surfcoat. 2011.09.033.
- Yan X., Constantin L., Lu Y.F., Silvain J.-F., Nastas M., Cui B. (Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})C high-entropy ceramics with low thermal conductivity. J. Am. Ceram. Soc. 2018. Vol. 101. No. 10. P. 4486–4491. DOI: 10.1111/jace.15779.
- Zhang Q., Zhang J., Li N., Chen W. Understanding the electronic structure, mechanical properties, and thermodynamic stability of (TiZrHfNbTa)C combined experiments and first-principles simulation. J. Appl. Phys. 2019. Vol. 126. No. 2. Art. 025101. P. 1–7. https://doi. org/10.1063/1.5094580.
- 18. Csanádi T., Castle E., Reece M., Dusza J. Strength enhancement and slip behaviour of high-entropy carbide

grains during micro-compression. *Sci. Rep.* 2019. Vol. 9. P. 10200. DOI: 10.1038/s41598-019-46614-w.

- 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. P. 8609. DOI: 10.1038/s41598-018-26827-1.
- Moskovskikh D.O., Vorotilo S., Sedegov A.S., Kuskov K.V., Bardasova K.V., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Zhukovskyi M., Mukasyan A.S. High-entropy (HfTaTiNbZr)C and (HfTaTiNbMo)C carbides fabricated through reactive high-energy ball milling and spark plasma sintering. *Ceram. Int.* 2020. Vol. 46. P. 19008–19014. https://doi. org/10.1016/j.ceramint.2020.04.230.
- Kovalev D.Yu., Kochetov N.A., Chuev I.I. Fabrication of high-entropy carbide (TiZrHfTaNb)C by high-energy ball milling. *Ceram. Int.* 2021. Vol. 47. P. 32626—32633. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.08.158.
- Kochetov N.A., Sytschev A.E. Effects of magnesium on initial temperature and mechanical activation on combustion synthesis in Ti—A1—Mg system. *Mater. Chem. Phys.* 2021. Vol. 257. P. 123727. https://doi.org/10.1016/j. matchemphys.2020.123727.
- Kamynina O.K., Rogachev A.S., Sytschev A.E., Umarov L.M. Spontaneous deformation during self-propagating high-temperature synthesis. *Int. J. SHS*. 2004. Vol. 13. No. 3. P. 193–204.
- Камынина О.К., Рогачев А.С., Умаров Л.М. Динамика деформации реагирующей среды при безгазовом горении. Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39. No. 5. C. 69—73.

Kamynina O.K., Rogachev A.S., Umarov L.M. Deformation dynamics of a reactive medium during gasless combustion. *Combust. Explos. Shock Waves.* 2003. Vol. 39. No. 5. P. 548–551. https://doi.org/10.1023/ A:1026161818701.

 Вершинников В.И., Филоненко А.К. О зависимости скорости безгазового режима горения от давления. Физика горения и взрыва. 1978. Т. 14. No. 5. С. 42—47. Vershinnikov V.I., Filonenko A.K. Pressure dependence

of rate of gas-free combustion. *Combust. Explos. Shock Waves.* 1978. Vol. 14. No. 5. P. 588–592. https://doi.org/10.1007/BF00789716.

 Сеплярский Б.С. Природа аномальной зависимости скорости горения безгазовых систем от диаметра. Докл. PAH. 2004. Т. 396. No. 5. С. 640—643. Seplyarskii B.S. The nature of anomalous dependence of burning velocity in «gasless» systems on sample diameter. Dokl. Phys. Chem. 2004. Vol. 396. No. 4—6. P. 130—133.