



Самораспространяющийся высокотемпературный синтез
Self-Propagating High-Temperature Synthesis



УДК 621.762

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-3-14-21>

Научная статья

Research article



Тепловой взрыв в смесях (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) с углеродом

С. Г. Вадченко¹, А. С. Седегов², И. Д. Ковалев¹

¹ Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН
Россия, 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Акад. Осипьяна, 8

² Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»
Россия, 119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4, стр. 1

✉ vadchenko@ism.ac.ru

Аннотация. В работе исследованы закономерности воспламенения и теплового взрыва механически активированных смесей (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) + 5C. Их готовили в 2 этапа – вначале проводили механическую активацию смесей порошков металлов для получения композитных частиц Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, затем добавляли углерод и проводили дополнительную активацию. При активации в течение 120 мин при скорости вращения барабанов 347 об/мин формировались твердые растворы на основе входящих в состав металлов и оставались крупные частицы тантала. Из полученных смесей прессовали таблетки, которые нагревали в атмосфере аргона до воспламенения. Процесс воспламенения включает в себя несколько стадий. На первой стадии происходит инертный нагрев. При $t = 420 \div 450$ °C начинается прогрессивный разогрев образца до температур 750–770 °C, при которых происходит фазовый переход, сопровождающийся эндотермическим эффектом. После фазового перехода температура резко повышается, и происходит тепловой взрыв, в результате чего формируются сложные карбиды и остается непрореагировавший тантал. Активированная смесь и высокоэнтропийный твердый раствор (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)₅C нестабильны, и при нагреве выше 1300 °C из них выделяются карбиды. При этом изменяется состав твердого раствора (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)₅C. С использованием последнего для разбавления активированной смеси на 25 % и 50 % для реакции (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) + 5C в интервале температур 1100–1580 °C была определена эффективная энергия активации $E_a = 34$ кДж/моль.

Ключевые слова: высокоэнтропийные сплавы, высокоэнтропийные карбиды, керамика, механическое активирование, тепловой взрыв

Для цитирования: Вадченко С.Г., Седегов А.С., Ковалев И.Д. Тепловой взрыв в смесях (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) с углеродом. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2023;17(3):14–21.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-3-14-21>

Thermal explosions in (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) carbon mixtures

S. G. Vadchenko¹, A. S. Sedegov², I. D. Kovalev¹

¹ Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences
8 Akademik Osipyan Str., Chernogolovka, Moscow region 142432, Russia

² National University of Science and Technology “MISIS”
4 bld. 1 Leninskiy Prosp., Moscow 119049, Russia

✉ vadchenko@ism.ac.ru

Abstract. This research focuses on investigating the ignition and thermal explosion behavior of (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) + 5C mixtures that have been mechanically activated. First, we mechanically activated the metal powder mixtures to produce composite particles consisting of Ti, Zr, Hf, Nb, and Ta, followed by the addition of carbon, and re-activation. An activation time of 120 min at 347 rpm resulted in the formation of solid solutions from the metals in the mixture, while large tantalum particles were preserved. The resulting mixtures were then pressed into pellets, which were heated in argon until ignition occurred. The ignition process involves multiple phases, with

the first being inert heating, followed by progressive heating at $t = 420\div 450$ °C, and a subsequent endothermic phase transformation at 750–770 °C. The temperature then rises rapidly, resulting in a thermal explosion that forms complex carbides, leaving some unreacted tantalum behind. The (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) C_5 activated mixtures and high entropy solid solution are unstable and release titanium and zirconium carbides when heated above 1300 °C, causing changes to the composition of the (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) C_5 final product. When diluted by adding 25 and 50 % of the final product, the effective activation energy E_a for the (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) + 5C reaction in the 1100–1580 °C temperature range was found to be 34 kJ/mol.

Keywords: high-entropy alloys, high-entropy carbides, ceramics, mechanical activation, thermal explosion

For citation: Vadchenko S.G., Sedegov A.S., Kovalev I.D. Thermal explosions in (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) carbon mixtures. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2023;17(3):14–21. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-3-14-21>

Введение

С 2004 г. в мире начали интенсивно исследовать высокоэнтروпийные сплавы (ВЭС), особое место среди которых занимают высокоэнтропийные керамики на основе оксидов, боридов, карбидов, нитридов и гидридов [1]. Наибольшее число статей посвящается высокоэнтропийным карбидам (ВЭК), обладающим рядом уникальных свойств [1–3]. Так, ВЭК на основе Ti, Zr, Hf, Nb и Ta образует стабильное монофазное соединение [4–7] и имеет высокие механические показатели [8–11], низкую теплопроводность [12], а также показывает хорошую стойкость к окислению [13–15] и биосовместимость [16; 17].

К настоящему времени известно более 20 различных способов получения ВЭС [1]. Наиболее часто применяют механическую активацию (МА), искровое плазменное спекание (ИПС), восстановление из оксидов, горячее прессование и др. Благодаря высокой теплоте реакции переходных металлов IV–V групп с углеродом, бором, азотом и кремнием для изготовления ВЭС применяется метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [18; 19]. Как правило, в этом случае для получения монофазного ВЭК продукт, полученный в результате СВС, дополнительно обрабатывают методом ИПС. Несмотря на преимущество СВС, заключающееся в сокращении времени изготовления продукта, механизм теплового взрыва и горения многокомпонентных смесей, образующих ВЭК, практически не изучен.

Цель данной работы – исследование кинетики и механизма процессов образования продуктов при тепловом взрыве в смесях (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) + 5C.

Материалы и методика эксперимента

В качестве исходных материалов использовались промышленно выпускаемые в РФ порошки:

- гафний (Hf) марки ГФМ-1 (ТУ 48-4-176-85, чистота 99,1 %, средний размер частиц $d = 180$ мкм);
- тантал (Ta) ТаП-1 (ТУ 1870-258-00196109-01, чистота 99,9 %, $d = 40\div 63$ мкм);
- титан (Ti) ПТМ-1 (ТУ 14-22-57-92, чистота 99,2 %, $d = 5\div 15$ мкм);

- ниобий (Nb) НБП-1а (ГОСТ 26252-84, чистота 99,7 %, $d < 63$ мкм);
- цирконий (Zr) ЦЦРК-1 (ТУ 48-4-234-84, чистота 99,6 %, $d = 40\div 63$ мкм);
- порошок графита (ГОСТ 23463-79, чистота 99,9999 %, ОСЧ 8–4, $d < 140$ мкм).

Все процессы активации и воспламенения проводили в атмосфере аргона чистотой 99,998 %. Смесью порошков готовили в 2 этапа. На первом – смесь металлов в эквимольном соотношении Ta + Ti + Nb + Zr + Hf активировали в планетарной мельнице Активатор 2S (ЗАО «Активатор», г. Новосибирск, Россия). Обработку смеси проводили в предварительно вакуумированных стальных барабанах, а затем заполненных аргоном до 6 атм. Соотношение масс смеси и шаров равнялось 1:18. Масса размалывающих шаров диаметром 5–7 мм составляла 360 г, а навески порошков – 20 г. Скорость вращения барабанов – 347 об/мин, время обработки – 120 мин. Для предотвращения налипания порошка на стенки барабанов и сами шары в смесь добавляли 1 мас. % стеариновой кислоты. В результате обработки получали частицы металлического композита.

Для предотвращения окисления и самовоспламенения выгрузку композитного порошка проводили в перчаточном боксе в атмосфере аргона, там же в него добавлялся порошок графита в расчете на образование соединения (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) C_5 . Полученную смесь активировали в тех же условиях в течение 60 мин. После активации порошок пассивировали. Для этого барабан на 1–2 с открывали на воздухе, закрывали и выдерживали 10–12 ч. Часть порошка из композитных частиц и графита смешивали в фарфоровой ступке в течение 30 мин до получения однородной массы с высокоэнтропийным сплавом (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) C_5 , полученным методом СВС. Концентрация конечного продукта в этих смесях составляла 25 и 50 %. Из полученных смесей прессовали образцы диаметром $D = 3$ мм, высотой до 1,0–1,5 мм.

Схема проведения экспериментов по определению температуры воспламенения показана на рис. 1 [20]. Цилиндрические образцы укладывали на плоскую термопару толщиной 30 мкм в тигель из

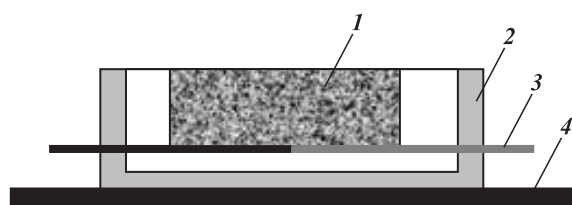


Рис. 1. Схема измерения температуры воспламенения образцов

1 – образец, 2 – тигель, 3 – термопара, 4 – графитовый ленточный нагреватель

Fig. 1. Sample ignition temperature measurements

1 – sample, 2 – crucible, 3 – thermocouple, 4 – graphite strip heater

нитрида бора или графита. Тигель размещался на графитовой ленте, нагреваемой электрическим током до температуры воспламенения или плавления образца. Точность измерения температуры контролировали по реперным точкам плавления Zn, Al и Cu; ошибка при $t \leq 1100^\circ\text{C}$ не превышала $\pm 10^\circ\text{C}$. Показания термопары регистрировали с частотой 1 кГц.

Рентгенофазовый анализ (РФА) исходных образцов и продуктов после воспламенения осуществляли на дифрактометре ДРОН 3М на CuK_α -излучении (НПП «Буревестник», г. Санкт-Петербург, Россия). Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) проводили на микроскопе LEO 1450 VP («Carl Zeiss», Германия).

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 показана микроструктура шлифов исходных композитных частиц Ti, Zr, Hf, Nb и Ta. Относительно небольшая интенсивность МА смеси

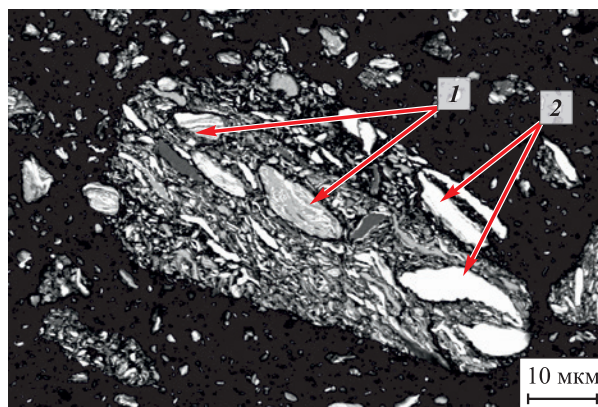


Рис. 2. Микроструктура частицы смеси (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) после активации и пассивации

1 – слоистые включения, 2 – частицы тантала

Fig. 2. Microstructure of a (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) mixture particle after activation and passivation

1 – layered inclusions, 2 – tantalum particles

металлов не позволила получить однородные композитные частицы, поэтому они состояли как из слоистых включений (1), так и отдельных крупных частиц тантала (2).

Из-за небольшой локальности зонда достоверно охарактеризовать более мелкие частицы и слои не удалось, по данным СЭМ они включают все исходные элементы. Согласно результатам РФА (рис. 3) пики металлов на рентгенограмме сдвинуты влево, что говорит об образовании твердых растворов. Пики тантала и ниобия практически совпадают. Небольшой пик, расположенный около 40° , близок к 100 %-ному пику титана, который образует твердые растворы с танталом, ниобием, гафнием и цирконием.

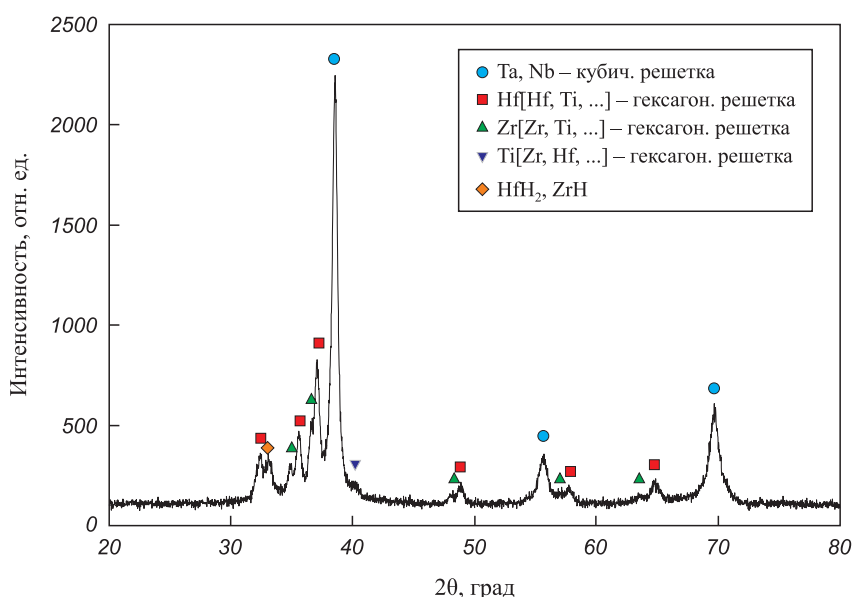


Рис. 3. Рентгенограмма смеси (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) + 5C после процессов активации и пассивации

Fig. 3. XRD image of the (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) + 5C mixture after activation and passivation

Образование твердых растворов подтверждается появлением плато (рис. 4) на термограммах, полученных при различных скоростях нагрева (V) образцов на начальном участке ($t < 450$ °C). Для сравнения показана термограмма нагрева образца из титана.

Температура воспламенения (t_{ig}) составляет 1030 °C при высоких скоростях нагрева, понижается с их уменьшением и устанавливается на уровне 760 °C. Из характера термограмм видно, что этой температуре соответствует фазовый переход, сопровождающийся значительным эндотермическим эффектом. В результате на термограммах появляется изотермический участок. Температуры α - β -перехода металлов IV группы, входящих в состав смеси, составляют $t_{\alpha-\beta} = 882, 865$ и 1743 °C для титана, циркония и гафния соответственно, и они значительно выше, чем наблюдаемые на термограммах. Следует отметить, что образование твердых растворов при механической активации может приводить к понижению температуры α - β -перехода в титане. Так, согласно [21; 22], в эквиатомных твердых растворах титана с цирконием величина $t_{\alpha-\beta}$ может уменьшиться до 560–600 °C. Полиморфные превращения в метастабильных твердых растворах Ti–Nb могут протекать при $t = 425\div 600$ °C [23].

Как правило, при полиморфном переходе увеличиваются коэффициенты диффузии. В данном случае это приводит к ускорению взаимодействия твердых растворов с углеродом, и величина $t_{\alpha-\beta}$ становится критической температурой теплового взрыва (t_c). Скорости нагрева образца на начальной стадии (V_1) и после воспламенения (V_2) следующие:

t_c , °C	760	760	770	790	830	1000
V_1 , °C/c	45	47	53	68	95	240
V_2 , °C/c	4250	5400	9400	11 300	8700	6500

Видно, что скорость нагрева образца V_2 при температуре выше критической на 2 порядка больше средней скорости нагрева V_1 на начальном этапе до 450 °C, что свидетельствует о тепловом взрыве.

На рис. 5 показана рентгенограмма продуктов теплового взрыва активированной смеси (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) + 5C. Ее воспламенение обусловлено образованием карбидов или твердых растворов углерода в металлах, но оно не приводит к формированию конечного продукта. Из-за малого времени пребывания образца при высокой температуре и быстрого охлаждения часть металлов не успевают прореагировать. Сравнивая рентгенограммы на рис. 3 и 5, можно видеть, что при тепловом взрыве вследствие образования карбидов на основе гафния и ниобия изменяется соотношение между интенсивностями пиков.

Для исследования кинетики реакции взаимодействия в этой системе исходную смесь разбавляли конечным продуктом (Ta, Ti, Nb, Zr, Hf)C₅, полученным методом СВС. На рис. 6 показаны термограммы нагрева образцов при концентрации конечного продукта в смеси 25 и 50 %.

На рис. 7 показаны рентгенограммы продуктов, полученных при разбавлении активированной смеси (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) + 5C конечным продуктом на 25 и 50 %, а также его рентгенограмма.

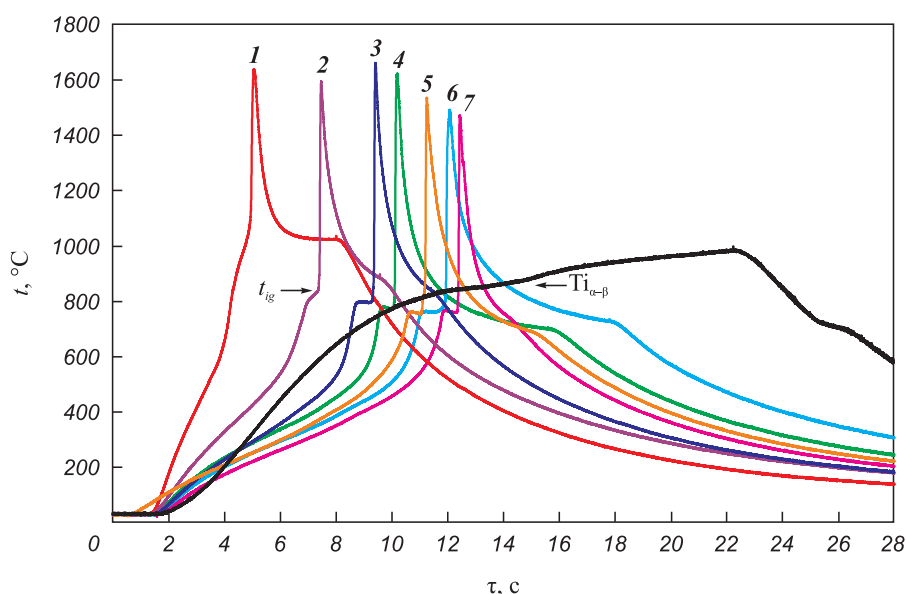


Рис. 4. Термограммы при различных скоростях нагрева образцов из смеси (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) + 5C и образца из титана V , °C/c: 240 (1), 95 (2), 72 (3), 68 (4), 53 (5), 47 (6) и 45 (7)

Fig. 4. Thermal curves for various heating rates of the (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) + 5C mixture and titanium samples V , °C/s: 240 (1), 95 (2), 72 (3), 68 (4), 53 (5), 47 (6) and 45 (7)

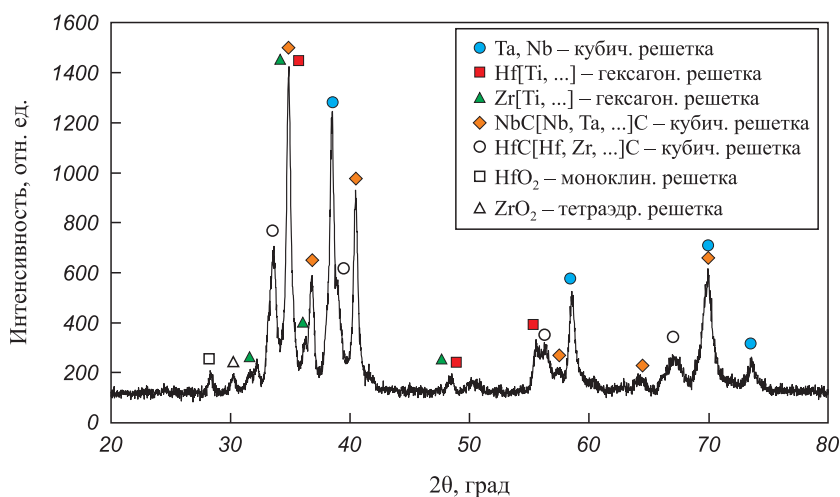


Рис. 5. Рентгенограмма продуктов теплового взрыва активированной смеси (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) + 5C

Fig. 5. XRD image of the thermal explosion products of the activated (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) + 5C mixture

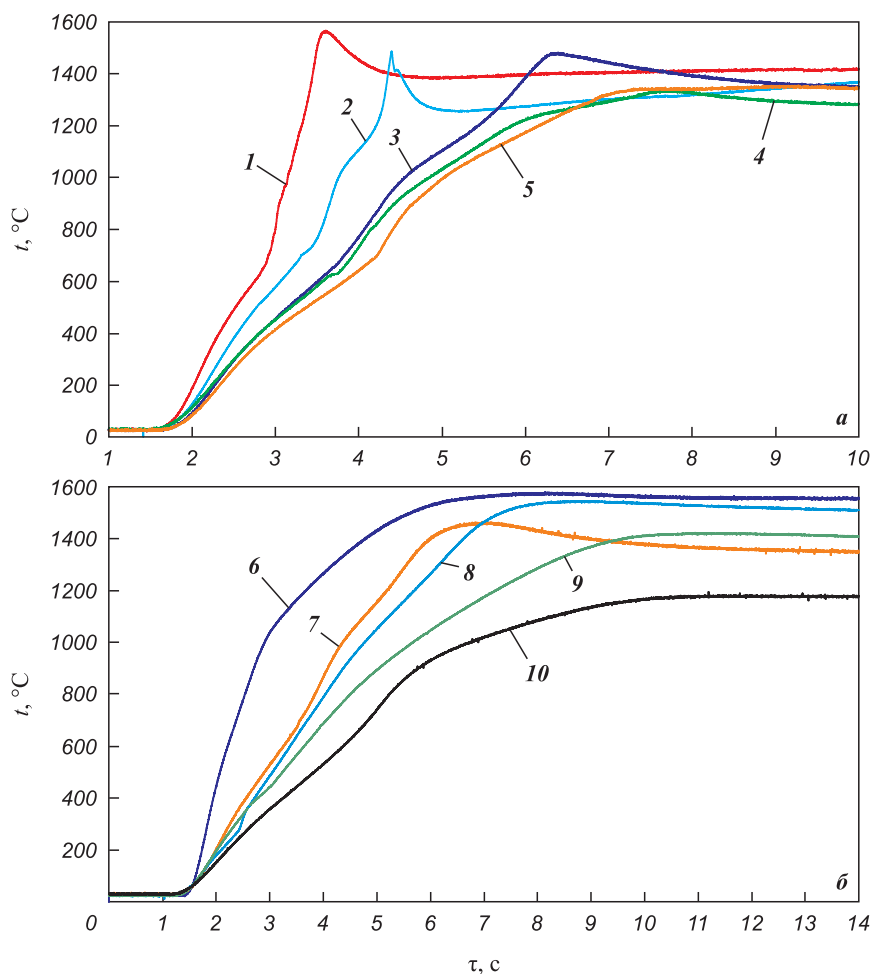


Рис. 6. Термограммы при различных скоростях нагрева образцов из смесей (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) + 5C, содержащих 25 (а) и 50 % (б) конечного продукта (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)₅C₅

а – $V = 550$ °C/с (1), 480 (2), 310 (3), 280 (4) и 140 (5)

б – $V = 730$ °C/с (6), 340 (7), 310 (8), 295 (9) и 190 (10)

Fig. 6. Thermal curves for various heating rates of the (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) + 5C mixtures containing 25 (a) and 50 % (б) of the (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)₅C₅ final product

а – $V = 550$ °C/s (1), 480 (2), 310 (3), 280 (4) and 140 (5)

б – $V = 730$ °C/s (6), 340 (7), 310 (8), 295 (9) and 190 (10)

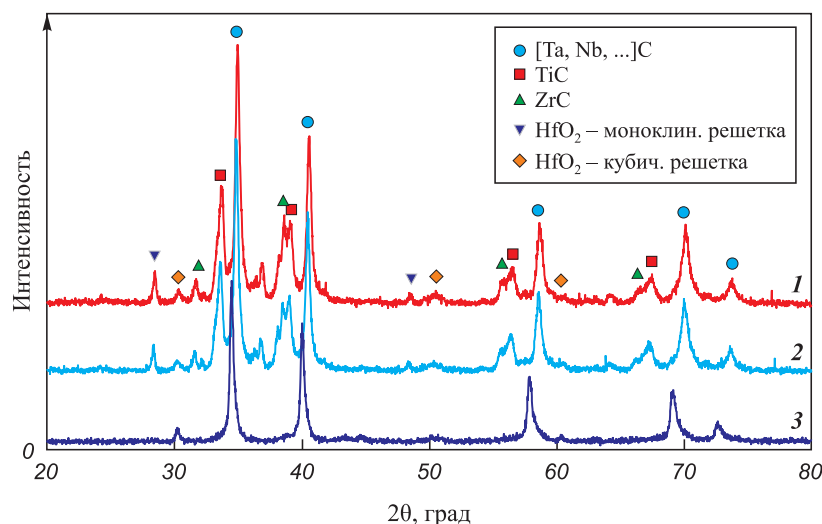


Рис. 7. Рентгенограммы продуктов нагрева активированной смеси (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) + 5C, разбавленной на 25 % (1) и 50 % (2), и конечного продукта (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)C₅ (3)

Fig. 7. XRD images of the products obtained by heating the activated (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) + 5C mixture diluted by 25 % (1) and 50 % (2) of the (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)C₅ final product (3)

Рентгенограммы продуктов, образовавшихся при нагреве разбавленных смесей, практически одинаковы. Основная фаза, сформировавшаяся при разбавлении, сохраняет кубическую решетку, но с другими параметрами. При этом на рентгенограммах появляются пики, соответствующие карбидам титана и циркония. На рентгенограмме активированной смеси (см. рис. 3) пики титана и циркония слабо выражены. Но при нагреве выше 1300 °C хорошо проявляются пики, принадлежащие карбидам на их основе. Исходя из этого можно сделать вывод, что при $t > 1300$ °C твердые растворы, образующиеся после активации, и разбавляющая высокоэнтропийная фаза при высоких температурах нестабильны, и при нагреве выше 1300 °C из них выделяются карбиды титана и циркония. При этом изменяется состав высокоэнтропийной фазы (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)C₅.

Так как состав продуктов воспламенения разбавленных систем практически одинаков, для оценки энергии активации по уравнению Киссинджера использовали данные по зависимости максимальной температуры от скорости нагрева при двух рассмотренных разбавлениях. Интенсивность реакции в разбавленных смесях существенно уменьшалась, перегрев образца был небольшим, и в используемых относительно тонких образцах (около 1 мм) градиент температуры по сечению образца незначителен. Учитывая все это, была определена энергия активации реакции образования высокоэнтропийной фазы (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)C₅:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{\max}^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT_{\max}}$$

где β – скорость нагрева, град/с; E_a – энергия активации, кДж/моль; $R = 8,314$ Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная; A – предэкспоненциальный коэффициент в уравнении Аррениуса (частота столкновения частиц, с⁻¹); $T_{\max}$ – максимум температуры, К.

На рис. 8 показана зависимость $\ln\left(\frac{\beta}{T_{\max}^2}\right)$ от $T_{\max}^{-1}$.

Для реакции разбавленных конечным продуктом активированных смесей (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) + 5C эффективная энергия активации в интервале температур 1100–1580 °C составила $E_a = 34$ кДж/моль, что в 4–5 раз ниже значений, рассчитанных по экспериментальным данным для безгазового горения систем

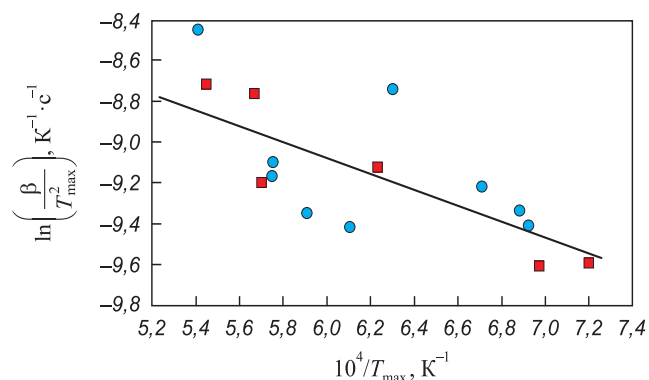


Рис. 8. Результаты оценки энергии активации реакции по уравнению Киссинджера
Разбавление конечным продуктом активированных смесей (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) + 5C на 25 % (■) и 50 % (●)

Fig. 8. The reaction activation energy estimated with Kissinger's equation
The activated mixtures (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) + 5C are diluted by adding 25 % (■) and 50 % (●) of the final product

металл–углерод [24]. Одной из причин этого может быть повышение реакционной способности металлов за счет измельчения, улучшения контактов между реагентами и увеличения дефектности кристаллической решетки металлов при механоактивации.

Выводы

1. При механической активации смесей (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) + 5C в течение 120 мин и скорости вращения барабанов 347 об/мин формируются композитные частицы и твердые растворы на основе Ti, Zr, Hf, Nb и Ta, но при этом в смеси остаются отдельные частицы тантала.

2. Процесс воспламенения активированной смеси (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) + 5C состоит из нескольких стадий, включающих инертный нагрев, прогрессивный разогрев образца при достижении температуры 420–450 °C и фазовый переход при 750–770 °C, после которого наступает резкое повышение температуры – тепловой взрыв.

3. Несмотря на высокие температуры, из-за малого времени протекания теплового взрыва формируются сложные карбиды и остается непрореагировавший тантал.

4. Активированные смеси и высокоэнтропийный твердый раствор нестабильны, при нагреве выше 1300 °C из них выделяются карбиды титана и циркония. При этом изменяется состав конечного продукта (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)_{C₅}.

5. Полученное значение эффективной энергии активации для реакции в смеси (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) + 5C ($E_a = 34$ кДж/моль) в 4–5 раз ниже по сравнению с полученными в реакциях горения металлов с углеродом. Это может быть следствием механической активации смеси.

Список литературы / References

1. Akrami S., Edalati P., Fujii M., Edalati K. High-entropy ceramics: Review of principles, production and applications. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2021;146: 100644. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2021.100644>
2. Ye B., Wen T., Huang K., Wang C.Z., Chu Y. First-principles study, fabrication, and characterization of (Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})C high-entropy ceramic. *Journal of the American Ceramic Society*. 2019;102(7):4344–4352. <https://doi.org/10.1111/jace.16295>
3. 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. *Journal of Applied Physics*. 2019;126(2):025101. <https://doi.org/10.1063/1.5094580>
4. Kochetov N.A., Kovalev I.D. Synthesis and thermal stability of the multielement carbide (TaZrHfNbTi)_{C₅}. *Inorganic Materials*. 2021;57(1):8–13. <https://doi.org/10.1134/S0020168520120109>
5. Kovalev D.Yu., Kochetov N.A., Chuev I.I. Fabrication of high-entropy carbide (TiZrHfTaNb)C by high-energy ball milling. *Ceramics International*. 2021;47(23):32626–32633. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.08.158>
6. Sarker P., Harrington T.J., Gild J., Sarker P., Toher C., Rost C.M., Dippo O.F., McElfresh C., Kaufmann K., Marin E., Borowski L., Hopkins P.E., Luo J., Curtarolo S., Brenner D.W., Vecchio K.S. Phase stability and mechanical properties of novel high entropy transition metal carbides. *Acta Materialia*. 2019;166:271–280. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.12.054>
7. Sarker P., Harrington T.J., Toher C., Oses C., Samiee M., Maria J.P., Brenner D.W., Vecchio K.S., Curtarolo S. High-entropy high-hardness metal carbides discovered by entropy descriptors. *Nature Communications*. 2018;9:4980. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-07160-7>
8. Jiang S., Shao L., Fan T., Duan J.M., Chen X.T., Tang B.Y. Mechanical behavior of high entropy carbide (HfTaZrTi)C and (HfTaZrNb)C under high pressure: Ab initio study. *International Journal of Quantum Chemistry*. 2020;121(5): 1–11. <https://doi.org/10.1002/qua.26509>
9. Moskovskikh D.O., Vorotilo S., Sedegov A.S., Kuskov K.V., Bardasova K.V., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Zhukovskiy M., Mukasyan A.S. High-entropy (HfTaTiNbZr)C and (HfTaTiNbMo)C carbides fabricated through reactive high-energy ball milling and spark plasma sintering. *Ceramics International*. 2020;46(11B):19008–19014. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.230>
10. 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>
11. 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>
12. Chen H., Xiang H., Dai F.Z., Liu J., Lei Y., Zhang J., Zhou Y. High porosity and low thermal conductivity high entropy (Zr_{0.2}Hf_{0.2}Ti_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})C. *Journal of Materials Science & Technology*. 2019;35(8):1700–1705. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.04.006>
13. Ye B., Wen T., Liu D., Chu Y. Oxidation behavior of (Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})C high-entropy ceramics at 1073–1473 K in air. *Corrosion Science*. 2019;153: 327–332. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.04.001>
14. Ye B., Wen T., Chu Y. High-temperature oxidation behavior of Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})C high-entropy ceramics in air. *Journal of the American Ceramic Society*. 2020; 103(1):500–507. <https://doi.org/10.1111/jace.16725>
15. Wang H., Cao Y., Liu W., Wang Y. Oxidation behavior of (Hf_{0.2}Ta_{0.2}Zr_{0.2}Ti_{0.2}Nb_{0.2})C-xSiC ceramics at high temperature. *Ceramics International*. 2020;46(8A):11160–11168. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.01.137>
16. Braic V., Vladescu A., Balaceanu M., Luculescu C.R., Braic M. Nanostructured multi-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C hard coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2012;211:117–121. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.09.033>

17. Braic V., Balaceanu M., Braic M., Vladescu A., Panzeri S., Russo A. Characterization of multiprincipal-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C coatings for biomedical applications. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2012;10:197–205. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2012.02.020>
18. Merzhanov A.G., Borovinskaya I.P. Self-propagated high-temperature synthesis of refractory inorganic compounds. *Doklady Chemistry Proceedings of the Academy of Sciences of the USSR. Chemistry Section*. 1972;204(2):429–433.
19. Tallarita G., Licheri R., Garroni S., Orrù R., Cao G. Novel processing route for the fabrication of bulk high-entropy metal diborides. *Scripta Materialia*. 2019;158:100–104. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.08.039>
20. Vadchenko S.G., Boyarchenko O.D., Shkodich N.F., Rogachev A.S. Thermal explosion in various Ni–Al systems: Effect of mechanical activation. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2013;22(1):60–64. <https://doi.org/10.3103/S1061386213010123>
21. Okamoto H. Desk handbook: Phase diagrams for binary alloys. 2nd Ed. Edited by ASM International Materials Park, Ohio, USA. 2010. 855 p.
22. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. В 3 т. Т. 1. Под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. 992 с.
23. Zhang Y., Liu H., Jin Z. Thermodynamic assessment of the Nb–Ti system. *Calphad*. 2001;25(2):305–317. [https://doi.org/10.1016/S0364-5916\(01\)00051-7](https://doi.org/10.1016/S0364-5916(01)00051-7)
24. Mukasyan A.S., Rogachev A.S. Discrete reaction waves: Gasless combustion of solid powder mixtures. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2008;34(3):377–416. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2007.09.002>
25. Егорычев К.Н., Курбаткина В.В., Левашов Е.А. Перспективы применения механического активирования низкоэкзотермических материалов для синтеза композиционных материалов СВС-технологией. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 1996;(6):49–52.
Egorychev K.N., Kurbatkina V.V., Levashov E.A. Prospects for the use of mechanical activation of low-exothermal materials for synthesis of composite materials by SHS technology. *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya*. 1996;(6):49–52. (In Russ.).
26. Корчагин М.А. Тепловой взрыв в механически активированных низкокалорийных составах. *Физика горения и взрыва*. 2015;51(5):77–86. <http://dx.doi.org/10.15372/FGV20150509>
Korchagin M.A. Thermal explosion in mechanically activated low-calorie compositions. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. 2015;51(5):578–586. <https://doi.org/10.1134/S0010508215050093>

Сведения об авторах



Information about the Authors

Сергей Георгиевич Вадченко – к.ф.-м.н., вед. науч. сотрудник лаборатории динамики микрогетерогенных процессов, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерзханова Российской академии наук (ИСМАН).

 **ORCID:** 0000-0002-2360-2114

 **E-mail:** vadchenko@ism.ac.ru

Алексей Сергеевич Седегов – инженер НИЦ «Конструкционные керамические наноматериалы», Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС».

 **ORCID:** 0000-0002-4927-8930

 **E-mail:** a.sedegov@misys.ru

Иван Дмитриевич Ковалев – к.ф.-м.н., ст. науч. сотрудник лаборатории рентгеноструктурных исследований, ИСМАН.

 **ORCID:** 0000-0003-4710-837X

 **E-mail:** i2212@yandex.ru

Sergey G. Vadchenko – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Leading Researcher, Microheterogenic Process Dynamics Laboratory, Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, Russian Academy of Sciences.

 **ORCID:** 0000-0002-2360-2114

 **E-mail:** vadchenko@ism.ac.ru

Aleksei S. Sedegov – Engineer, Structural Nanoceramics Research Center, National University of Science and Technology “MISIS”

 **ORCID:** 0000-0002-4927-8930

 **E-mail:** a.sedegov@misys.ru

Ivan D. Kovalev – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, X-Ray Structural Research Laboratory, Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, Russian Academy of Sciences.

 **ORCID:** 0000-0003-4710-837X

 **E-mail:** i2212@yandex.ru

Вклад авторов



Contribution of the Authors

С. Г. Вадченко – определение целей работы, проведение экспериментов, написание текста статьи.

А. С. Седегов – подготовка смесей и исходных образцов, участие в обсуждении результатов.

И. Д. Ковалев – проведение рентгенофазового анализа, участие в обсуждении результатов.

S. G. Vadchenko – problem statement, tests, text authoring.

A. S. Sedegov – mixture and sample preparation, discussion.

I. D. Kovalev – XRD analysis, discussion.

Статья поступила 22.06.2022 г.
Доработана 11.11.2022 г.
Принята к публикации 19.12.2022 г.

Received 22.06.2022
Revised 11.11.2022
Accepted 19.12.2022