

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ  
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 621.762

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОЙ  
КЕРАМИКИ (HfTiCN)-TiB<sub>2</sub>

© 2022 г. Н. С. Евсеев<sup>а</sup>, \*, А. Е. Матвеев<sup>а</sup>, П. Ю. Никитин<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет, пр-т Ленина, 36, Томск, 634050 Россия

\*e-mail: evseevns@gmail.com

Поступила в редакцию 15.12.2021 г.

После доработки 05.03.2022 г.

Принята к публикации 10.03.2022 г.

Исследован фазовый состав и структура композиционного керамического материала (HfTiCN)-TiB<sub>2</sub>, полученного на основе высокоэнтропийной системы Hf-Ti-C-N-B в режиме сопряженного самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС, горения). Количественная оценка с помощью метода Ритвельда показала, что содержание фазы HfTiCN в продуктах горения составляет 40 мас. %, а содержание фазы TiB<sub>2</sub> – 60 мас. %. Установлено, что структура СВС-материалов состоит из частиц и агломератов HfTiCN, распределенных в матрице TiB<sub>2</sub>. Средний размер частиц TiB<sub>2</sub> и HfTiCN составляет 6.1 и 3.3 мкм соответственно. Предложен вероятный механизм образования композиционного материала (HfTiCN)-TiB<sub>2</sub> в режиме сопряженного самораспространяющегося высокотемпературного синтеза системы Hf-Ti-C-N-B. Представленные результаты свидетельствуют о принципиальной возможности получения методом СВС композиционного керамического материала (HfTiCN)-TiB<sub>2</sub>.

**Ключевые слова:** самораспространяющийся высокотемпературный синтез, композиционные материалы, высокоэнтропийная керамика, диборид титана, фазовый состав, структура

**DOI:** 10.31857/S0044457X22080098

ВВЕДЕНИЕ

Развитие современных технологий невозможно без создания новых материалов с повышенными физико-механическими характеристиками (рабочая температура, стойкость к окислению, твердость, прочность и др.). В последнее время внимание ученых сконцентрировано на высокоэнтропийных сплавах (ВЭС) и керамических материалах на их основе [1–3]. Уникальность таких материалов объясняется высоким значением энтропии смешения, которая растет с увеличением числа компонентов, входящих в систему. Согласно классической термодинамике, повышение энтропии приводит к снижению свободной энергии (потенциал Гиббса) [4]. Снижение свободной энергии существенно повышает возможность образования фаз, состоящих из атомов различных элементов, что приводит к существенному искажению кристаллической решетки. Вследствие этих особенностей высокоэнтропийные материалы обладают рядом улучшенных физико-механических свойств по сравнению с традиционными (двух- или трехкомпонентными) материалами. Высокоэнтропийные сплавы получают, как правило, методом плавления исходных металлических компонентов. В работе [5] авторы продемонстрировали успешное применение метода дугового плавления смеси металлов Co-Cr-Cu-Fe-Ni-Ti в

атмосфере аргона для получения высокоэнтропийного сплава CoCrCuFeNiTi. Полученный сплав обладает уникальным сочетанием прочности при растяжении (до 1650 МПа) и большой пластичности (22%).

В работе [6] исследована термодинамическая стабильность высокоэнтропийной керамики Ca<sub>3</sub>Fe<sub>3.5-x</sub>Ti<sub>2x</sub>V<sub>1.5-x</sub>O<sub>12</sub>, полученной в режиме высокотемпературного твердофазного синтеза на основе системы (1.5-x)CaVO<sub>9</sub>-(3.5-x)Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-(2x)CaTiO<sub>3</sub>-(3.5-x)O<sub>2</sub> в интервале температур 1100–1483 К. Установлено, что в процессе синтеза формируются твердые растворы замещения, в которых ионы железа и ванадия замещаются ионами титана. При этом показано, что увеличение концентрации титансодержащего компонента приводит к повышению энтропии системы (-61.0 Дж/(моль К) и снижению свободной энергии Гиббса (-30 К Дж/моль). Способ получения высокоэнтропийной боридной керамики (Hf<sub>0.2</sub>Zr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.2</sub>Mo<sub>0.2</sub>Ta<sub>0.2</sub>)B<sub>2</sub> продемонстрирован в работе [7]. В качестве исходных материалов были использованы порошки диборидов гафния, циркония, титана, молибдена и тантала. Результаты исследований показали, что в процессе искрового плазменного спекания формируется двумерная высокоэнтропийная фаза (Hf<sub>0.2</sub>Zr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.2</sub>Mo<sub>0.2</sub>Ta<sub>0.2</sub>)B<sub>2</sub>,

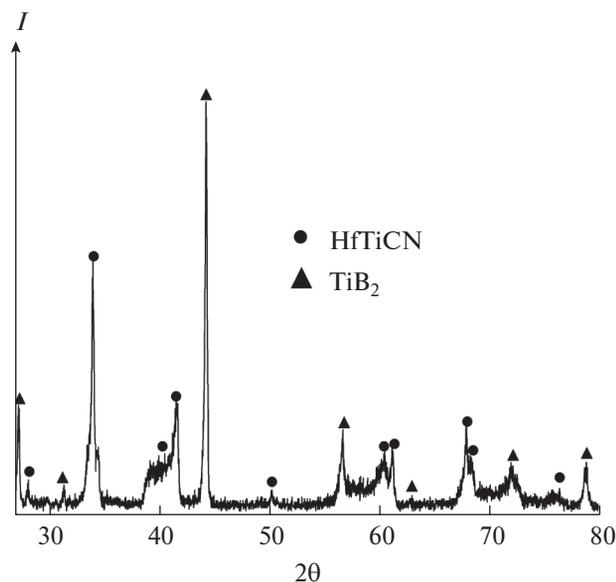


Рис. 1. Дифрактограмма продуктов горения системы Hf–Ti–C–N–B.

состоящая из слоев атомов металлов, разделенных слоями атомов бора. Авторы работы показали, что полученная высокоэнтропийная боридная керамика обладает повышенной твердостью и стойкостью к окислению по сравнению с традиционными боридами, полученными в таких же условиях. Данные исследования показывают, что энтропия смешения в керамических материалах, полученных на основе многокомпонентной системы, существенно влияет на их структуру и свойства.

Одним из перспективных и высокоэффективных методов получения простых керамик является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), который базируется на высокотемпературных экзотермических реакциях исходных компонентов смеси [8–11]. Методом СВС были получены такие классы соединений, как карбиды [12], бориды [13], нитриды [14], силициды [15], интерметаллиды [16], а также композиционные материалы различного состава [17–20]. Одним из преимуществ этого метода является контроль фазового состава и структуры продуктов реакции в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [21–23]. Ранее авторами настоящей работы были предложены новые методы получения борида алюминия-магния  $\text{AlMgB}_{14}$  и композита  $\text{AlMgB}_{14}\text{-TiB}_2$ . Преимущество этих методов заключается в том, что процессы синтеза осуществляются за счет тепла донорной системы, которая находится внутри основной смеси или является внешним источником энергии (химическая печь) [24–26]. В работах [27, 28] демонстрируется успешное применение СВС для получения высокоэнтропийного сплава  $\text{CoCrFeNiMnAl}_x$ . Получение ВЭС методом

самораспространяющегося высокотемпературного синтеза осуществляли в режиме алюмотермической реакции из смеси порошков алюминия и оксидов  $\text{NiO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с последующим отделением оксида алюминия от целевой фазы. Исследование фазового состава целевого материала, полученного из порошковой смеси оксидов с концентрацией алюминия  $x = 0.2$ , показало наличие одной фазы твердого раствора с ГЦК-решеткой.

На основании вышеизложенного мы предполагаем, что метод СВС может успешно применяться для получения высокоэнтропийных керамических материалов и композитов на их основе.

Цель настоящей работы – изучение фазового состава и структуры материалов, полученных из высокоэнтропийной системы Hf–Ti–C–N–B в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных компонентов использовали порошки гафния (дисперсность  $<300$  мкм, чистота  $>99\%$ ), титана (дисперсность  $<280$  мкм, чистота  $>99\%$ ), бора (дисперсность  $<0.6$  мкм, чистота  $>99\%$ ) и углерода (дисперсность  $<0.8$  мкм, чистота  $>99\%$ ). Горение исследуемой порошковой смеси проводили в среде азота.

Исходные компоненты смешивали в соотношении (мас. %)  $35\text{Ti} + 5\text{C} + 25\text{Hf} + 5\text{B}$ . Титан и бор были взяты в избытке относительно стехиометрии простых соединений  $\text{TiC}$  и  $\text{HfB}_2$ . Такой состав был выбран для создания донорных экзотермических реакций между титаном и бором, которые сопровождаются выделением большого количества тепла. Тепло, полученное от донорной системы, позволяет осуществить акцепторные реакции с образованием многокомпонентной высокоэнтропийной системы. Из полученной смеси путем холодного одноосного прессования готовили образцы диаметром 23 мм и высотой 30 мм. Давление прессования составляло 25 МПа. Полученные образцы помещали в реактор постоянного давления объемом 3 л. Для осуществления азотирования исходных образцов в процессе СВС емкость реактора заполняли газообразным азотом особой чистоты (ГОСТ 9293-74, 99.99%) до давления 3.5 МПа. Инициирование реакции синтеза осуществляли путем нагрева верхней поверхности образца молибденовой спиралью. Рентгенофазовый анализ полученных продуктов синтеза проводили на дифрактометре Shimadzu XRD 6000 с  $\text{CuK}\alpha$ -излучением на основе базы данных PDF4+. Микроструктуру полученных продуктов синтеза определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа с катодом Шоттки Tescan MIRA 3 LMU (Tescan Orsay Holding, Brno, Czech Republic), оборудованного энергодисперсионным рентге-

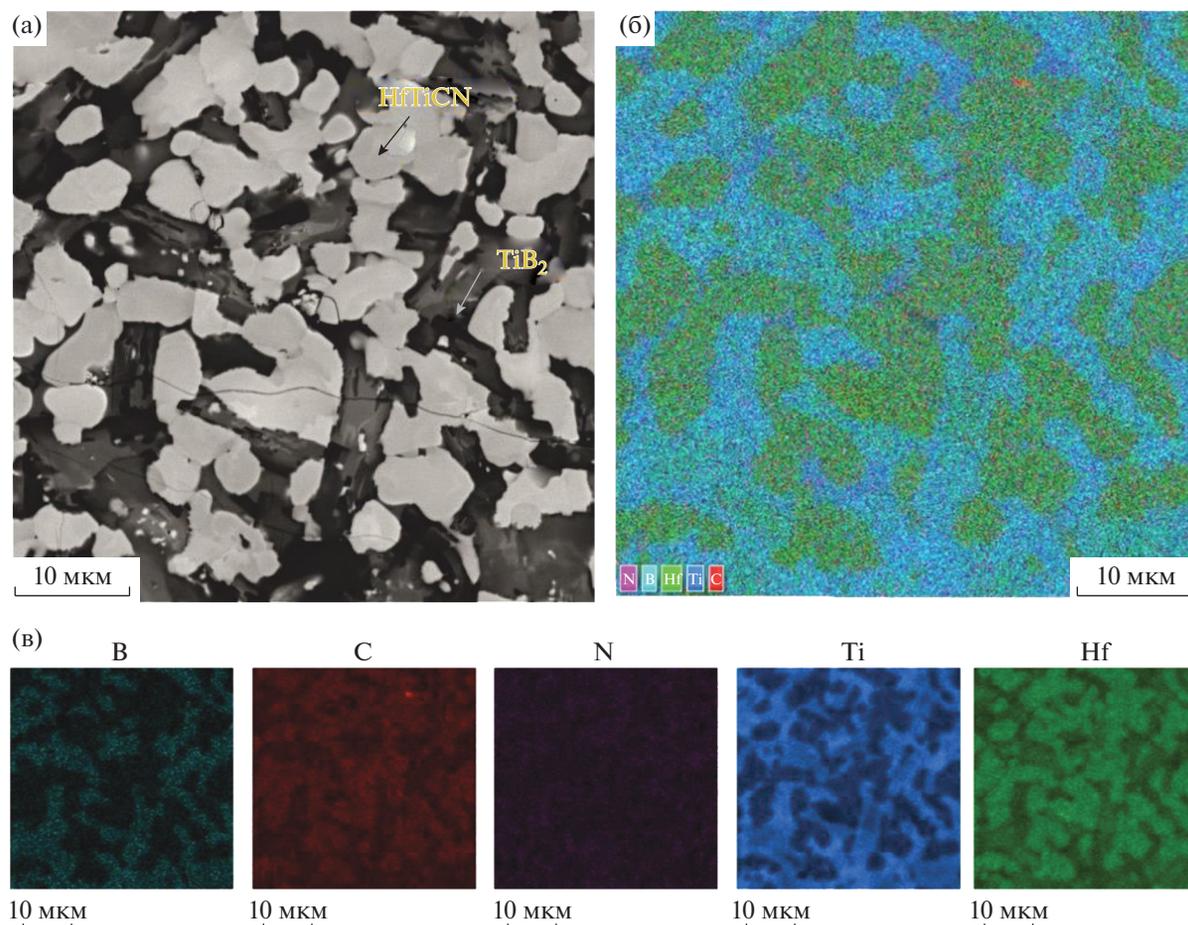


Рис. 2. РЭМ-изображение продуктов горения системы Hf–Ti–C–N–B (а), многослойное ЭДС-изображение (б), разделение по спектрам (в).

новским спектрометром Oxford Instruments Ultim Max 40 (Oxford Instruments, High Wycombe, UK). Размер частиц определяли методом секущих с использованием РЭМ-изображений.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Дифрактограмма полученных продуктов горения системы Hf–Ti–C–N–B приведена на рис. 1. Согласно результатам рентгенофазового анализа, в полученных продуктах горения обнаружены фазы TiB<sub>2</sub> и HfTiCN. Количественная оценка с использованием метода Ритвельда показала, что

содержание фаз HfTiCN и TiB<sub>2</sub> составляет ~40 и ~60 мас. % соответственно.

В табл. 1 приведены структурные параметры решеток исходных эталонов, а также их уточненные параметры. Установлено, что решетки уточненных состояний, а также координаты их атомов отличаются от исходных эталонов. Решетка HfTiCN имеет пр. гр. *P4/mmm*, а решетка TiB<sub>2</sub> – пр. гр. *P6/mmm*.

На рис. 2 приведено РЭМ-изображение структуры полученных продуктов горения (рис. 2а), многослойное изображение ЭДС (рис. 2б), а так-

Таблица 1. Структурные параметры решеток полученных продуктов горения

Фаза	Состояние	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	$\alpha = \beta$ , град	$\gamma$ , град	Содержание, мас. %
HfTiCN	Исходное	3.119	4.459	90.00	90.00	40
	Уточненное	3.073	4.354	90.00	90.00	
TiB <sub>2</sub>	Исходное	3.029	3.228	90.00	120.00	60
	Уточненное	2.991	3.215	90.00	120.00	

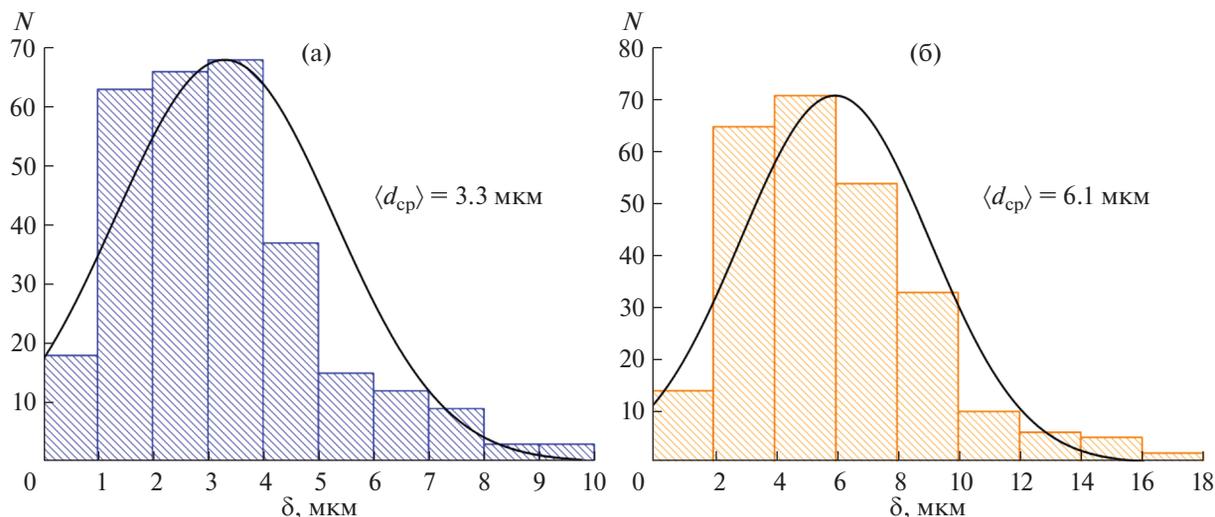


Рис. 3. Распределение частиц в продуктах горения по размерам: HfTiCN (а), TiB<sub>2</sub> (б).

же картирование по элементам (рис. 2в). Установлено, что структура представлена темными и светлыми частицами. Энергодисперсионный анализ показал, что в темных областях (рис. 2а) преобладают элементы титана и бора, что соответствует фазе диборида титана TiB<sub>2</sub>, а в светлых областях (рис. 2а) обнаружены элементы Hf, Ti, C, N, что соответствует фазе HfTiCN. Таким образом, результаты элементного анализа согласуются с результатами рентгенофазового анализа.

На рис. 3 представлены гистограммы распределения частиц HfTiCN и TiB<sub>2</sub> в продуктах горения по размерам. Установлено, что размер частиц HfTiCN изменяется от 0.3 до 9.5 мкм, а их средний размер равен ~3.3 мкм. Размер частиц TiB<sub>2</sub> изменяется от 0.9 до 16.9 мкм, а их средний размер равен ~6.1 мкм.

На основании проведенных исследований предложен вероятный механизм образования композиционного материала (HfTiCN)-TiB<sub>2</sub> в режиме сопряженного самораспространяющегося высокотемпературного синтеза системы Hf-Ti-C-N-B. Под воздействием нагрева спирали происходит передача тепла в верхний слой образца. Далее происходит плавление частиц титана, который насыщается частицами бора и углерода. Поскольку энтальпия образования диборида титана (-321.5 кДж/моль) [29] ниже энтальпии образования карбида титана (-133.7 кДж/моль) [30], после насыщения расплава титана бором и углеродом происходит экзотермическая реакция образования диборида титана (TiB<sub>2</sub>). В процессе экзотермической реакции выделяется большое количество тепла, которое затрачивается на плавление частиц гафния и растворение в полученном расплаве оставшихся частиц углерода при насы-

щении расплава газообразным азотом. На следующей стадии происходит экзотермическая реакция образования соединения HfTiCN с последующим формированием в продуктах синтеза композиционной структуры, состоящей из частиц HfTiCN, распределенных между частицами диборида титана.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований горения высокоэнтропийной системы Hf-Ti-C-N-B в режиме СВС был получен керамический композиционный материал HfTiCN-TiB<sub>2</sub>. Исследована структура и состав продуктов горения системы Hf-Ti-C-N-B. Установлено, что содержание фазы HfTiCN в полученных продуктах горения составляет ~40 мас. %, а содержание фазы TiB<sub>2</sub> - ~60 мас. %. Установлено, что средний размер частиц TiB<sub>2</sub> в продуктах горения равен 6.1 мкм, а средний размер частиц HfTiCN - 3.3 мкм. Предложен вероятный механизм образования композиционного материала (HfTiCN)-TiB<sub>2</sub> в режиме сопряженного самораспространяющегося высокотемпературного синтеза системы Hf-Ti-C-N-B.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента РФ № МК-3236.2021.4.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B.* // Mater. Sci. Eng. A. 2004. V. 375. P. 213. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257>
2. *Yeh J.W., Chen S.-K., Lin S.-J. et al.* // Adv. Eng. Mater. 2004. V. 6. № 5. P. 299. <https://doi.org/10.1002/adem.200300567>
3. *Yang X., Zhang Y., Liaw P.K.* // Proc. Eng. 2012. V. 36. P. 292. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.03.043>
4. *Ахметов Н.С.* Общая и неорганическая химия. М.: Высш. школа, 1981. 679 с.
5. *Wang X.F., Zhang Y., Qiao Y., Chen G.L.* // Intermetallics. 2007. V. 15. № 3. P. 357. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2006.08.005>
6. *Денисов Г.В.* // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58. № 2. С. 168. [*Denisov G.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. № 2. P. 134. <https://doi.org/10.1134/S0036023613020034>]
7. *Gild J., Zhang Y., Harrington T. et al.* // Scientific Reports. 2016. V. 6. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1038/srep37946>
8. *Matveev A., Zhukov I., Ziatdinov M. et al.* // Materials. 2020. V. 13. № 5. P. 1050. <https://doi.org/10.3390/ma13051050>
9. *Matveev A., Nikitin P., Zhukov I. et al.* // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 15. P. 21140. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.04.117>
10. *Evseev N., Nikitin P., Ziatdinov M. et al.* // Materials. 2021. V. 14. P. 5482. <https://doi.org/10.3390/ma14195482>
11. *Evseev N., Ziatdinov M., Romandin V. et al.* // Processes. 2020. V. 8. № 9. P. 1056. <https://doi.org/10.3390/pr8091056>
12. *Zaytsev A.A., Borovinskaya I.P., Vershinnikovet V.I. et al.* // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2015. V. 50. P. 146. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2014.12.008>
13. *Golla B.R., Mukhopadhyay A., Basu B. et al.* // Prog. Mater Sci. 2020. V. 111. P. 100651. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100651>
14. *Амосов А.П., Титова Ю.В., Майдан Д.А. и др.* // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 10. С. 1282. [*Amosov A.P., Titova Y.V., Maidan D.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 10. P. 1225. <https://doi.org/10.1134/S0036023616100028>]
15. *Faraji M., Adeli M., Soltanieh M.* // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 2. P. 2822. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09.136>
16. *Romero A., Rodríguez G.P., Marjaliza E.* // J. Alloys Compd. 2022. V. 891. P. 161876. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161876>
17. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Sevastyanov D.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 13. P. 1649. <https://doi.org/10.1134/S0036023616130039>
18. *Matveev A., Promakhov V., Schultz N. et al.* // Materials. 2021. V. 14. № 20. P. 5914. <https://doi.org/10.3390/ma14205914>
19. *Чижииков А.П., Константинов А.С., Бажин П.М.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 8. С. 1002. [*Chizhikov A.P., Konstantinov A.S., Bazhin P.M.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 8. P. 1115. <https://doi.org/10.1134/S0036023621080039>]
20. *Razniak A., Bazhin P., Shchetinin I. et al.* // Ceram. Int. 2019. V. 45. № 2. P. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.101>
21. *Zhukov I.A., Promakhov V.V., Matveev A.E. et al.* // Russ. Phys. J. 2018. V. 60. P. 2025. <https://doi.org/10.1007/s11182-018-1319-4>
22. *Matveev A., Zhukov I., Ziatdinov M. et al.* // Materials. 2020. V. 13. № 5. P. 1050. <https://doi.org/10.3390/ma13051050>
23. *Ковалев Д.Ю., Лугинина М.А., Вадченко С.Г.* // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 12. С. 1635. [*Kovalev D.Y., Luginina M.A., Vadchenko S.G.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 12. P. 1638. <https://doi.org/10.1134/S0036023617120117>]
24. *Nikitin P.Yu., Zhukov I.A., Matveev A.E. et al.* // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 14. P. 22733. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.039>
25. *Nikitin P.Y., Matveev A.E., Zhukov I.A.* // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 15. P. 21698. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.04.183>
26. *Никитин П.Ю., Жуков И.А., Болдин М.С. и др.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 8. С. 1150. [*Nikitin P.Y., Zhukov I.A., Boldin M.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1252. <https://doi.org/10.1134/S0036023621080167>]
27. *Kashaev N., Ventzke V., Stepanov N. et al.* // Intermetallics. 2018. V. 96. P. 63. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2018.02.014>
28. *Санин В.Н., Юхвид В.И., Икорников Д.М. и др.* // Докл. АН. 2016. Т. 470. № 4. С. 421. [*Sanin V.N., Yukhvid V.I., Ikornikov D.M. et al.* // Dokl. Phys. Chem. 2016. V. 470. № 2. P. 145. <https://doi.org/10.1134/S001250161610002X>]
29. *Akhachinskij V.V., Chirin N.A.* // Symposium on the thermodynamics of nuclear materials. Vienna, 1975. V. 2. P. 467.
30. *Vrel D.L., Lihrtmann J.M., Petitet J.P.* // J. Chem. Eng. Data. 1995. V. 40. № 1. P. 280. <https://doi.org/10.1021/je00017a062>