



КИМ Артем Эдуардович

**ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДА НА ФОРМИРОВАНИЕ
СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КАРБИДОВ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА
НА БАЗЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ**

2.6.5. Порошковая металлургия и композиционные материалы

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

Научный руководитель

доктор технических наук, профессор **Попович Анатолий Анатольевич**

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, **Герашенков Дмитрий Анатольевич**,
начальник лаборатории, НПК-3, НИЦ «Курчатовский институт» -
ЦНИИ КМ «Прометей» (г. Санкт-Петербург)

кандидат технических наук, **Пацера Евгений Иванович**,
доцент кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет
«МИСИС» (г. Москва)

Ведущая организация

**федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Пермский национальный исследовательский
политехнический университет», г. Пермь**

Защита состоится «26» марта 2026 года в 16-00 ч. на заседании диссертационного совета У.2.6.1.21 при ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» по адресу: 195251, ул. Политехническая, д. 29, главный корпус, ауд. 118.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ФГАОУ ВО «СПбПУ» и на сайте www.spbstu.ru.

Автореферат разослан «__» января 2026 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета У.2.6.1.21

доктор технических наук, доцент

Н. Г. Разумов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Современный научно-технический прогресс в области авиастроения и ядерной энергетики ставит перед материаловедением всё более жёсткие требования. Одной из ключевых задач является разработка новых конструкционных материалов, способных работать в условиях экстремальных термомеханических нагрузок, характеризующихся температурами выше 2000 °С, высокими скоростями газовых потоков, интенсивным окислительным воздействием и значительными градиентами температур. В этих условиях традиционные металлические сплавы, даже с применением активного охлаждения, достигли практически предела своих термостабильных и прочностных возможностей.

Это обстоятельство стимулирует активный поиск альтернатив в классе ультравысокотемпературных керамик (УВТК), способных сохранять функциональные свойства при экстремальных температурах в окислительных средах. На сегодняшний день наибольшее внимание исследователей сосредоточено на композитах на основе диборидов ZrB_2/HfB_2 и карбида кремния с добавлением различных модификаторов и армирующих компонентов.

В последние годы всё больший интерес вызывает керамика на основе высокоэнтропийных сплавов (ВЭС), в которой пять и более катионов переходных металлов равномерно распределены в одной кристаллографической позиции, образуя твёрдый раствор замещения. Многокомпонентные карбиды благодаря хорошим механическим свойствам, высокой твёрдости, отличной теплопроводности и стойкости к окислению могут составить конкуренцию композитам на основе диборидов и карбида кремния.

Одним из наиболее перспективных направлений применения карбидов на основе ВЭС является создание барьерных покрытий, которые значительно повышают рабочую температуру углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ). Барьерные покрытия открывают возможности использования УУКМ в сопловых блоках двигателей, теплозащитных системах летательных аппаратов и других критически нагруженных узлах.

В настоящее время существует множество работ, посвященных получению многокомпонентных карбидных соединений с высокими эксплуатационными характеристиками. При этом большинство переходных металлов, входящих в состав многокомпонентных карбидов, образуют с углеродом нестехиометрические фазы переменного состава MeC_x . Эта особенность наследуется и высокоэнтропийными системами, однако существующие методы синтеза, такие как механическое легирование (МЛ), самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), карботермическое восстановление, горячее

прессование (ГП) или искровое плазменное спекание (ИПС) не обеспечивают точного управления содержанием углерода. В результате фактическая стехиометрия конечного материала остаётся неизвестной, а влияние углеродных вакансий на кристаллическую структуру, механические и термоокислительные свойства многокомпонентных карбидов остаётся неизученным.

Актуальность выбранной темы исследования подтверждена ее выполнением в рамках соглашения о предоставлении субсидии из федерального бюджета на финансовое обеспечение выполнения государственного задания на оказание государственных услуг (Соглашение о предоставлении субсидии № 075-03-2025-256).

Степень разработанности темы. Исследование выполнено на научной основе, сформированной экспериментальными и теоретическими работами в области ультравысокотемпературных и многокомпонентных керамических материалов, опубликованными ведущими отечественными и зарубежными учеными такими, как В.Н. Анциферов, Е.А. Левашов, В. Cantor, J.W. Yeh, Y. Zhang, C.Suryanarayana, J. Gild, и др.

Цель работы. Определение наиболее перспективной для создания конструкционных материалов концентрационной области карбидов переменного состава на базе ВЭС на основе изучения влияния углерода на их кристаллическое строение, стойкость к абляции в высокоэнтальпийном газовом потоке и механические свойства. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. На основе расчета фазовых диаграмм и термодинамических параметров многокомпонентных систем определить составы, образующие однофазные карбиды переменного состава;
2. Установить особенности получения порошков ВЭС, выбранных составов, и последующего синтеза карбидов на их основе;
3. Определить зависимость параметров элементарной ячейки, стойкости к абляции в высокоэнтальпийном газовом потоке и механических свойств многокомпонентных карбидов переменного состава от количества введенного углерода;
4. Продемонстрировать возможность получения барьерного покрытия из многокомпонентного карбида на углерод-углеродном композиционном материале.

Научная новизна

1. Установлено влияние углерода на параметр элементарной ячейки, механические свойства и стойкость к абляции карбидов переменного состава $(\text{HfZrTiTaNb})\text{C}_x$, $(\text{HfZrTiTaV})\text{C}_x$, $(\text{HfZrTiMoV})\text{C}_x$. Показано, что при увеличении содержания углерода в карбидной ГЦК фазе параметр элементарной ячейки возрастает на 1,16%, 0,77% и 0,66% соответственно. Максимальные механические

свойства достигаются при введении углерода в количестве 40 ат.%, наилучшей стойкостью к абляции обладают карбиды с 45–50 ат.% введенного углерода.

2. Выявлены физико-химические закономерности фазо- и структурообразования в процессе синтеза порошков ВЭС HfZrTiTaNb, HfZrTiTaV и HfZrTiMoV методом МЛ. Показано, что равномерное распределение исходных компонентов по сечению частиц достигается в течение 7,5 часов обработки. Установлено, что в ходе легирования во всех системах образуется ОЦК твердый раствор, а элементы, обладающие меньшими атомными радиусами, интенсивнее встраиваются в кристаллическую решётку и растворяются на ранних стадиях процесса.

3. Выявлены особенности синтеза карбидных систем (HfZrTiTaNb)_xC, (HfZrTiTaV)_xC и (HfZrTiMoV)_xC. Показано, что процесс спекания карбидов протекает в три стадии с разнонаправленным изменением содержания углерода. Температура протекания и тепловой эффект реакции Me + C → MeC для системы (HfZrTiTaNb)_xC составили 1367°C и –67,4 Дж/г.

4. Показана принципиальная возможность формирования барьерного покрытия из карбида (HfZrTiTaNb)_xC на поверхности УУКМ. В процессе газодинамических испытаний среднее значение температуры поверхности покрытия составило 2003°C.

Методология и методы исследования

Методология: Разработка способов и устройств для получения порошков и композитов, исследование их состава, структуры и свойств, разработка технологии получения сплавов и изготовления тестовых образцов, исследование их эксплуатационных свойств, формулировка гипотез и теоретическое обоснование полученных результатов.

Методы исследования: Спектральный, электронно-микроскопический, оптический, рентгенофазовый анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, механические испытания, высокотемпературные абляционные испытания, измерение твердости, фракционного состава, пробоподготовка.

Практическая значимость работы

1. Получены экспериментальные данные, позволяющие определять содержание углерода в многокомпонентных системах (HfZrTiTaNb)_xC, (HfZrTiTaV)_xC, (HfZrTiMoV)_xC в зависимости от параметра элементарной ячейки и микротвердости материала.

2. Разработан способ получения многокомпонентных карбидных материалов (HfZrTiTaNb)_xC, (HfZrTiTaV)_xC, (HfZrTiMoV)_xC (Патент на изобретение № 2762897).

3. Получено барьерное покрытие на УУКМ из многокомпонентного карбида (HfZrTiTaNb)_xC с абляционной стойкостью до 2003 °C.

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты исследования влияния углерода на параметр элементарной ячейки, механические свойства и стойкость к абляции карбидов переменного состава $(\text{HfZrTiTaNb})\text{C}_x$, $(\text{HfZrTiTaV})\text{C}_x$, $(\text{HfZrTiMoV})\text{C}_x$.

2. Физико-химические особенности получения порошков ВЭС HfZrTiTaNb , HfZrTiTaV , HfZrTiMoV методом МЛ и синтеза карбидов на их основе в процессе спекания.

3. Результаты исследования возможности получения покрытия из карбидной керамики $(\text{HfZrTiTaNb})\text{C}_x$ на УУКМ.

Достоверность полученных результатов. Достоверность полученных результатов диссертационной работы подтверждается использованием современного оборудования и аттестованных методик исследований, большим количеством экспериментальных данных и применением статистических методов обработки результатов, сопоставлением полученных результатов с результатами других авторов в схожих областях исследований.

Апробация работы. Основные результаты и положения диссертации докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: METAL 2020 – 29th International Conference on Metallurgy and Materials, 20–22 мая 2020, г. Брно, Чехия; 12-й международный симпозиум «Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы, сварка», 7–9 апреля 2021, г. Минск, Беларусь; METAL 2021 – 30th Anniversary International Conference on Metallurgy and Materials, Conference Proceedings, 26–28 мая 2021, г. Брно, Чехия; 11th International Conference on Material Science and Engineering Technology (ICMSET 2022), 26–28 ноября 2022, г. Токио, Япония; Современные материалы, передовые производственные технологии и оборудование для них (СМПШТО 2023), 30 июня – 2 июля 2023 г., г. Санкт-Петербург, Россия; Third International Conference on Digital Technologies, Optics, and Materials Science (DTIEE 2024), 22–24 мая 2024, г. Фергана и г. Бухара, Узбекистан; Международная научная конференция «Внедрение инноваций. Новые материалы и аддитивные технологии» (ВИНМиАТ-25), 4–6 июля 2025, г. Санкт-Петербург, Россия.

Публикации. По результатам диссертационной работы опубликовано 7 статей в рецензируемых журналах, в т.ч. 5 научных публикаций, индексируемые базами Web of Science и Scopus. Получено 2 патента на изобретения.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 121 странице, включая 58 рисунков и 13 таблиц, состоит из введения, пяти глав, списка литературы из 104 источников.

Соответствие паспорту научной специальности

Диссертация соответствует паспорту специальности 2.6.5. «Порошковая металлургия и композиционные материалы» в части пунктов:

п. 1. Изучение закономерностей физико-механических, физико-химических процессов получения дисперсных систем в виде частиц и волокон из материалов на основе металлов, сплавов, интерметаллидов, керамики, углеродных и других соединений. Создание технологии получения этих материалов и оборудования. Термодинамика и кинетика взаимодействия и фазовых превращений в порошковых материалах. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез материалов.

п. 2. Исследование и моделирование физико-химических процессов получения полуфабрикатов и изделий из порошковых, композиционных материалов с металлической, углеродной, керамической матрицей и армирующими компонентами различной неорганической природы, разработка оборудования и технологий.

п. 3. Теоретические и экспериментальные исследования физических и химических процессов нанесения покрытий в контролируемой среде и вакууме, разработка технологии и оборудования.

п. 5. Изучение структуры и свойств порошковых, композиционных материалов, покрытий и модифицированных слоев на полуфабрикатах и изделиях, исследование процессов направленной кристаллизации изделий из порошковых и композиционных материалов, разработка технологий и оборудования.

п. 6. Разработка и совершенствование технологических процессов производства, контроля и сертификации полуфабрикатов и изделий различного назначения из порошковых и композиционных материалов, а также материалов и изделий с покрытиями и модифицированными слоями.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы исследований, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, показана научная новизна и практическая значимость, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** дана общая характеристика керамическим материалам на основе ВЭС и показаны их основные преимущества перед классическими аналогами. Основное внимание уделено описанию класса многокомпонентных карбидов переменного состава. Подробно рассмотрены основные методы получения карбидов на основе ВЭС: МЛ, ИПС, СВС, ГП и др. Отдельное внимание уделено проблеме контроля стехиометрии углерода в процессе синтеза. Также обозначены актуальные области применения карбидных материалов на основе ВЭС.

Во **второй главе** представлены материалы и методики проведения исследований. Исходными компонентами для получения исследуемых материалов служили элементные порошки. МЛ порошков ВЭС проводили с применением планетарной мельницы FRITSCH Pulverisette 4 в течение 5–10 часов. Синтез

многокомпонентных карбидов осуществлялся в установке ИПС SPS HPD 25 FCT Systeme GmbH из механической смеси порошков ВЭС и углеродной сажи.

В третьей главе представлены результаты синтеза многокомпонентных карбидов переменного состава. В основе получения карбидов лежал двухстадийный подход, где важной задачей выступал синтез однофазных ВЭС. Элементы, входящие в состав ВЭС, выбирались из числа тех, которые способны образовывать тугоплавкие карбиды и имеют высокие температуры плавления оксидов (рисунок 1). Наибольшими температурами плавления карбидов и оксидов обладают элементы: Hf, Zr, W, Ta, Nb, Ti, Mo. Для выбора составов ВЭС, которые служили основой для многокомпонентных карбидов, в работе проведен термодинамический анализ 26 систем.

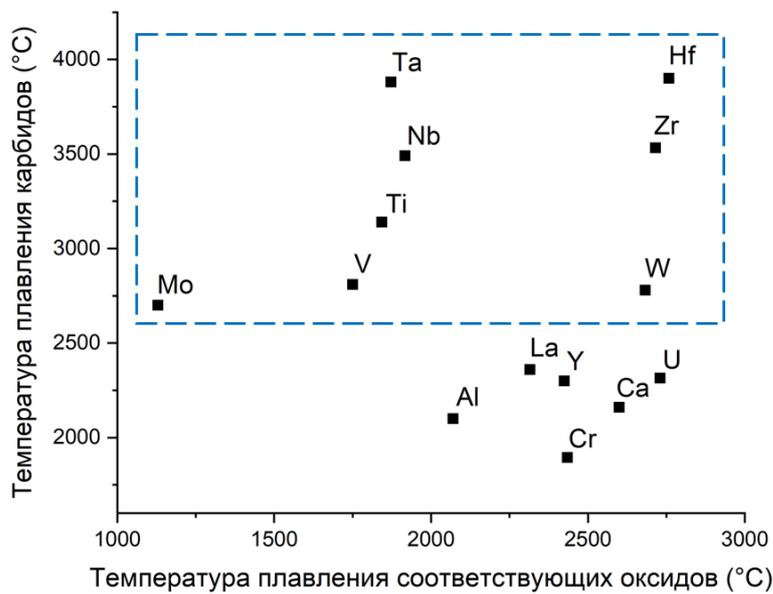


Рисунок 1 – Элементы образующие тугоплавкие карбиды и оксиды

Первичная оценка склонности многокомпонентных сплавов к формированию однофазных твердых растворов проведена на основе анализа комплекса эмпирических параметров.

Ключевыми параметрами для прогнозирования фазового состава в ВЭС являются: параметр δ , описывающий различие атомный радиусов; энтальпия $\Delta H_{\text{смеш}}$ и энтропия $\Delta S_{\text{смеш}}$ смешения, а также параметр Ω , учитывающий

взаимное влияние энтальпии, энтропии и средневзвешенной температуры плавления элементов. Формирование однофазного твердого раствора происходит при соблюдении следующих граничных условий: $-20 \leq \Delta H_{\text{смеш}} \leq 5$ кДж/моль; $12 \leq \Delta S_{\text{смеш}} \leq 17,5$ Дж/(К·моль); $\delta < 6,6\%$; $\Omega > 1,1$.

Для многокомпонентных систем проведен расчет кристаллизационных диаграмм и квазибинарных политермических разрезов с использованием программного обеспечения Thermo-Calc и базы данных для высокоэнтропийных сплавов.

Согласно результатам комплексного термодинамического анализа (таблица 1 и рисунок 2) выбранные сплавы HfZrTiTaNb, HfZrTiTaV и HfZrTiMoV формируют ОЦК твердый раствор в широком диапазоне температур. Указанные сплавы среди исследуемых систем образуют с углеродом наибольшие области гомогенности термодинамически стабильного однофазного ГЦК карбида (рисунок 3).

Таблица 1 – Термодинамические и структурные параметры ВЭС

№	Система	$\Delta S_{\text{смеш}}$, Дж/К моль	$\Delta H_{\text{смеш}}$, кДж/моль	δ , %	Ω
1	HfZrTiTaNb	13,4	2,6	4,2	12,8
2	HfZrTiTaV	13,4	-0,3	6,3	115
3	HfZrTiMoV	13,4	-3,4	6,4	9,3

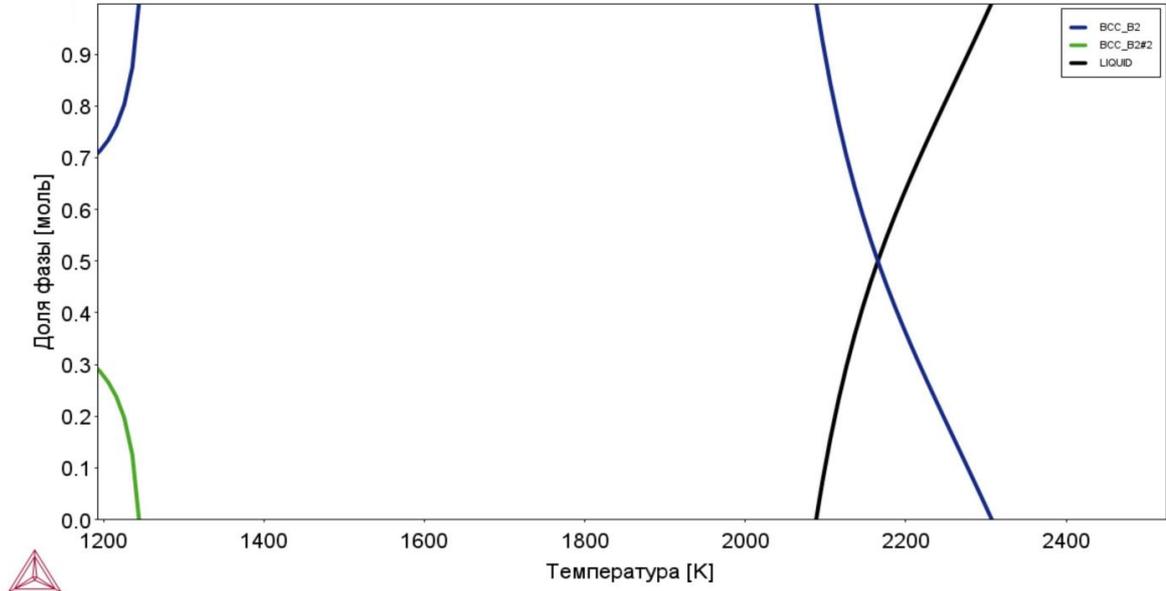


Рисунок 2 – Кристаллизационная диаграмма HfZrTiTaNb

Синтез порошков выбранных ВЭС проводился методом МЛ. Исследование процесса (рисунок 4) показало, что механизм синтеза для всех систем носит универсальный характер. На начальных стадиях МЛ наблюдается пластическая деформация и уплощение частиц порошков с последующим холодным свариванием, что приводит к образованию композитных частиц.

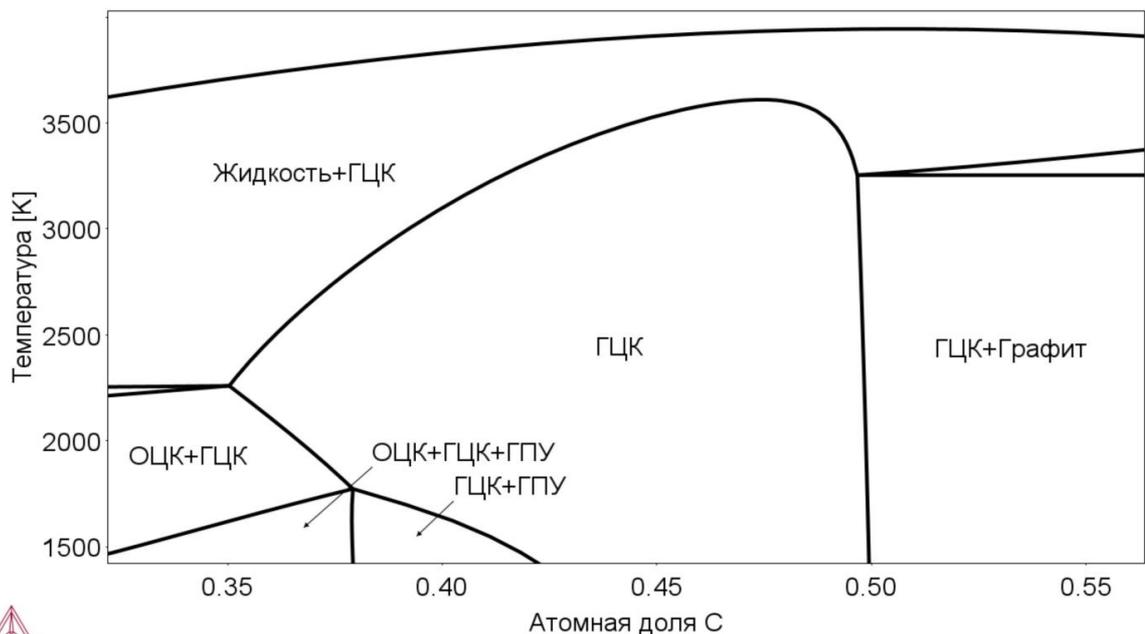


Рисунок 3 – Квазибинарный политермический разрез системы HfZrTiTaNb-C

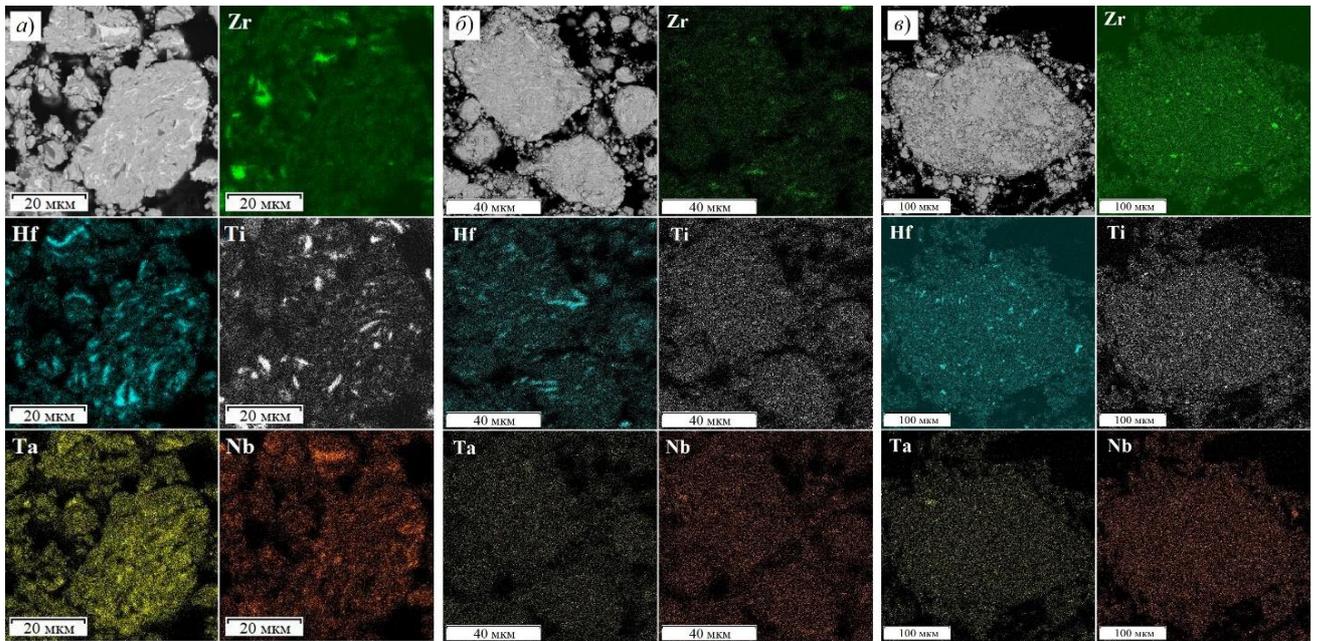


Рисунок 4 – Микроструктура и распределение элементов в порошке сплава HfZrTiTaNb после МЛ в течение а) 5 часов, б) 7,5 часов в) 10 часов

После 5 часов МЛ формируется выраженная слоистая структура, которая к 7,5 часам гомогенизируется с образованием однородного твердого раствора, что соответствует удельному энерговлложению равному 11,1 Вт·ч/г. Дальнейшее увеличение времени обработки до 10 часов не приводит к значительному повышению однородности, однако, ведет к интенсивному намолу железа.

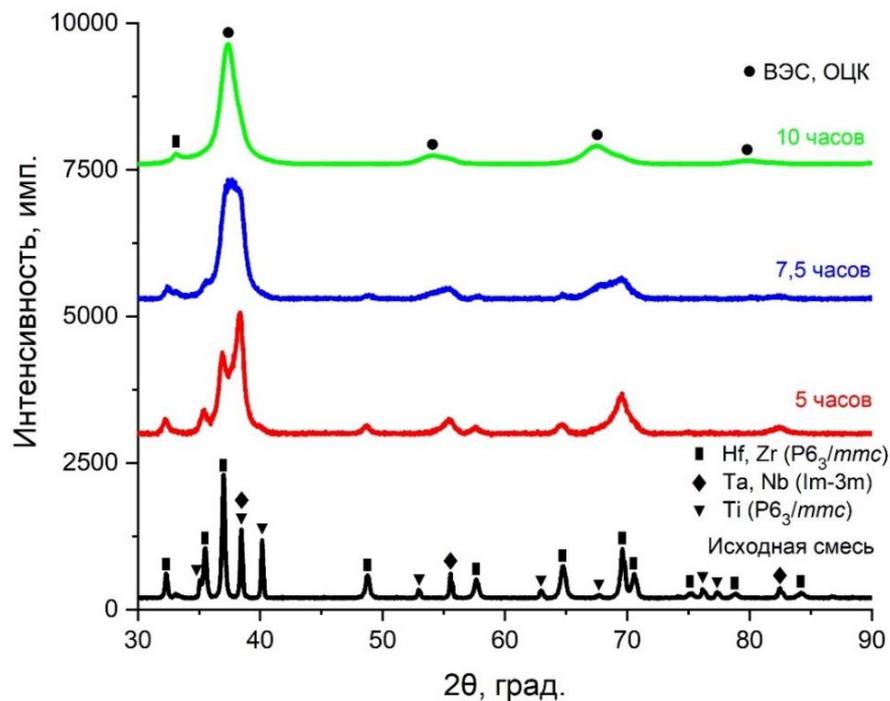


Рисунок 5 – Дифрактограммы исходной композиции и после МЛ HfZrTiTaNb

Рентгенофазовый анализ (рисунок 5) подтвердил, что в результате легирования образуется однофазный твердый раствор с ОЦК решеткой.

Установлено, что элементы Nb и Ta растворяются первыми в связи с меньшими атомными радиусами. При этом на дифрактограммах и картах распределения элементов наблюдается наличие небольшого количества нерастворенных Zr и Hf.

Синтез карбидов осуществлялся в установке ИПС из механической смеси порошков ВЭС и углеродной сажи. Из результатов анализа экспериментальных данных (рисунок б) установлено, что спекание во всех исследуемых системах характеризуется единым трехстадийным механизмом.

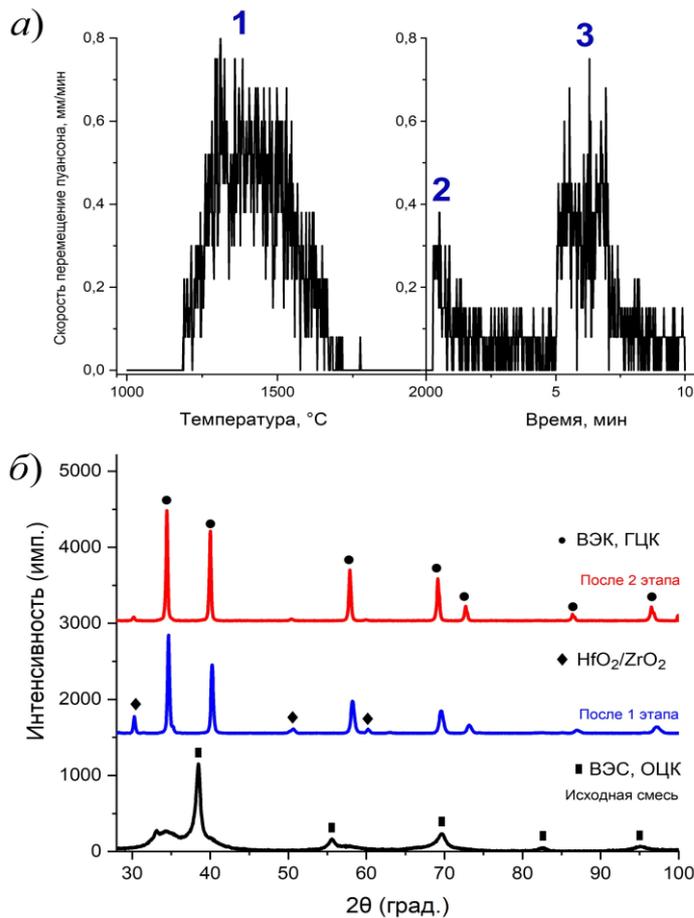


Рисунок 6 – Изменение скорости перемещение пуансона от температуры и времени выдержки (а) и результаты фазового анализа (б)

оксидов циркония и гафния, что подтверждается анализом рентгеновских дифрактограмм.

На заключительной стадии спекания наблюдается интенсивная пластическая деформация частиц порошка под действием приложенного внешнего давления.

Помимо основной карбидной фазы, на изображениях микроструктуры (рисунок 7) обнаружено небольшое количество дисперсных включений углерода, что связано с особенностями технологии спекания: процесс проводился в графитовой пресс-форме, которая при высоких температурах может взаимодействовать с образцом и служить источником углерода.

На первой стадии протекает химическое взаимодействие между металлами и углеродом. Данный процесс сопровождается выраженной объемной усадкой образца, обусловленной консолидацией порошка и образованием многокомпонентного карбида.

Химическое взаимодействие подтверждается результатами РФА (рисунок 6б). С помощью дифференциальной сканирующей калориметрии дополнительно определена температура протекания реакции, которая составила 1367 °С. Удельный тепловой эффект экзотермической реакции составил $\Delta H = -67,4$ Дж/г.

Вторая стадия спекания связана с процессом карботермического восстановления

Фазовый состав всех образцов после завершения процесса спекания характеризуется преимущественно структурой карбида с ГЦК решёткой (рисунок 8). На дифрактограммах наблюдаются небольшие пики, соответствующие структуре графита, что согласуется с результатами электронной микроскопии

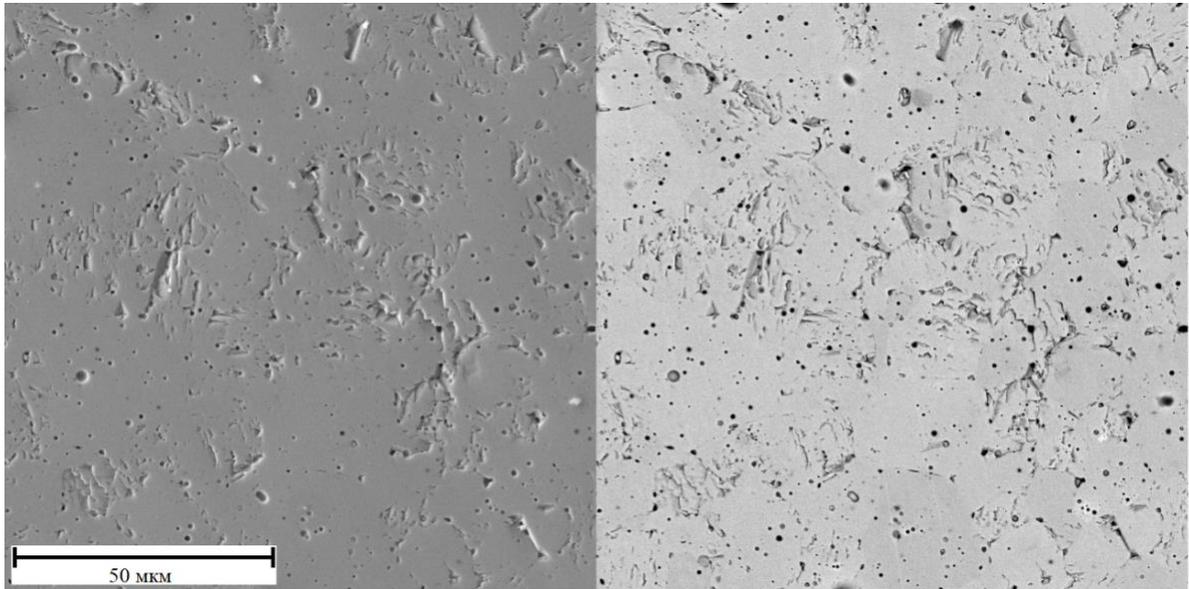


Рисунок 7 – Микроструктура образца (HfZrTiTaNb)C после ИПС

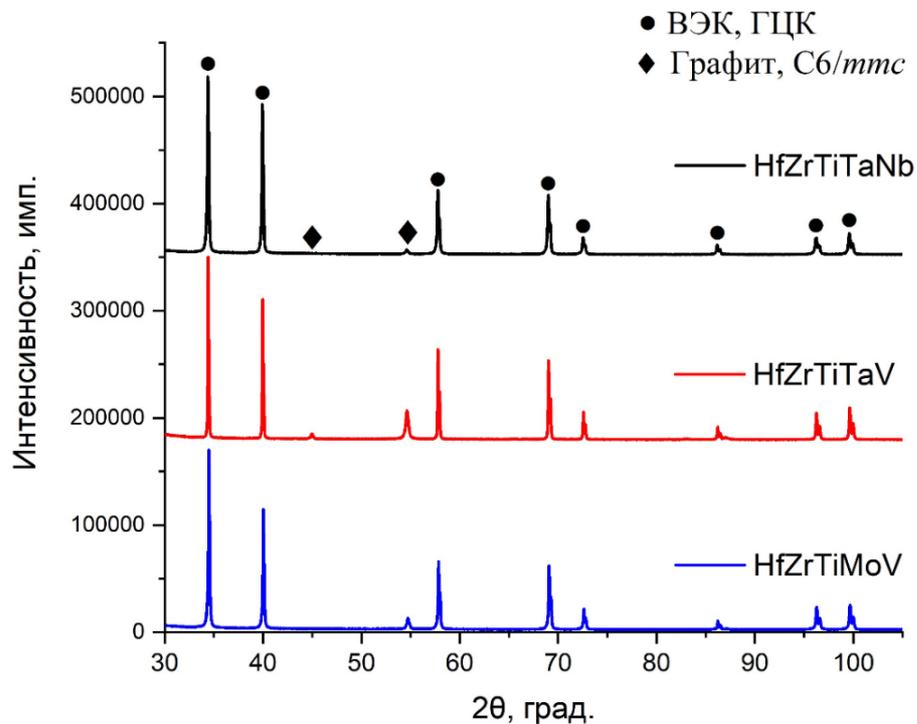


Рисунок 8 – Результаты фазового анализа спеченных образцов

В четвертой главе представлены результаты исследования влияния углерода на параметр элементарной ячейки, механические свойства и стойкость к абляции карбидов на основе ВЭС. Несмотря на многообразие существующих

методов синтеза многокомпонентных карбидов ключевая проблема контроля стехиометрического состава остается нерешенной. В рамках выбранного способа получения также наблюдается неконтролируемое изменение содержания углерода: с одной стороны материал реагирует с графитовой пресс-формой, что приводит к науглероживанию образца; с другой стороны введенный углерод расходуется на восстановление оксидов циркония и гафния. С целью исследования характера влияния углерода синтезированы образцы из механической смеси порошка HfZrTiTaNb с добавлением сажи в количестве от 30 до 65 ат.% С (рисунок 9).

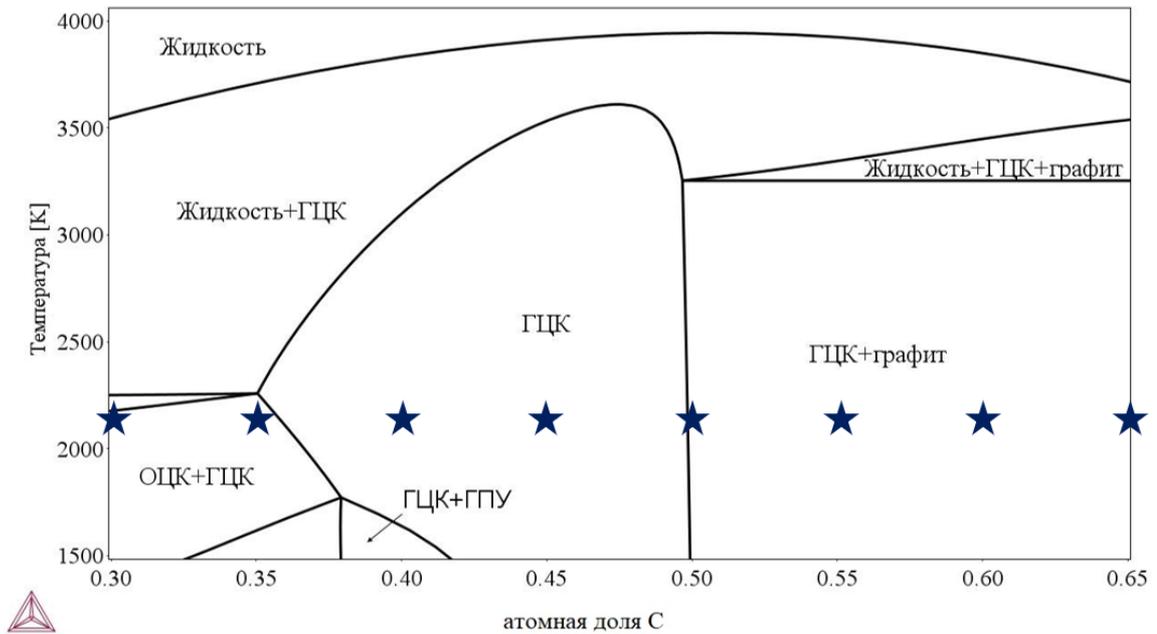


Рисунок 9 – Составы синтезируемых образцов системы $(\text{HfZrTiTaNb})\text{C}_x$

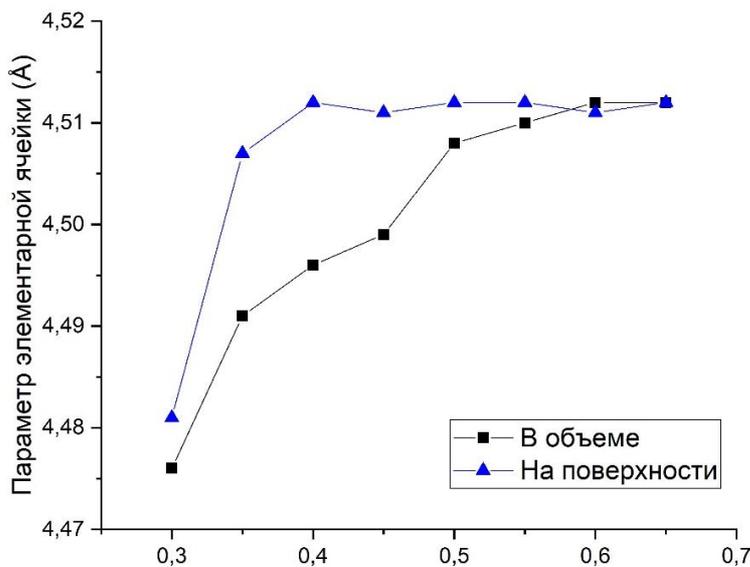


Рисунок 10 – Величина параметра элементарной ячейки образца $(\text{HfZrTiTaNb})\text{C}_x$ от количества введенного углерода

Из анализа результатов рентгеноструктурного анализа (рисунок 10) установлено, что с увеличением содержания углерода параметр элементарной ячейки на поверхности образца возрастает до 4,514 Å, после чего остается постоянным. Это свидетельствует о достижении предельного содержания углерода в карбиде переменного состава. Параметр решетки в объеме образца монотонно возрастает, достигая

предельного значения при 60 ат.% введенного углерода.

Для верификации экспериментальных данных, основываясь на правиле аддитивности параметров ячейки (правило Вегарда), вычислено теоретическое значение параметра кристаллической решетки карбида $(\text{HfZrTiTaNb})\text{C}$, которое составило $a = 4,516 \text{ \AA}$. Расчетное значение демонстрирует хорошую сходимость с экспериментальными данными.

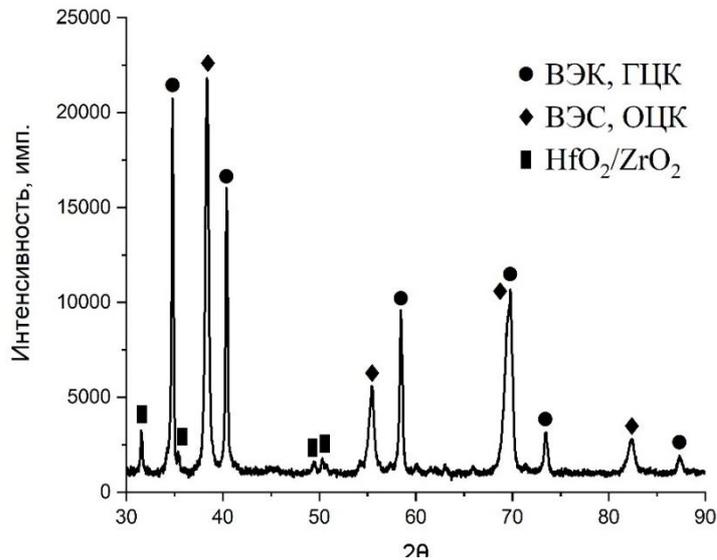


Рисунок 11 – Фазовый состав образца HfZrTiTaNb без сажи после спекания

Для определения реперной точки минимального значения параметра a порошок ВЭС спечен без введения углеродной сажи. Результаты РФА (рисунок 11) свидетельствуют о наличии в материале металлической ОЦК фазы и карбидной ГЦК фазы.

Для расширения представлений о закономерностях формирования многокомпонентных карбидов переменного состава синтезированы серии образцов на основе систем $(\text{HfZrTiTaV})\text{C}_x$ и

$(\text{HfZrTiMoV})\text{C}_x$. Как и в основной системе, в исследуемых карбидах наблюдается монотонный рост параметра a с увеличением содержания углерода до $4,457 \text{ \AA}$ для $(\text{HfZrTiTaV})\text{C}_x$ и $4,417 \text{ \AA}$ для $(\text{HfZrTiMoV})\text{C}_x$ (рисунок 12).

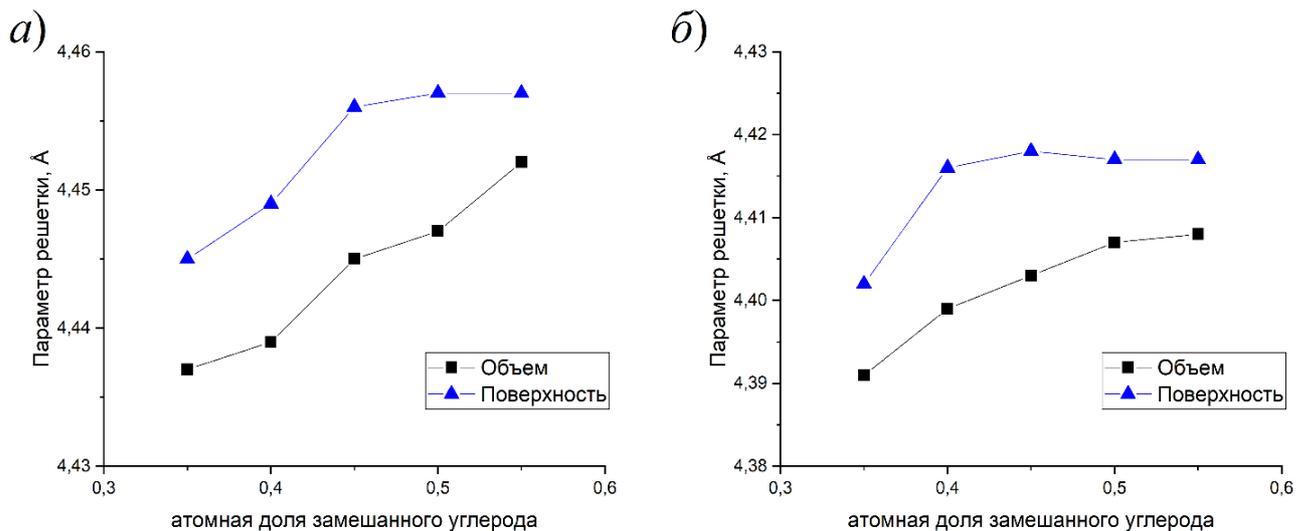


Рисунок 12 – Изменение параметров элементарной ячейки от количества введенного углерода в образцах а) $(\text{HfZrTiTaV})\text{C}_x$ и б) $(\text{HfZrTiMoV})\text{C}_x$

На основании данных рентгеноструктурного анализа образцов, спеченных без введения углерода определены минимальные параметры кристаллической

решетки ГЦК фазы, составившие 4,423 Å и 4,388 Å для систем HfZrTiTaV и HfZrTiMoV соответственно.

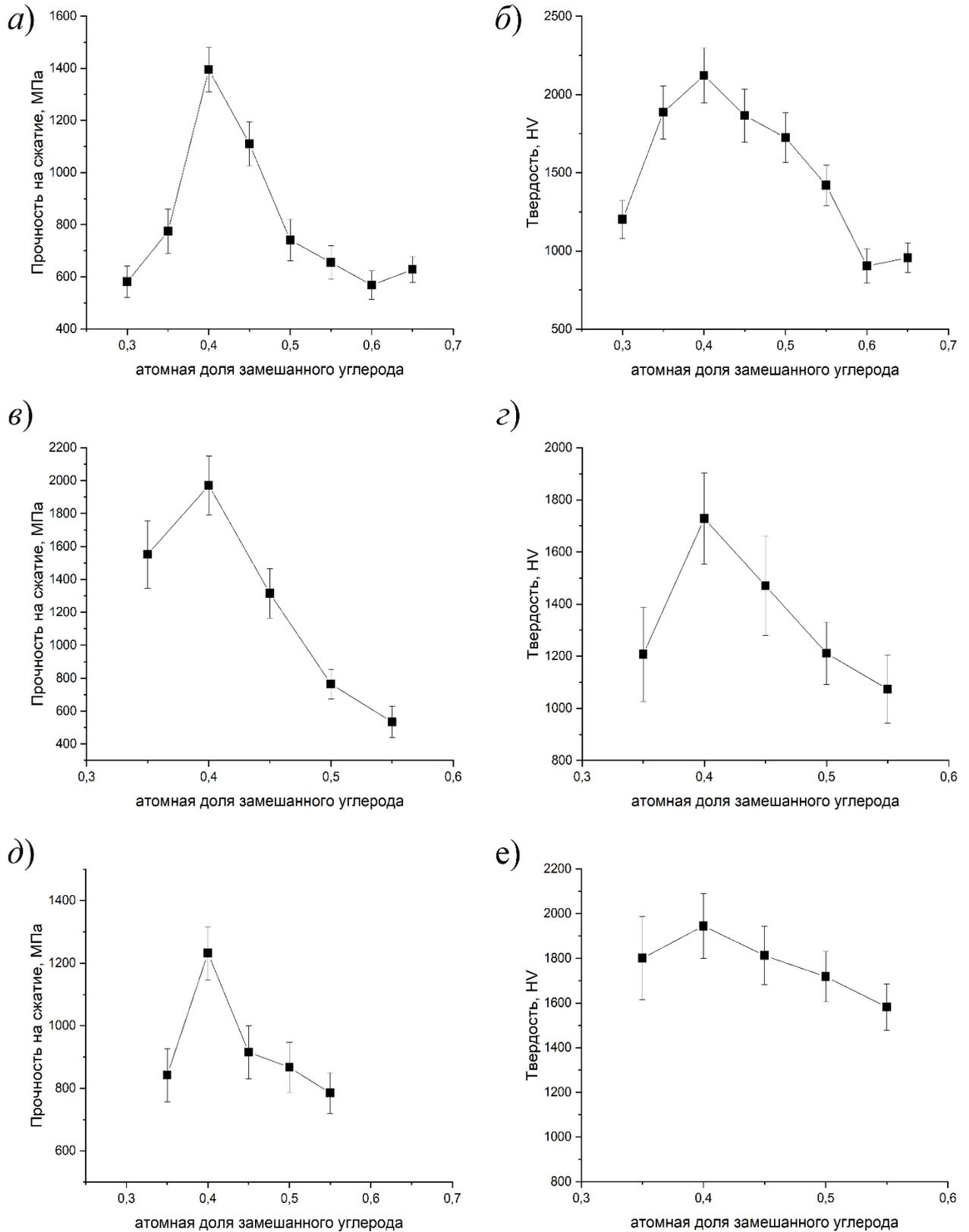


Рисунок 13 – Результаты механических испытаний карбидных систем HfZrTiTaNb-C (а, б); HfZrTiTaV-C (в, г) и HfZrTiMoV-C (д, е)

Результаты механических испытаний образцов (рисунок 13) с различным содержанием углерода демонстрируют, что максимальное значение твердости и прочности материала во всех образцах достигается при введенном углероде в количестве 40 ат.%. Максимальная прочность, твердость и отсутствие пластичности являются признаками соотношения металлов и углерода близкого к 1:1. При недостатке углерода в анионной подрешётке формируются вакансии углерода. Эти дефекты нарушают непрерывность ковалентной связи и снижают общую энергию связи в кристалле. Вследствие этого наблюдается снижение твёрдости и прочности. При избытке углерода, напротив, он выделяется в виде свободного графита, что отрицательно сказывается на однородности структуры и механических свойствах материала.

Анализ результатов газодинамических испытаний (ГДИ) показал, что среди исследованных образцов систем $(\text{HfZrTiTaNb})\text{C}_x$, $(\text{HfZrTiTaV})\text{C}_x$ и $(\text{HfZrTiMoV})\text{C}_x$ наибольшей стойкостью к абляции в высокоэнтальпийном газовом потоке обладают составы с содержанием углерода 45–50 ат.% (рисунок 14).

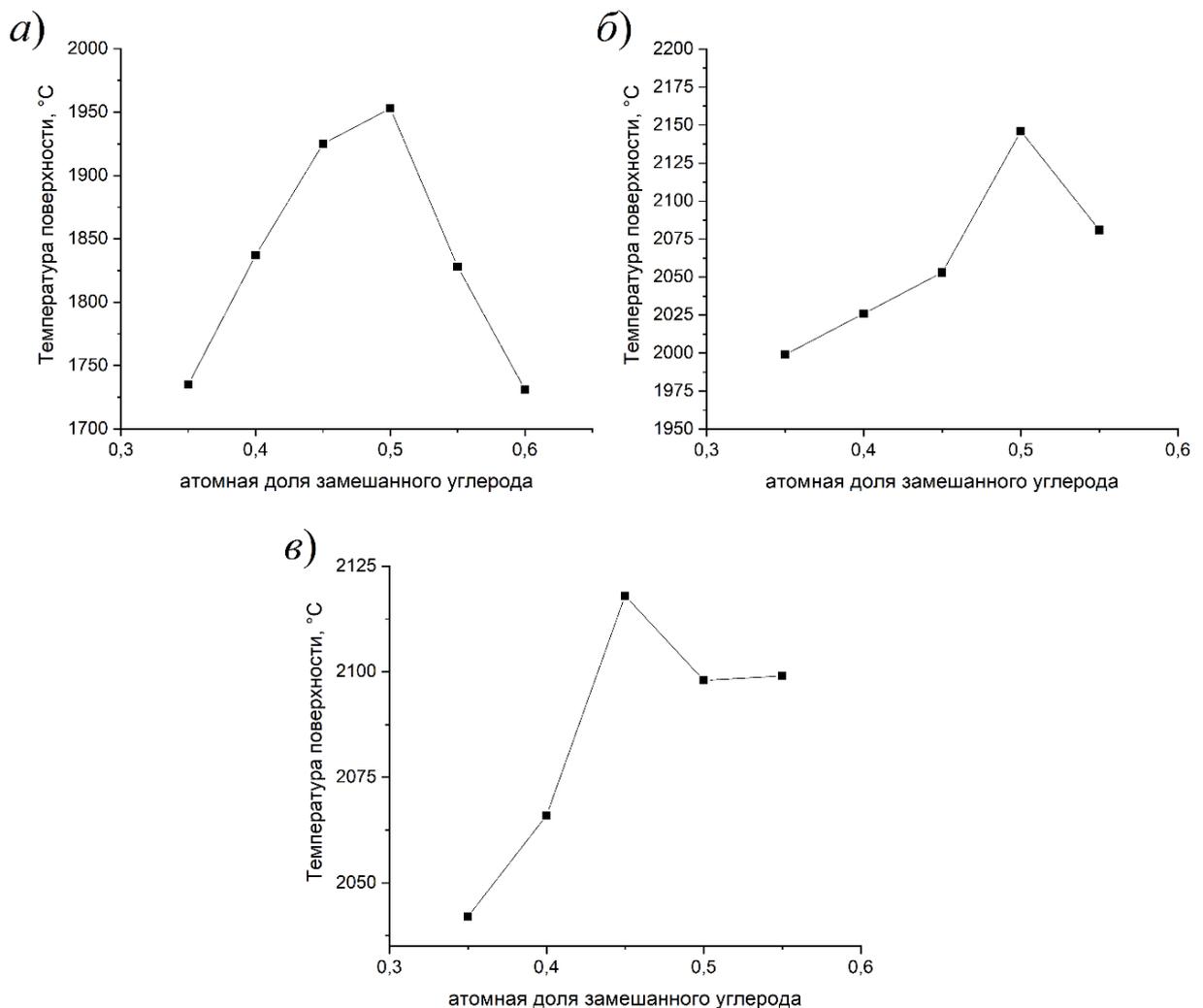


Рисунок 14 – Результаты газодинамических испытаний систем а) $(\text{HfZrTiTaNb})\text{C}_x$, б) $(\text{HfZrTiTaV})\text{C}_x$ в) $(\text{HfZrTiMoV})\text{C}_x$

В условиях неравновесного теплового воздействия, характерного для ГДИ, определяющими факторами стойкости материала становятся не только химическая устойчивость к окислению, но и способность эффективно рассеивать поглощаемую тепловую энергию. Рассеяние тепловой энергии, в свою очередь, происходит посредством различных механизмов, главными из которых являются: тепловое излучение с поверхности, поверхностное испарение и теплопроводность материала. Свободный диспергированный графит делает поверхность более тёмной, вероятно, позволяя материалу эффективнее рассеивать тепловую энергию в окружающую среду, а также повышает теплопроводность материала. При сгорании частиц графита возможно образование СО, который является восстановителем.

В ходе микроструктурного (рисунок 15) исследования поверхности образца (HfZrTiTaNb)C после ГДИ установлено, что при воздействии интенсивного теплового потока с температурой, превышающей 2000 °С, на поверхности материала начинается активное окисление, сопровождающееся не только образованием защитных оксидных плёнок, но и избирательным уносом отдельных элементов.

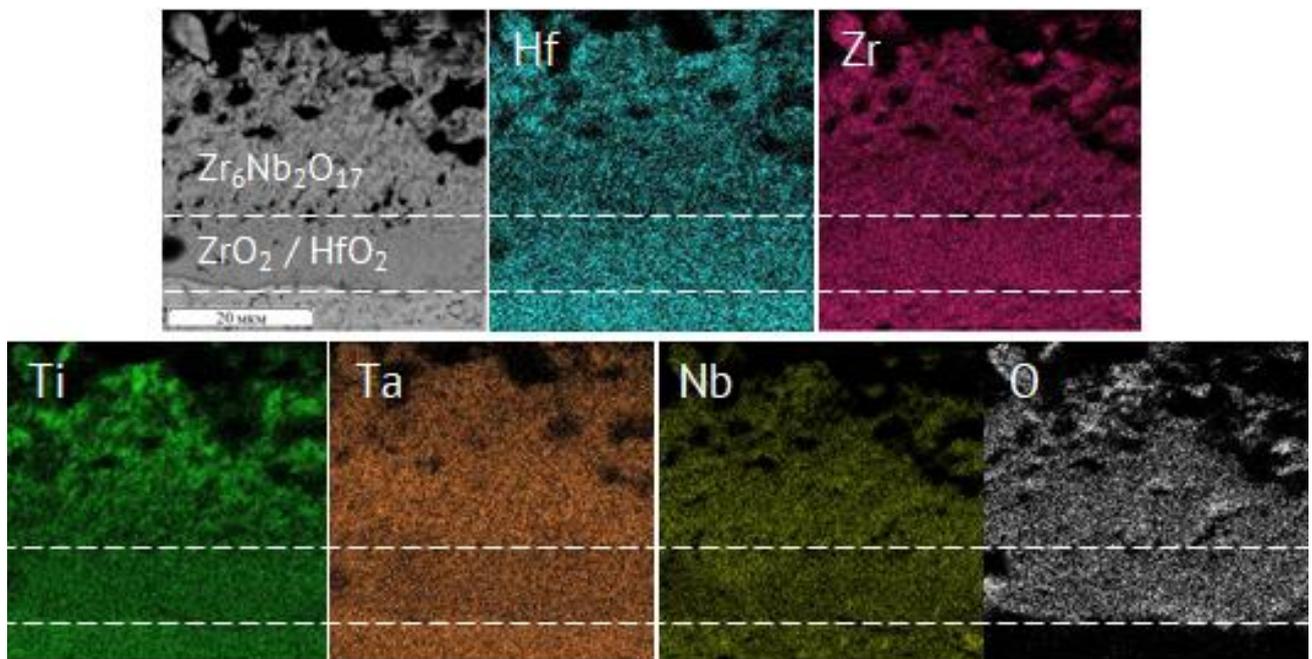


Рисунок 15 – Микроструктура и распределение элементов на поверхности образца (HfZrTiTaNb)C после газодинамических испытаний

В первую очередь, подвергаются эрозии и испарению элементы Ti, Ta, Nb, чьи оксиды обладают более низкими температурами плавления и повышенной летучестью. Расплавленные соединения TiO_2 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 реагируют с более стабильными оксидами циркония и гафния образуя сложные структуры типа $Zr_6Nb_2O_{17}$ в приповерхностном слое (рисунок 16).

В пятой главе продемонстрирована принципиальная возможность формирования барьерного покрытия на основе многокомпонентного карбида $(\text{HfZrTiTaNb})\text{C}_x$ на поверхности УУКМ (рисунок 17).

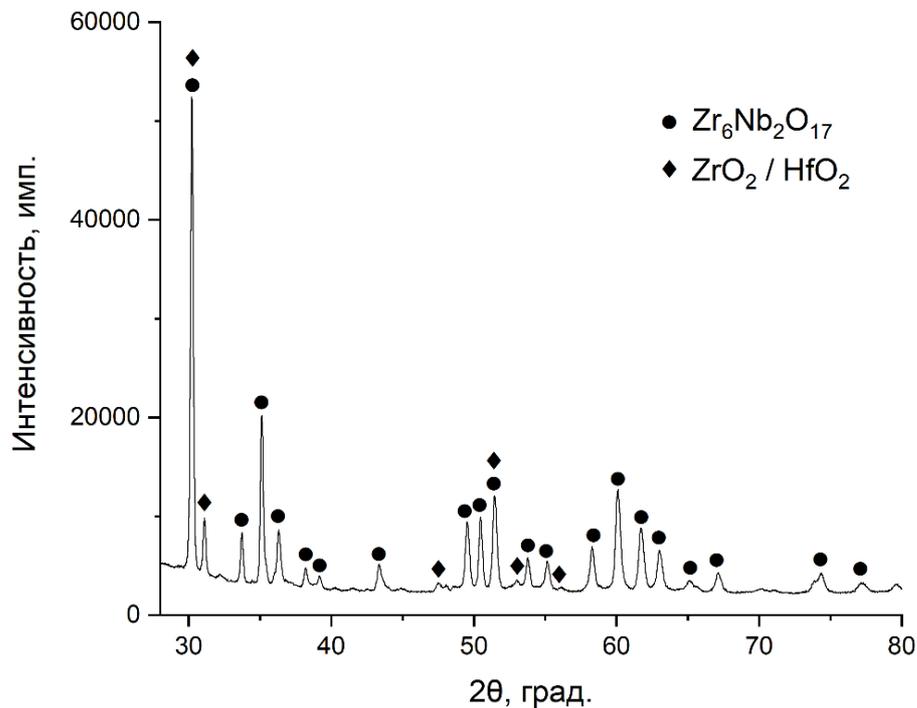


Рисунок 16 – Фазовый состав образца $(\text{HfZrTiTaNb})\text{C}$ после ГДИ

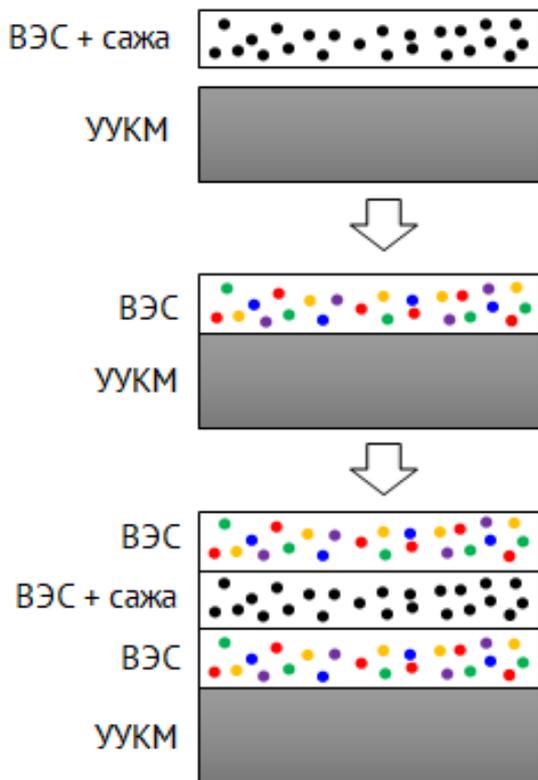


Рисунок 17 – Схема получения карбидного покрытия на УУКМ

В ходе эксперимента заготовка из УУКМ помещалась на нижний пуансон пресс-формы, после чего на её поверхность засыпалась механическая смесь порошков ВЭС и углеродной сажи. После спекания образцов установлено, что полученное покрытие не обладало адгезией к подложке. Карбидообразование протекало, не затрагивая межфазную границу с УУКМ, что исключает химическое сцепление. Для преодоления указанного ограничения, в качестве исходного материала, применялся порошок ВЭС HfZrTiTaNb . Источником углерода выступала графитовая пресс-форма и сама заготовка УУКМ.

В результате достигнуто существенное улучшение адгезионной прочности покрытия. Однако, результаты исследований микроструктуры и фазового состава (рисунок 18) полученного покрытия выявили наличие значительной доли остаточной металлической фазы ВЭС, а также оксидных примесей.

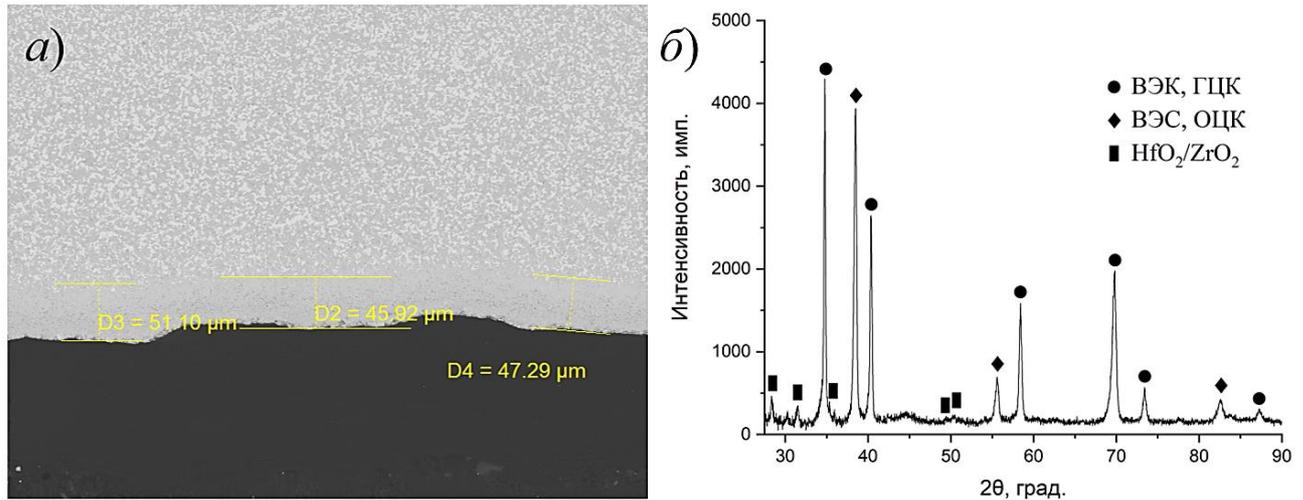


Рисунок 18 – Микроструктура и фазовый состав покрытия из порошка ВЭС

Проведенная серия экспериментов с увеличенным временем изотермической выдержки и дополнительной термической обработки не позволили добиться однофазной карбидной структуры. С целью получения однофазного покрытия апробирована трехслойная схема засыпки порошков (рисунок 17). Композиция состояла из нижнего и верхнего слоев порошка ВЭС и промежуточного слоя ВЭС, замешанного с 40 ат.% сажи. Анализ микроструктуры полученного покрытия подтвердил формирование однородной карбидной структуры (рисунок 19). Толщина покрытия составила около 620 мкм.

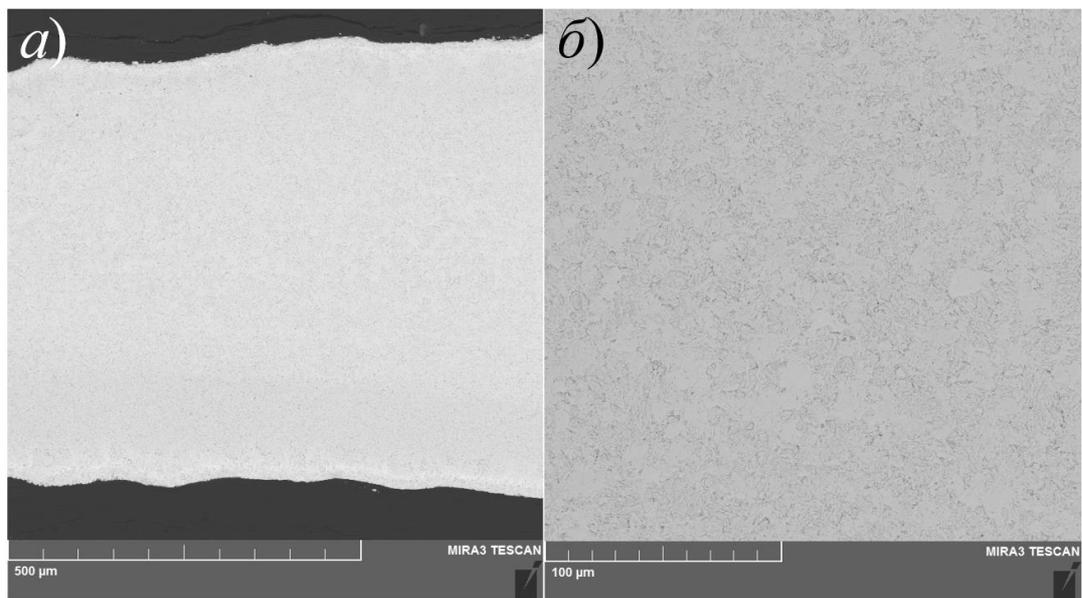


Рисунок 19 – Общий вид (а) и микроструктура (б) карбидного покрытия

Результаты фазового анализа (рисунок 20) подтвердили формирование однофазного карбидного покрытия с ГЦК структурой. Параметр элементарной ячейки синтезированного материала составил 4,492 Å, что находится в диапазоне 35–40 ат.% введенного углерода.

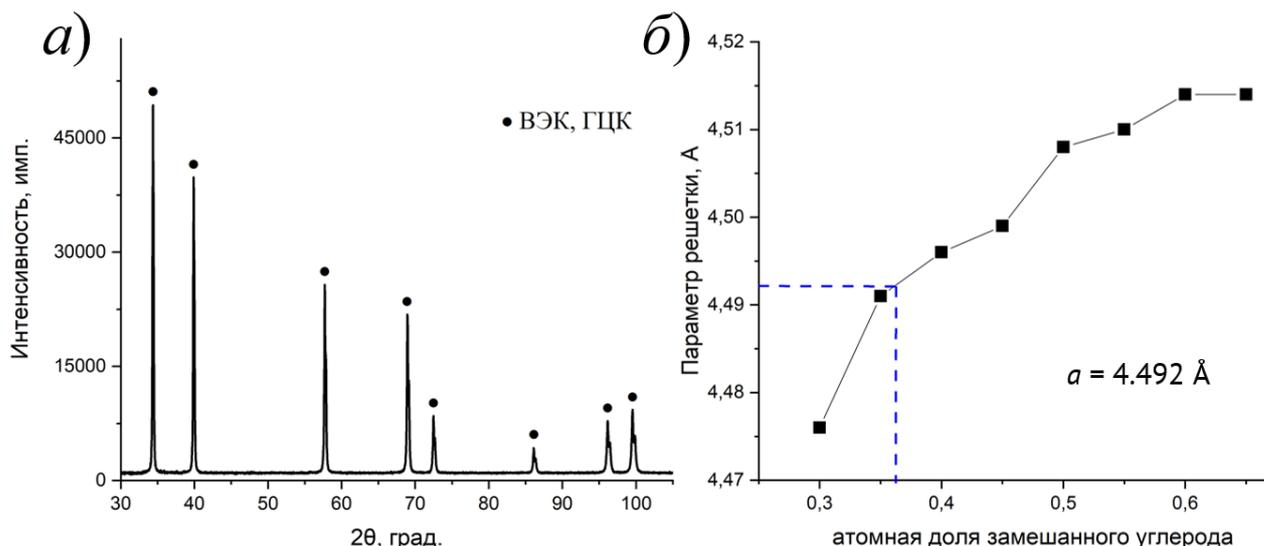


Рисунок 20 – Фазовый состав (а) и значение параметра решетки (б) карбидного покрытия

Микротвердость карбидного покрытия $(\text{HfZrTiTaNb})\text{C}_x$ на УУКМ составила 20,3 ГПа. Данное значение соответствует микротвердости материала с 35–40 ат.% введенного углерода.

В ходе ГДИ образца УУКМ с нанесённым карбидным покрытием $(\text{HfZrTiTaNb})\text{C}_x$ средняя температура поверхности до момента разрушения

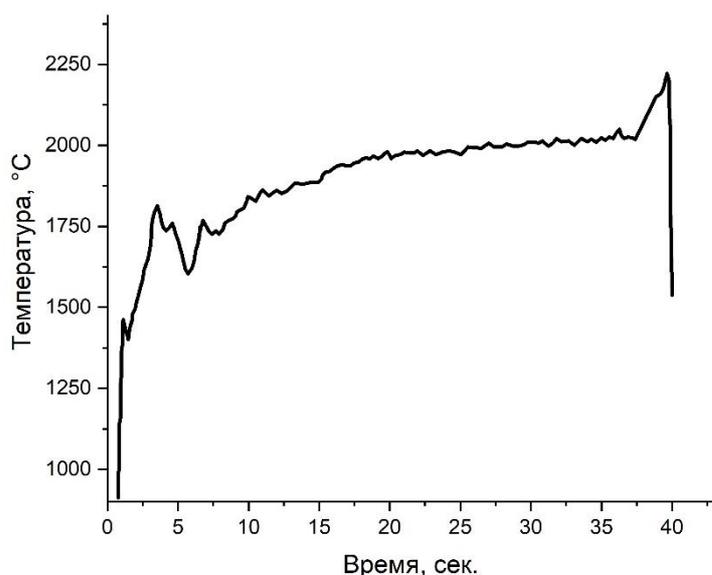


Рисунок 21 – Результаты ГДИ образца из УУКМ с карбидным покрытием

составила 2003 °С (рисунок 21). Разрушение произошло спустя 39 секунд после начала воздействия высокоэнтальпийного газового потока и проявилось в виде отслоения покрытия от подложки по границе раздела фаз.

Анализ механизма отказа указывает на то, что основной причиной деградации является несовместимость коэффициентов термического расширения (КТР) между слоями.

Важно отметить, что на поверхности карбидного слоя и в самом УУКМ не наблюдалось признаков интенсивной абляции, таких как

испарение компонентов, образование пористого оксидного слоя или эрозионное разрушение (рисунок 22). Это свидетельствует о высокой абляционной стойкости материала покрытия в условиях экстремального газодинамического воздействия. Повышенная устойчивость по сравнению с компактными образцами аналогичного состава, вероятно, обусловлена высокой теплопроводностью подложки, которая способствует эффективному отводу тепла от поверхности и снижению локальных перегревов, замедляя процессы окисления и разрушения.

Тем не менее, проблема адгезии остаётся ключевым ограничивающим фактором применения карбидных покрытий. Для её решения представляется перспективным введение промежуточного (связующего) слоя, обладающего градиентным или компенсирующим составом, способным сгладить скачок КТР между подложкой и барьерным покрытием. В качестве кандидатов могут рассматриваться: композитные слои с добавлением карбида кремния, тонкоплёночные системы с постепенным изменением состава от С до $(\text{HfZrTiTaNb})\text{C}_x$.



Рисунок 22 – Изображение образца УУКМ с покрытием после ГДИ

Основные результаты и выводы

1. На основе построения квазибинарных политермических разрезов определены системы с наиболее широкими областями формирования термодинамически стабильного однофазного ГЦК карбида переменного состава (от 35 до 50 ат.% С система HfZrTiTaNb-C , от 39 до 50 ат.% С система HfZrTiTaV-C и от 41 до 50 ат.% С система HfZrTiMoV-C). Выявлено, что с повышением концентрации углерода в карбидной ГЦК фазе параметр a монотонно увеличивается до предельного содержания. Определены граничные значения параметров элементарной ячейки карбидов на основе ВЭС: от 4,514 до 4,462 Å ($\Delta a = 1,16\%$) для $(\text{HfZrTiTaNb})\text{C}_x$; от 4,423 до 4,457 Å ($\Delta a = 0,77\%$) для $(\text{HfZrTiTaV})\text{C}_x$; от 4,388 Å до 4,417 Å ($\Delta a = 0,66\%$) для $(\text{HfZrTiMoV})\text{C}_x$.

2. Установлено, что во всех исследованных системах максимальные значения механических свойств достигаются при введении углерода в количестве 40 ат.%. Материалы продемонстрировали высокие показатели твердости (16,9–20,9 ГПа) и прочности на сжатие (1232–1979 МПа). При указанной концентрации вводимого углерода достигается стехиометрическое соотношение

металлов и углерода близкое к 1:1, что обусловлено дополнительной диффузией углерода из графитовой пресс-формы.

3. Показано, что максимальная стойкость карбидов в высокоэнтальпийном газовом потоке достигается при введении углерода в количестве 45–50 ат.%, что соответствует небольшому избытку углерода в структуре. Дисперсные графитовые включения, вероятно, повышают способность материала рассеивать тепловую энергию за счет увеличения излучательной способности поверхности и роста теплопроводности и, как следствие, абляционную стойкость карбидов. При сгорании углерода возможно образование газа CO, который служит восстановителем.

4. Установлены технологические закономерности получения порошков ВЭС HfZrTiTaNb, HfZrTiTaV и HfZrTiMoV методом МЛ. Показано, что механизм синтеза для всех исследуемых систем является универсальным. На начальных стадиях МЛ частицы порошка сплющиваются и свариваются, образуя композитные частицы ламинарного типа. Формирование гомогенной структуры с равномерным распределением элементов достигается после 7,5 часов обработки. Увеличение продолжительности МЛ не приводит к повышению однородности структуры и способствует росту намола. Установлено, что в процессе легирования образуется ОЦК твердый раствор. Первоначальному растворению в матрице подвергаются элементы Nb и Ta, что объясняется их меньшими атомными радиусами. Во всех синтезированных порошках идентифицировано небольшое количество Hf и Zr, свидетельствующие об их наиболее низкой кинетике растворения.

5. Установлены технологические закономерности синтеза карбидов переменного состава $(\text{HfZrTiTaNb})\text{C}_x$, $(\text{HfZrTiTaV})\text{C}_x$ и $(\text{HfZrTiMoV})\text{C}_x$. Спекание во всех системах характеризуется трехстадийным механизмом, включающим: карбидообразование, восстановление оксидов циркония и гафния, и уплотнение под давлением. Выявлена сложная динамика изменения содержания углерода, обусловленная двумя конкурирующими процессами: его диффузионным поступлением из графитовой пресс-формы и расходом на восстановление оксидов. Состав всех образцов после спекания характеризовался карбидом с ГЦК решеткой.

6. Показана принципиальная возможность формирования карбидного покрытия на основе системы $(\text{HfZrTiTaNb})\text{C}_x$ на поверхности УУКМ. Разработан способ получения однофазного покрытия путем трёхслойной засыпки порошков (ВЭС / ВЭС + сажа / ВЭС). Установлено, что адгезия покрытия обеспечивается при синтезе из порошка ВЭС с использованием подложки в качестве источника углерода. Полученное покрытие характеризуется параметром элементарной ячейки 4,492 Å и микротвёрдостью 20,3 ГПа, что соответствует содержанию углерода 35–40 ат.%. При ГДИ покрытие демонстрировало температуру поверхности 2003 °C без признаков интенсивного абляционного разрушения.

Список основных работ, опубликованных по теме диссертации

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Ким, А.Э. Влияние углерода на структуру и свойства высокоэнтропийного монокарбида переменного состава $(\text{HfNbTaTiZr})\text{C}_x$ / А.Э. Ким, Е.В. Волокитина, Н. Г. Разумов и др. // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 2025. – № 10 (844). – С. 83 – 88.

2. Ким, А.Э. Синтез высокоэнтропийных карбидов $(\text{TiTaNb})_x\text{Hf}_y\text{Zr}_z\text{C}$ с высокими термоокислительными свойствами путем механического легирования и искрового плазменного спекания / А.Э. Ким, Е.В. Волокитина, Н. Г. Разумов и др. // *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* – 2024. – Т.18, № 1. – С. 40–51.

Публикации в изданиях из списка SCOPUS и Web of Science:

3. Razumov, N. Synthesis of high-entropy carbides $(\text{TiTaNb})_x\text{Hf}_y\text{Zr}_z\text{C}$ with strong thermal-oxidative resistant properties by mechanical alloying and spark plasma sintering / N. Razumov, T. Makhmutov, A. Kim и др. // *J. Mater. Res. Technol.* – 2023. – Vol. 27. – P. 7184–7194.

4. Razumov, N. Single-Phase High-Entropy Carbides Synthesized from a Mixture of Pre-Mechanically Alloyed TiZrHfTaNb HEA Powders and Carbon / N. Razumov, T. Makhmutov, A. Kim и др. // *Mater. Sci. Forum.* – 2023. – Vol. 1087. – P. 87–90.

5. Volokitina E, Kim A., Razumova L., Popovich A. Calculation of ceramic high-entropy alloys systems / E. Volokitina, A. Kim, L. Razumova и др. // *Third International Conference on Digital Technologies, Optics, and Materials Science.* – Fergana and Bukhara, 2024. – P. 1321709.

6. Razumov N. Structure and Properties of High-Entropy Boride Ceramics Synthesized by Mechanical Alloying and Spark Plasma Sintering / N. Razumov, T. Makhmutov, A. Kim, A. и др. // *Materials.* – 2023. – Vol. 16, № 20. – P. 6744.

7. Razumov N. Structure and Properties of a High-Entropy Ti-Zr-Hf-Ni-Co-Cu Alloy Obtained by Mechanical Alloying and Spark Plasma Sintering / N.G. Razumov, T.Y. Makhmutov, A. Kim и др. // *Metallogr. Microstruct. Anal.* – 2021. – Vol. 10, № 4. – P. 474–484.

Патенты:

1. Разумов Н.Г., Махмутов Т.Ю., Ким А., Озерской Н.Е., Силин А.О., Мазеева А.К., Попович А.А. Способ получения порошка карбида высокоэнтропийного сплава со сферической формой частиц. Патент на изобретение RU 2762897 С1, 22.12.2020.

2. Разумов Н.Г., Махмутов Т.Ю., Ким А., Озерской Н.Е., Силин А.О., Масайло Д.В., Мазеева А.К., Попович А.А. Способ получения износостойкого покрытия из высокоэнтропийного сплава с поверхностно науглероженным слоем. Патент на изобретение RU 2782498 С1, 28.12.2021.