

РАЗРАБОТКА СПОСОБА СИНТЕЗА ОДНОФАЗНЫХ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С ВЫСОКОЙ СТЕПЕНЬЮ ХИМИЧЕСКОЙ ОДНОРОДНОСТИ НА ПРИМЕРЕ ЭКВИАТОМНОГО ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО КАРБИДА (TiZrHfTaNb)C

В работе представлены результаты синтеза высокоэнтروпийных карбидов с использованием предварительно механически легированных порошков высокоэнтропийных сплавов (ВЭС). Применение ВЭС, в качестве исходного материала для синтеза высокоэнтропийных керамик, позволяет получать однофазные и однородные по химическому составу высокоэнтропийные карбиды, за счет предварительного перемешивания металлов на атомарном уровне, сопровождающегося образованием однофазного твердого раствора. Показано, что в процессе спекания механической смеси порошка ВЭС, предварительно полученного механическим легированием, с графитом, при температурах около 1600 °С образуется высокоэнтропийный карбид с химической формулой MeC и пространственной группой Fm-3m, однако согласно анализу фазового состава и микроструктуры, образуются включения в виде оксида циркония-гафния и переходного слоя между оксидными включениями и основной карбидной фазой. Увеличение температуры процесса до 2000 °С приводит к образованию однофазного и гомогенного по химическому составу высокоэнтропийного карбида (TiZrHfTaNb)C.

Ключевые слова: высокоэнтропийные сплавы, керамика, карбиды, механическое легирование, искровое плазменное спекание.

Ссылка при цитировании:

Махмутов Т.Ю., Разумов Н.Г., Попович А.А. Разработка способа синтеза однофазных высокоэнтропийных керамических материалов с высокой степенью химической однородности на примере эквиатомного высокоэнтропийного карбида (TiZrHfTaNb)C // *Материаловедение. Энергетика*. 2021. Т. 27, № 3. С. 109–119. DOI: 10.18721/JEST.27310

Это статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

T.Y. Makhmutov, N.G. Razumov, A.A. Popovich

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University,
St. Petersburg, Russia

DEVELOPMENT OF SYNTHESIS METHOD FOR SINGLE-PHASE HIGH-ENTROPY CERAMIC MATERIALS WITH A HIGH DEGREE OF CHEMICAL HOMOGENEITY ON THE EXAMPLE OF EQUIATOMIC HIGH-ENTROPY CARBIDE (TiZrHfTaNb)C

The paper presents the synthesis results of high-entropy carbides using pre-mechanically alloyed powders of high-entropy alloys (HEA). The use of HEA as a starting material for synthesizing

high-entropy ceramics allows obtaining one-phase and chemically homogeneous high-entropy carbides due to preliminary mixing of metals at the atomic level, accompanied by the formation of a single-phase solid solution. We showed that in the process of sintering a mechanical mixture of pre-mechanically alloyed HEA powders with graphite at temperatures of about 1600°C, high-entropy carbide with the chemical formula MeC and space group Fm-3m is formed. However, according to the phase composition and microstructure analysis, inclusions are formed in the form of zirconium-hafnium oxide and a transition layer between oxide inclusions and the main carbide phase. Raising the temperature up to 2000°C produces a single-phase and chemically homogeneous high-entropy carbide (TiZrHfTaNb)C.

Keywords: high-entropy alloys, ceramics, carbides, mechanical alloying, spark plasma sintering.

Citation:

T.Y. Makhmutov, N.G. Razumov, A.A. Popovich, Development of synthesis method for single-phase high-entropy ceramic materials with a high degree of chemical homogeneity on the example of equiatomic high-entropy carbide (TiZrHfTaNb)C, Materials Science. Power Engineering, 27 (03) (2021) 109–119, DOI: 10.18721/JEST.27310

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Введение. Керамика на основе боридов и карбидов высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) – новейший класс материалов, представляющий интерес мирового научного сообщества. Многокомпонентная керамика, демонстрирует более высокую твердость, износостойкость и стойкость к окислению, чем карбиды и бориды чистых металлов [1, 2]. Развитие и широкий исследовательский интерес к высокоэнтропийной керамике среди ученых, первоначально пробудили «высокоэнтропийные сплавы», теория которых гласит, что энтропия смешения в многокомпонентных системах, стабилизирует твердые растворы, предотвращая образование интерметаллидных фаз [3]. Более поздние исследования ВЭС показали, что энтропия смешения не является единственным фактором, влияющим на образование твердого раствора. Были предложены методы оценки стабилизации твердых растворов, учитывающие влияние атомных радиусов [4], концентрации валентных электронов [5], общего влияния энтропии, энтальпии смешения и средней температуры плавления [6]. Однако, данные методы не могут быть применены для карбидов, нитридов и боридов ВЭС. Для описания искажения кристаллической структуры в высокоэнтропийных керамиках вместо атомных радиусов элементов предложено использовать значение параметра решетки соответствующих соединений, а энтальпию смешения определять с условием, что многокомпонентная система состоит из отдельных соединений [7–9].

Высокоэнтропийные карбиды в большинстве проведенных исследований, представлены металлами 4-й подгруппы (Ti, Zr, Hf) и 5-й подгруппы (V, Nb, Ta) периодической таблицы Менделеева, то есть металлами, образующими монокарбиды с кубической структурой типа NaCl, где металлы, скорее всего, имеют общую катионную подрешетку с гранецентрированной кубической (ГЦК), а углерод находится в анионной подрешетке [10].

На сегодняшний день синтезировано и исследовано большое количество систем карбидов на базе ВЭС. Синтез осуществляется, преимущественно, с использованием технологий порошковой металлургии. Существенное отличие наблюдается лишь в методах получения карбидов высокоэнтропийных сплавов и исходных материалов для синтеза. Подавляющее количество работ начинается с мокрого размола и перемешивания прекурсоров в мельницах.

При использовании в качестве исходного сырья оксидов металлов, проводится карботермическая реакция (в печи или выдержкой в процессе спекания) с последующим компактированием по технологии искрового плазменного спекания или горячего изостатического прессования при температурах 1600 – 2200 °С. С использованием данного способа получены карбиды: (Ti_{0.2}Zr_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}W_{0.2})C [11] и (Ti_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Hf_{0.2}W_{0.2})C [12]. Фазовый состав порошков,

полученных таким образом, имеет примесь в виде оксидов, аморфного углерода и графита, что может свидетельствовать о незавершенности карботермического процесса, либо недостатке/избытке углерода.

Из карбидов металлов получены следующие материалы: $(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Hf}, \text{Ta})\text{C}$ [13], $(\text{HfTaZrNb})\text{C}$ [14], $(\text{Ta}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Ti}_{0.25})\text{C}$ [10], однако данные материалы характеризуются неоднородностью фазового и химического состава и имеют включения близкие по химическому составу к исходным карбидам.

Опубликованы работы, в которых в качестве исходных компонентов используются элементные порошки металлов и углерод, а способ получения аналогичен работам, указанным выше. Из элементных порошков металлов и углерода получены следующие материалы: $(\text{TiZrHfNbV})\text{C}_5$ [15], $\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{C}$ и $\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{C}$ [16], TiVZrHfNbC_5 , TiVZrHfTaC_5 , TiZrNbHfTaC_5 , TiZrNbVTaC_5 , TiHfNbVTaC_5 , ZrHfNbVTaC_5 [17], $(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{W}_{0.2})\text{C}$ [11], $(\text{VNbMoTaW})\text{C}$ [18]. Данный способ также имеет ряд недостатков, связанных со стадийностью образования карбидов разных металлов за счет чего образуются зоны с различным содержанием исходных элементов.

В нашей предыдущей работе оценивалось влияние поверхностного насыщения углеродом ВЭС CrNbMoWV на твердость, коррозионные и трибологические свойства. Было установлено, что в процессе спекания на поверхности образцов образуется однофазное покрытие толщиной около 100 мкм, которое положительно влияет на коррозионные свойства и износостойкость образцов, превосходя по данным свойствам классические материалы. Например, разница степени износа карбидного слоя высокоэнтропийного сплава (0.001 см^3) и WC-8Ni (0.003 см^3) составляет 300% [19].

Исходя из вышеизложенного, целью данной работы является разработка способа получения однофазных высокоэнтропийных керамических материалов с высокой степенью химической однородности с использованием предварительно механически легированных (МЛ) порошков ВЭС.

Материалы и методика исследований

В качестве исходных компонентов для синтеза ВЭС системы TiZrHfNbTa использовали элементные порошки металлов Ti , Nb , Hf , Zr и Ta (чистота 99.5 %), которые смешивали в эквивалентном соотношении. Для синтеза высокоэнтропийного карбида в качестве источника углерода использовали порошок графита марки МПГ-7. МЛ проводили в планетарной мельнице Fritsch Pulverisette 4 в атмосфере аргона; продолжительность МЛ 5 – 10 часов; скорость вращения планетарного диска/стаканов: 200/-400 об/мин; материал стаканов – высокопрочная углеродистая сталь; объем стаканов – 500 мл; материал размольных шаров – высокопрочная углеродистая сталь; диаметр шаров – 12 мм; масса навески – 50 грамм; соотношение массы загружаемого материала к массе шаров – 1:20.

Анализ гранулометрического состава порошков проводили на установке лазерной дифракции Fritsch Analysette 22 NanoTec plus. Для расчета распределения размеров частиц была использована модель Фраунгофера.

Спекание проводили на установке искрового-плазменного спекания HPD 25 FCT Systeme GmbH в графитовой пресс-форме $\text{Ø}20$ мм, при температурах 1600, 1800 и 2000 °С, давление 50 МПа, время выдержки при максимальной температуре – 5 мин.

Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре Bruker Advance D8 ($\text{CuK}\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$) в диапазоне углов от 30 до 95° с шагом 0.020 и выдержкой 2 с на каждом шаге. Параметры элементарных ячеек рассчитывались методом Ритвелда с использованием программного обеспечения TOPAS5. Морфологию частиц и микроструктуру полученных порошков исследовали с использованием сканирующего электронного микроскопа Mira 3 Tescan. Химический состав частиц порошка определяли на шлифах методом рентгеновского микроанализа с помощью приставки Oxford INCA Wave 500 к сканирующему электронному микроскопу.

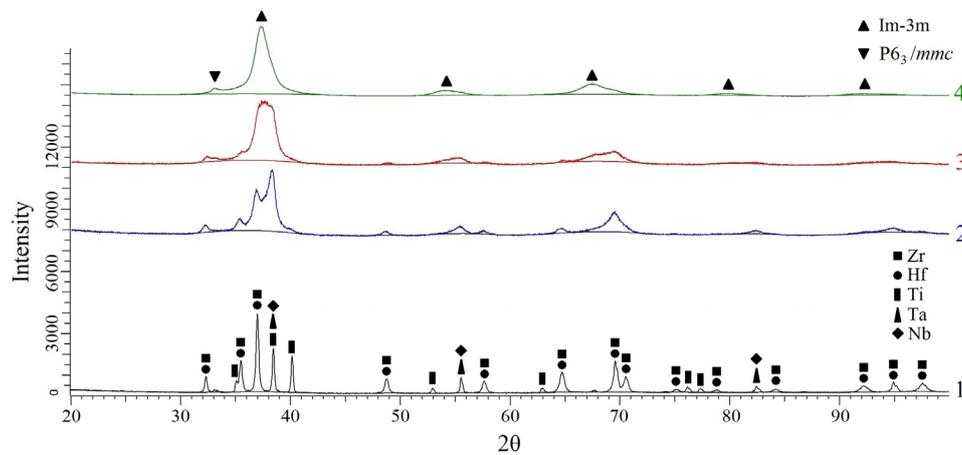


Рис. 2. Фазовый состав порошка ВЭС TiZrHfTaNb на разных стадиях механического легирования:
1 – 0 ч., 2 – 5 ч., 3 – 7.5 ч., 4 – 10 ч

Fig. 2. Phase composition of the TiZrHfTaNb HEA powder at different stages of mechanical alloying:
1 – 0 h, 2 – 5 h, 3 – 7.5 h, 4 – 10 h

элементов ($Ti = 1.45 \text{ \AA}$, $Nb = 1.43 \text{ \AA}$, $Ta = 1.43 \text{ \AA}$). После 10 часов механического легирования еще наблюдаются небольшие пики Zr и Hf, что вызвано их большим размером атомов. Массовая доля гексагональной фазы ($P6_3/mmc$) составила 17%, а параметр кристаллической решетки кубической структуры ($Im-3m$) равен 3.387 \AA . Отклонение от параметра решетки кубической структуры, рассчитанное по закону Вегарда ($a = 3,416 \text{ \AA}$) для эквиатомного ВЭС TiZrHfTaNb, связано с неполным растворением элементов Hf и Zr.

По результатам анализа микроструктуры, фазового состава, распределения элементов и гранулометрического состава образцов полученных МЛ в планетарной мельнице, для синтеза высокоэнтропийных карбидов был выбран режим МЛ 7.5 часов со скоростью вращения главного диска 200 об/мин и скоростью вращения стаканов –400 об/мин.

Синтез высокоэнтропийных карбидов производился с использованием предварительно механически легированных порошков на установке для искрового плазменного спекания FCT HPD 25. Во время спекания фиксировались следующие параметры процесса: время, температура, перемещение бойков, скорость усадки, ток, напряжение, мощность, усилие прессования. На основе полученных данных выявлены физико-химические особенности процесса синтеза каждого материала.

На рис. 3 представлены фотографии образцов $(TiZrHfTaNb)C$ диаметром 20 мм, спеченных при температуре $2000 \text{ }^\circ C$, после пескоструйной обработки и после шлифовки.

Экспериментальные данные, полученные при синтезе высокоэнтропийного карбида $(TiZrHfTaNb)C$ (рис. 4) свидетельствуют о протекании четырех основных стадий синтеза: 1 – стадия дегазации и вакуумирования, 2 – стадия предварительного нагрева, 3 – стадия химического взаимодействия металл – углерод и образования карбида, 4 – уплотнение под воздействием давления 50 МПа с гомогенизацией при выдержке 5 минут. Полученные данные согласуются с режимами (в части температур), используемыми при твердофазном синтезе карбидов металлов: TiC, ZrC, HfC, NbC, TaC [20], а также данными полученными при искровом плазменном спекании сплава $(TiZrNbTaW)C$ с использованием различных прекурсоров [11].

Микроструктура и фазовый состав образцов спеченных при температурах 1600 и 1800 °C характеризовались образованием высокоэнтропийного карбида с химической формулой MeC , где Me – ВЭС на основе Ti, Zr, Hf, Ta и Nb, с пространственной группой $Fm-3m$, а также образованием оксида циркония-гафния и переходной зоной от высокоэнтропийного карбида к оксидным

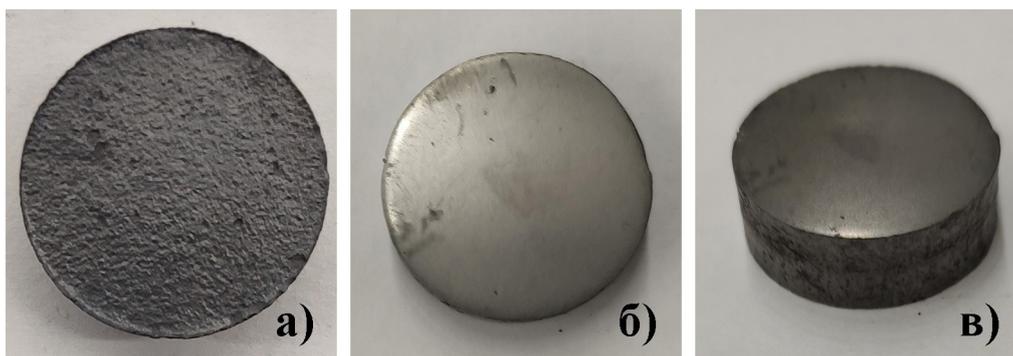


Рис. 3. Фотографии образцов (TiZrHfTaNb)C диаметром 20 мм, спеченных при температуре 2000 °С: а) после пескоструйной обработки, б–в) после шлифовки
 Fig. 3. Photos of (TiZrHfTaNb)C samples with a diameter of 20 mm, sintered at 2000 °C temperature: a) after sandblasting, б–с) after grinding

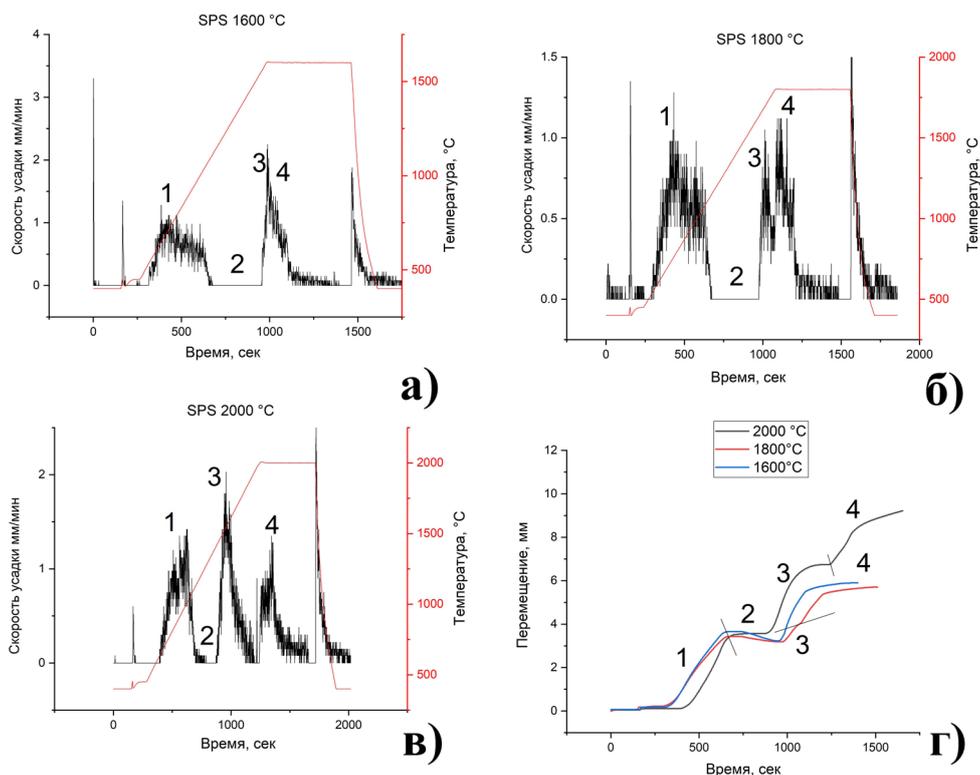


Рис. 4. Экспериментальные кривые, полученные при синтезе (TiZrHfTaNb)C; скорость усадки и температура по времени: спекание при 1600 °С (а), при 1800 °С (б), при 2000 °С (в); перемещение по времени (г)
 Fig. 4. Experimental curves obtained during the (TiZrHfTaNb)C samples synthesis; shrinkage rate and temperature over time: sintering at 1600 °C (a), at 1800 °C (b), at 2000 °C (c); displacement (g)

включениям. Увеличение температуры спекания высокоэнтропийного карбида (TiZrHfTaNb)C до 2000 °С, привело к увеличению кристалличности синтезируемого материала (рис. 6). Микро-структура и распределение элементов образца спеченного при 2000 °С (рис. 5), свидетельствует об образовании однородного и однофазного высокоэнтропийного карбида. Оксид циркония-гафния и высокоэнтропийный карбид имеют четкую границу, без переходного участка, обедненного

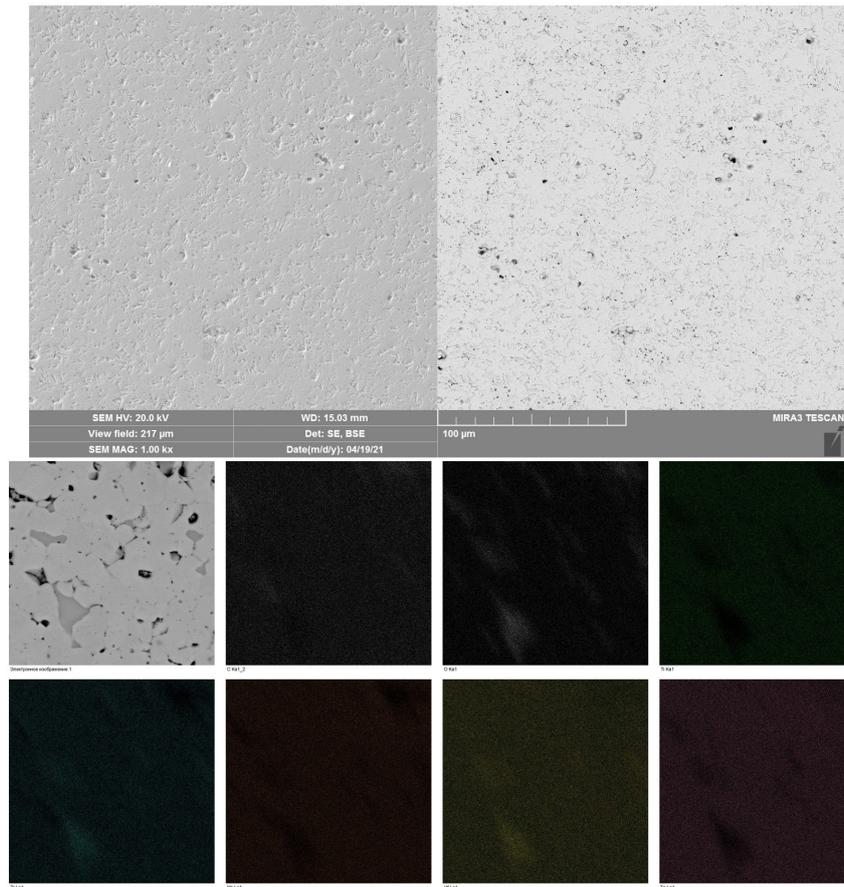


Рис. 5. Микроструктура и распределение элементов образца $(\text{TiZrHfTaNb})\text{C}$, спеченного при температуре $2000\text{ }^\circ\text{C}$
 Fig. 5. Microstructure and distribution of elements of the $(\text{TiZrHfTaNb})\text{C}$ sample, sintered at a temperature of $2000\text{ }^\circ\text{C}$

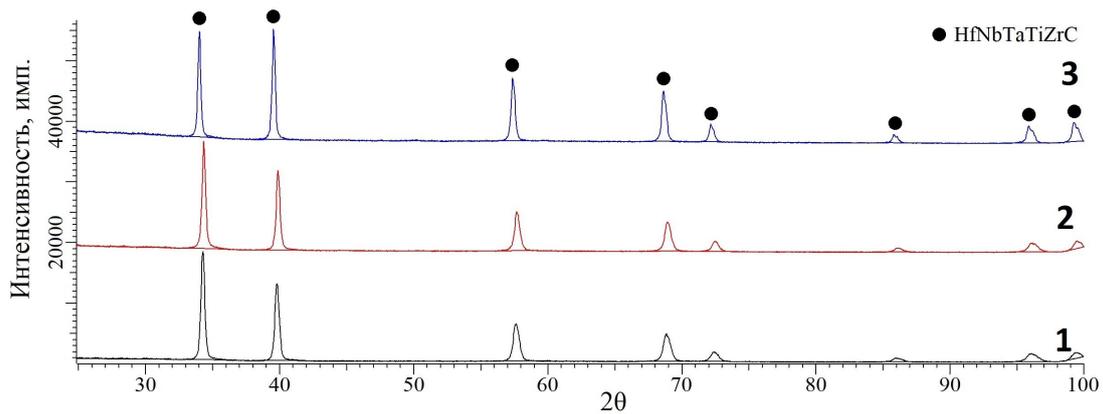


Рис. 6. Фазовые диаграммы высокоэнтропийных карбидов $(\text{TiZrHfTaNb})\text{C}$, спеченных при температурах: 1 – $1600\text{ }^\circ\text{C}$, 2 – $1800\text{ }^\circ\text{C}$, 3 – $2000\text{ }^\circ\text{C}$
 Fig. 6. Phase diagrams of $(\text{TiZrHfTaNb})\text{C}$ high-entropy carbides, sintered at temperatures: 1 – $1600\text{ }^\circ\text{C}$, 2 – $1800\text{ }^\circ\text{C}$, 3 – $2000\text{ }^\circ\text{C}$

цирконием и гафнием. Отсутствие переходной зоны и малое количество оксидных включений по сравнению с образцами, спеченными при более низких температурах, может свидетельствовать

о завершении окислительно-восстановительных реакций и процесса образования высокоэнтропийного карбида.

Сопоставление результатов анализа фазового состава, микроструктуры и химической однородности образцов с термомеханическими данными (рис. 4), полученными в процессе синтеза высокоэнтропийных карбидов, приводят к выводу, что стадия химического взаимодействия и окислительно-восстановительных реакций (рис. 4, стадия 3) завершается или близка к завершению при достижении температуры 2000 °С. На стадии 4 происходит уплотнение и гомогенизация материала по фазовому и химическому составу. Считается, что образование карбидов металлов протекает главным образом за счет диффузионных процессов в подрешетках металлов и углерода, при этом диффузия металлов и углерода происходит не независимо друг от друга [21, 22]. Скорость диффузии металлов на несколько порядков ниже, чем углерода [23], соответственно, диффузия металлов является значимым фактором влияющим на образование высокоэнтропийных карбидов и сдерживающим образование вторичных фаз. Сравнение результатов данной работы и результатов синтеза сплава (TiZrNbTaW)C с использованием смеси чистых компонентов и смеси чистых карбидов [11], подтвердило, что при использовании в качестве исходного материала ВЭС, кинетика образования высокоэнтропийного карбида имеет закономерный линейный характер, а продуктом синтеза является однофазный высокоэнтропийный карбид (TiZrHfTaNb)C с высокой степенью химической однородности.

Анализ фазового состава спеченных при различных температурах (рис. 6), показал, что высокоэнтропийный карбид образуется уже при 1600 °С, однако при большом увеличении дифрактограмм, присутствуют пики смешанного оксида циркония-гафния с формулой (ZrHf)O₂. С увеличением температуры, интенсивность оксидных пиков уменьшается, что согласуется с результатами исследования микроструктуры и распределения элементов.

Заключение

Разработан способ получения однофазных высокоэнтропийных керамических материалов с высокой степенью химической однородности на примере эквиатомного высокоэнтропийного карбида (TiZrHfTaNb)C. В работе впервые был проведен синтез высокоэнтропийных карбидов с использованием предварительно механически легированных порошков ВЭС.

Применение ВЭС в качестве исходного материала позволяет получать однофазные и однородные по химическому составу высокоэнтропийные карбиды, за счет предварительного перемешивания металлов на атомарном уровне, сопровождающегося образованием однофазного твердого раствора. Результаты исследований процесса механического легирования ВЭС TiZrHfTaNb показали, что однородный химический состав и микроструктура частиц с наименьшим содержанием железа (0.12 %) достигается при режимах механического легирования с вращением планетарного диска/стаканов 200/-400 об/мин и времени процесса 7.5 часов. В процессе спекания при температурах около 1600 °С образуется высокоэнтропийный карбид с химической формулой MeC и пространственной группой Fm-3m, однако согласно анализу фазового состава и микроструктуры, образуются включения в виде оксида циркония-гафния и переходного слоя между оксидными включениями и основной карбидной фазой. Увеличение температуры процесса до 2000 °С приводит к образованию однофазного и гомогенного по химическому составу высокоэнтропийного карбида (TiZrHfTaNb)C. Разработанный способ синтеза высокоэнтропийных керамик имеет ряд преимуществ перед существующими способами: позволяет получать однофазные и гомогенные по химическому составу материалы, минимальное содержание примесных фаз, контролируемый процесс синтеза, повторяемость результатов, возможность масштабирования.

Работа выполнена в рамках Государственного задания на проведение фундаментальных исследований 0784-2020-0022

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] **Kan W.H. et al.** Precipitation of (Ti, Zr, Nb, Ta, Hf)C high entropy carbides in a steel matrix // *Materialia*. Elsevier Ltd, 2020. Vol. 9, № November 2019.
- [2] **Braic V. et al.** Nanostructured multi-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C hard coatings // *Surf. Coatings Technol.* Elsevier B.V., 2012. Vol. 211. P. 117–121.
- [3] **Murty B.S., Yeh J.W., S. Ranganathan P.P.B.** High-Entropy Alloys. Elsevier, 2019.
- [4] **Zhang Y. et al.** Solid-Solution Phase Formation Rules for Multi-component Alloys // *Adv. Eng. Mater.* 2008. Vol. 10, № 6. P. 534–538.
- [5] **Guo S. et al.** Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys // *J. Appl. Phys.* 2011. Vol. 109, № 10. P. 103505.
- [6] **Zhang Y., Yang X., Liaw P.K.** Alloy Design and Properties Optimization of High-Entropy Alloys // *JOM*. 2012. Vol. 64, № 7. P. 830–838.
- [7] **Wang K. et al.** Microstructure and mechanical properties of (TiZrNbTaMo)C high-entropy ceramic // *J. Mater. Sci. Technol.* The editorial office of Journal of Materials Science & Technology, 2020. Vol. 39. P. 99–105.
- [8] **Yang Y. et al.** Structural, mechanical and electronic properties of (TaNbHfTiZr)C high entropy carbide under pressure: Ab initio investigation // *Phys. B Condens. Matter.* Elsevier B.V., 2018. Vol. 550, № August. P. 163–170.
- [9] **Zhang H. et al.** A high-entropy B₄(HfMo₂TaTi)C and SiC ceramic composite // *Dalt. Trans.* 2019. Vol. 48, № 16. P. 5161–5167.
- [10] **Wang F. et al.** Irradiation damage in (Zr_{0.25}Ta_{0.25}Nb_{0.25}Ti_{0.25})C high-entropy carbide ceramics // *Acta Mater.* Elsevier Ltd, 2020. Vol. 195. P. 739–749.
- [11] **Wei X.F. et al.** High entropy carbide ceramics from different starting materials // *J. Eur. Ceram. Soc.* Elsevier, 2019. Vol. 39, № 10. P. 2989–2994.
- [12] **Wei X.F. et al.** Gradient microstructure development and grain growth inhibition in high-entropy carbide ceramics prepared by reactive spark plasma sintering // *J. Eur. Ceram. Soc.* Elsevier, 2020. Vol. 40, № 4. P. 935–941.
- [13] **Zhou J. et al.** High-entropy carbide: A novel class of multicomponent ceramics // *Ceram. Int.* Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l., 2018. Vol. 44, № 17. P. 22014–22018.
- [14] **Csanádi T. et al.** Small scale fracture and strength of high-entropy carbide grains during microcantilever bending experiments // *J. Eur. Ceram. Soc.* Elsevier, 2020. Vol. 40, № 14. P. 4774–4782.
- [15] **Chicardi E., García-Garrido C., Gotor F.J.** Low temperature synthesis of an equiatomic (TiZrHfVNb)C₅ high entropy carbide by a mechanically-induced carbon diffusion route // *Ceram. Int.* Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l., 2019. Vol. 45, № 17. P. 21858–21863.
- [16] **Moskovskikh D.O. et al.** High-entropy (HfTaTiNbZr)C and (HfTaTiNbMo)C carbides fabricated through reactive high-energy ball milling and spark plasma sintering // *Ceram. Int.* Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l., 2020. Vol. 46, № 11. P. 19008–19014.
- [17] **Chicardi E. et al.** Synthesis of all equiatomic five-transition metals High Entropy Carbides of the IVB (Ti, Zr, Hf) and VB (V, Nb, Ta) groups by a low temperature route // *Ceram. Int.* Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l., 2020. Vol. 46, № 13. P. 21421–21430.
- [18] **Liu D. et al.** Phase evolution and properties of (VNbTaMoW)C high entropy carbide prepared by reaction synthesis // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2020. Vol. 40, № 8. P. 2746–2751.
- [19] **Razumov N. et al.** Refractory crmonbvw high-entropy alloy manufactured by mechanical alloying and spark plasma sintering: Evolution of microstructure and properties // *Materials (Basel)*. 2021. Vol. 14, № 3. P. 1–14.
- [20] **Ремпель А.А., Гусев А.И.** Получение и оценка гомогенности сильно нестехиометрических неупорядоченных и упорядоченных карбидов. 2000. P. 1243–1249.
- [21] **Yut B.B.** Nb G. of 14C in Single Crystals. 1979. Vol. 40. P. 997–1006.

[22] **Zhang H., Akhtar F.** Processing and characterization of refractory quaternary and quinary high-entropy carbide composite // Entropy. 2019. Vol. 21, № 5.

[23] **Demaske B.J., Chernatynskiy A., Phillpot S.R.** First-principles investigation of intrinsic defects and self-diffusion in ordered phases of V₂C // J. Phys. Condens. Matter. IOP Publishing, 2017. Vol. 29, № 24.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

МАХМУТОВ Тагир Юлаевич – научный сотрудник, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, без степени.

E-mail: mahmutovtagir@mail.ru

РАЗУМОВ Николай Геннадьевич – доцент, НОЦ КиФМ, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, канд. техн. наук.

E-mail: n.razumov@onti.spbstu.ru

ПОПОВИЧ Анатолий Анатольевич – директор ИММТ, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, д-р техн. наук.

E-mail: director@immet.spbstu.ru

Дата поступления статьи в редакцию: 29.08.2021

REFERENCES

[1] **W.H. Kan, et al.**, Precipitation of (Ti, Zr, Nb, Ta, Hf)C high entropy carbides in a steel matrix // Materialia. Elsevier Ltd, 2020. Vol. 9, № November 2019.

[2] **V. Braic, et al.**, Nanostructured multi-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C hard coatings // Surf. Coatings Technol. Elsevier B.V., 2012. Vol. 211. P. 117–121.

[3] **B.S. Murty, J.W. Yeh, S. Ranganathan P.P.B.**, High-Entropy Alloys. Elsevier, 2019.

[4] **Y. Zhang, et al.**, Solid-Solution Phase Formation Rules for Multi-component Alloys // Adv. Eng. Mater. 2008. Vol. 10, № 6. P. 534–538.

[5] **S. Guo, et al.**, Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys // J. Appl. Phys. 2011. Vol. 109, № 10. P. 103505.

[6] **Y. Zhang, X. Yang, P.K. Liaw**, Alloy Design and Properties Optimization of High-Entropy Alloys // JOM. 2012. Vol. 64, № 7. P. 830–838.

[7] **K. Wang, et al.**, Microstructure and mechanical properties of (TiZrNbTaMo)C high-entropy ceramic // J. Mater. Sci. Technol. The editorial office of Journal of Materials Science & Technology, 2020. Vol. 39. P. 99–105.

[8] **Y. Yang, et al.**, Structural, mechanical and electronic properties of (TaNbHfTiZr)C high entropy carbide under pressure: Ab initio investigation // Phys. B Condens. Matter. Elsevier B.V., 2018. Vol. 550, № August. P. 163–170.

[9] **H. Zhang, et al.**, A high-entropy B₄(HfMo₂TaTi)C and SiC ceramic composite // Dalt. Trans. 2019. Vol. 48, № 16. P. 5161–5167.

[10] **F. Wang, et al.**, Irradiation damage in (Zr_{0.25}Ta_{0.25}Nb_{0.25}Ti_{0.25})C high-entropy carbide ceramics // Acta Mater. Elsevier Ltd, 2020. Vol. 195. P. 739–749.

[11] **X.F. Wei, et al.**, High entropy carbide ceramics from different starting materials // J. Eur. Ceram. Soc. Elsevier, 2019. Vol. 39, № 10. P. 2989–2994.

- [12] X.F. Wei, et al., Gradient microstructure development and grain growth inhibition in high-entropy carbide ceramics prepared by reactive spark plasma sintering // J. Eur. Ceram. Soc. Elsevier, 2020. Vol. 40, № 4. P. 935–941.
- [13] J. Zhou, et al., High-entropy carbide: A novel class of multicomponent ceramics // Ceram. Int. Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l., 2018. Vol. 44, № 17. P. 22014–22018.
- [14] T. Csanádi, et al., Small scale fracture and strength of high-entropy carbide grains during microcantilever bending experiments // J. Eur. Ceram. Soc. Elsevier, 2020. Vol. 40, № 14. P. 4774–4782.
- [15] E. Chicardi, C. García-Garrido, F.J. Gotor, Low temperature synthesis of an equiatomic (TiZrHfVNb)₅ high entropy carbide by a mechanically-induced carbon diffusion route // Ceram. Int. Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l., 2019. Vol. 45, № 17. P. 21858–21863.
- [16] D.O. Moskovskikh, et al., High-entropy (HfTaTiNbZr)C and (HfTaTiNbMo)C carbides fabricated through reactive high-energy ball milling and spark plasma sintering // Ceram. Int. Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l., 2020. Vol. 46, № 11. P. 19008–19014.
- [17] E. Chicardi, et al., Synthesis of all equiatomic five-transition metals High Entropy Carbides of the IVB (Ti, Zr, Hf) and VB (V, Nb, Ta) groups by a low temperature route // Ceram. Int. Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l., 2020. Vol. 46, № 13. P. 21421–21430.
- [18] D. Liu, et al., Phase evolution and properties of (VNbTaMoW)C high entropy carbide prepared by reaction synthesis // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. Vol. 40, № 8. P. 2746–2751.
- [19] N. Razumov, et al., Refractory crmonbvw high-entropy alloy manufactured by mechanical alloying and spark plasma sintering: Evolution of microstructure and properties // Materials (Basel). 2021. Vol. 14, № 3. P. 1–14.
- [20] A.A. Rempel, A.I. Gusev, Polucheniye i otsenka gomogennosti silno nestekhiometriceskikh neuporyadochennykh i uporyadochennykh karbidov. 2000. P. 1243–1249.
- [21] B.B. Yut, Nb G. of 14C in Single Crystals. 1979. Vol. 40. P. 997–1006.
- [22] H. Zhang, F. Akhtar, Processing and characterization of refractory quaternary and quinary high-entropy carbide composite // Entropy. 2019. Vol. 21, № 5.
- [23] B.J. Demaske, A. Chernatynskiy, S.R. Phillpot, First-principles investigation of intrinsic defects and self-diffusion in ordered phases of V₂C // J. Phys. Condens. Matter. IOP Publishing, 2017. Vol. 29, № 24.

THE AUTHORS

MAKHMUTOV Tagir Y. — *Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.*
E-mail: mahmutovtagir@mail.ru

RAZUMOV Nikolay G. — *Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.*
E-mail: n.razumov@onti.spbstu.ru

POPOVICH Anatoliy A. — *Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.*
E-mail: director@immet.spbstu.ru

Received: 29.08.2021