

06

Получение покрытия на основе высокоэнтروпийного карбида в плазме дугового разряда

© Д.С. Никитин¹, И.И. Шаненков¹, А. Насырбаев¹, А.А. Сивков¹, А.Г. Квашнин², А.Я. Пак¹¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия² Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

E-mail: nikitindmsr@yandex.ru

Поступило в Редакцию 1 июля 2025 г.

В окончательной редакции 11 сентября 2025 г.

Принято к публикации 16 сентября 2025 г.

Покрытие на основе высокоэнтропийного карбида синтезировано в условиях воздействия высокоскоростной плазмы дугового разряда, генерируемой коаксиальным магнитоплазменным ускорителем, на медную подложку. В процессе плазмодинамического синтеза формируется устойчивое высокоэнтропийное соединение TiZrNbHfTaC_5 с кубической структурой $Fm\bar{3}m$ без примесей. Образованное покрытие, характеризующееся достаточно плотной и однородной структурой (пористость $\sim 7\%$) и толщиной $\sim 20\text{ }\mu\text{m}$, демонстрирует повышенные физико-механические характеристики: нанотвердость $\sim 32\text{ GPa}$ и модуль Юнга $\sim 303\text{ GPa}$, что позволяет рассматривать полученный материал в качестве перспективного для создания упрочненных износостойких и теплозащитных изделий.

Ключевые слова: плазма, дуговой разряд, высокоэнтропийный карбид, покрытие.

DOI: 10.61011/PJTF.2026.02.62069.20423

Разнообразные материалы класса ультравысокотемпературной керамики (УНТС), в том числе в виде покрытий, привлекают пристальное внимание при создании конструкционных материалов нового поколения. Они способны сочетать улучшенные механические свойства с превосходной термической стабильностью, что является ключом к разработке керамических и композитных компонентов и изделий для применения в высокотемпературных средах. Карбид гафния (HfC) и карбид тантала (TaC), входящие в семейство карбидов переходных металлов, являются одними из наиболее перспективных материалов класса УНТС в силу сверхвысоких температур плавления ($T_m(\text{HfC}) = 3893\text{ }^\circ\text{C}$, $T_m(\text{TaC}) = 3983\text{ }^\circ\text{C}$) и повышенных механических характеристик [1].

Свое последовательное развитие идея применения в УНТС карбидов гафния и тантала находит в направлении создания многокомпонентных соединений на их основе ввиду схожести их кристаллических структур [2]. В итоге карбиды гафния и тантала являются взаимно растворимыми и могут формировать непрерывные однофазные твердые растворы, включая целый ряд высокоэнтропийных соединений, среди которых выделяется карбидная система с другими переходными металлами IV и V групп: Ti, Zr, Nb, Hf и Ta [3]. Считается, что TiZrNbHfTaC_5 значительно более устойчив к окислению, чем любая из входящих в его состав простых форм карбида [4], поддерживает высокую прочность на изгиб до $2000\text{ }^\circ\text{C}$ [5] и демонстрирует скорость ползучести в установившемся состоянии в 10 раз ниже, чем у соответствующих простых карбидов [6].

Синтез высокоэнтропийного карбида TiZrNbHfTaC_5 является сложной задачей. Для этого требуется обеспе-

чить экстремальные условия, в частности температуру более $2300\text{ }^\circ\text{C}$, что крайне ограничивает возможности наиболее распространенных химических и физических методов получения такого материала [7]. При этом для формирования однофазной структуры решающее значение помимо высокой температуры имеют такие факторы, как высокая дисперсность и чистота сырья, хорошая однородность перемешивания компонентов [8]. Еще более трудоемкой задачей является синтез TiZrNbHfTaC_5 в форме покрытия, поэтому достоверных сведений о получении такого материала до сих пор не представлено.

Синтез высокоэнтропийного карбида в виде покрытия может быть реализован с помощью методов, обеспечивающих экстремальные условия формирования материала при совмещении разнородных веществ. Такими особенностями в полной мере обладает метод плазмодинамического синтеза, который заключается в использовании высокоскоростной струи плазмы дугового разряда как среды для протекания высокоэнергетических плазмохимических реакций синтеза. В настоящей работе дуговой разряд и впоследствии плазменный поток генерировались в коаксиальном магнитоплазменном ускорителе с графитовыми электродами. В канал формирования плазменной структуры между центральным электродом и электродом-стволом закладывалась смесь прекурсоров в дисперсном виде. Для синтеза высокоэнтропийного карбида использовались порошки чистых металлов Ti, Zr, Nb, Hf, Ta (чистота 99.9%, средний размер $\leq 10\text{ }\mu\text{m}$) („Редкие металлы“, Россия) и углеродный носитель сибунит (чистота 99.0%, удельная площадь поверхности $\sim 340\text{ m}^2/\text{g}$) (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Россия), смешанные до достижения

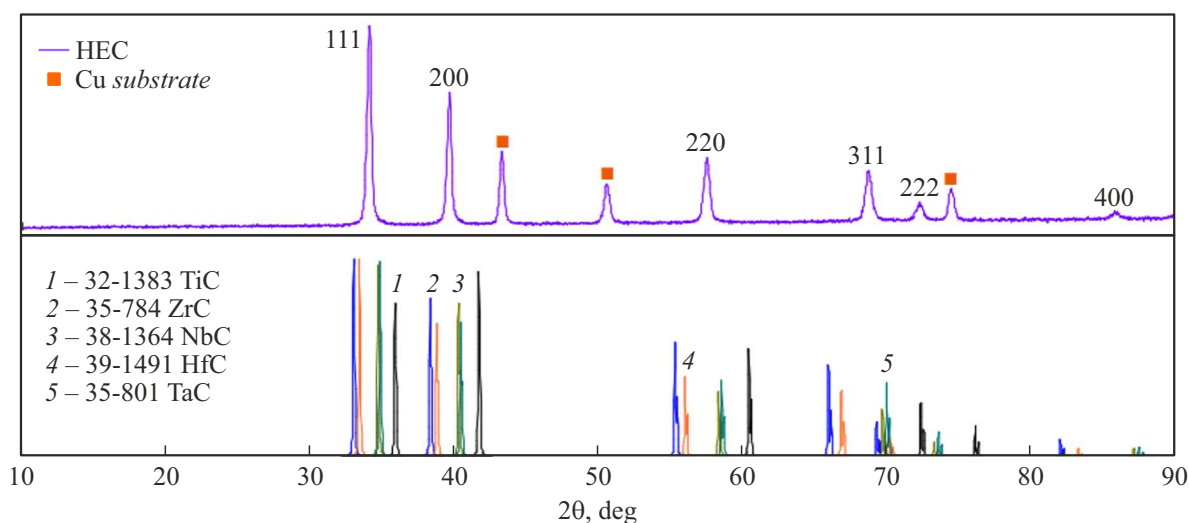


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма синтезированного покрытия на подложке.

эквивалентного соотношения металлов, а также пятикратного атомного содержания углерода с целью формирования структуры, близкой к TiZrNbHfTaC_5 . Электропитание ускорителя осуществлялось от емкостного накопителя энергии ($W = 27.0 \text{ kJ}$, $U_C = 3.0 \text{ kV}$, $C = 6.0 \mu\text{F}$).

При подведении разности потенциалов к электродам ускорителя в канале формирования плазменной структуры, расположенном между центральным электродом и электродом-стволом, возникал пробой межэлектродного промежутка, сопровождающийся возгонкой прекурсоров в плазменное состояние. За счет магнитных полей электрода-ствола и внешнего индуктора происходило ускорение плазменной струи и ее истечение в камеру-реактор, заполненную инертным газом (аргоном) при комнатной температуре и атмосферном давлении. В экспериментальном процессе достигались следующие энергетические параметры: максимальное напряжение дуговой стадии $U_{\max} = 1.25 \text{ kV}$, амплитуда разрядного тока $I_{\max} = 100.80 \text{ kA}$, амплитуда мощности разряда $P_{\max} = 126.28 \text{ MW}$, значение выделившейся энергии $W = 20.06 \text{ kJ}$, длительность импульса $t = 310 \mu\text{s}$, среднее значение мощности разряда $P_{av} = 64.72 \text{ MW}$. Для формирования покрытий в камере-реакторе на пути распространения плазменной струи на расстоянии 65 mm от среза ускорительного канала устанавливалась медная пластина, что обеспечивало напыление сформированного высокоэнтропийного соединения (диаметр пятна до 25 mm). В связи с тем, что многие высокоэнтропийные материалы являются метастабильными фазами, для синтеза которых необходимо достижение как высоких температур (более 3000 K), так и скоростей кристаллизации (более 10^7 K/s), при формировании покрытий на основе рассматриваемого карбида материал подложки будет оказывать принципиальное влияние на скорость отвода тепла и в результате этого на структуру и состав синтезируемого продукта. Поэтому для обеспечения

высоких скоростей охлаждения напыляемого покрытия в качестве подложки использована медь, обладающая высокой теплопроводностью ($395 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$). Кроме того, медь химически не взаимодействует с углеродом и не образует с ним растворов или направленных валентных связей, свойственных карбидам металлов, что позволяет сосредоточиться только на химической системе, включающей элементы из распыляемой плазмы.

Фазовый состав синтезированных и исходных материалов анализировался методами рентгеновской дифрактометрии (Shimadzu XRD-7000, $\text{CuK}\alpha_1$, $\lambda_1 = 1.5406 \text{ \AA}$), идентификация дифракционных пиков производилась с помощью программы Crystallographica Search-Match и базы структурных данных PDF4+. На рис. 1 представлена в сравнении с эталонными картинками рентгеновская дифрактограмма полученного покрытия, на которой, очевидно, присутствуют пики меди от металлической подложки. В самом материале покрытия идентифицируется только кубическая кристаллическая фаза fcc со структурой каменной соли NaCl и пространственной группой $Fm\bar{3}m$ (N 225). Судя по положению максимумов интенсивности, эта кубическая фаза определенно не соответствует ни одному из одиночных карбидов металлов Ti, Zr, Nb, Hf, Ta, что вкупе с отсутствием на дифрактограммах материала пиков непрореагировавших прекурсоров свидетельствует о формировании единого высокоэнтропийного соединения — карбида, включающего атомы всех пяти металлов.

В таблице представлены результаты расчета среднего значения постоянной решетки a_{av} кристаллической фазы кубической структуры, определенного по положению рентгеновских максимумов $2\theta_{hkl}$ с индексами Миллера (111), (200), (220), (311), (222), (400) и соответствующему межплоскостному расстоянию d_{hkl} . Сравнение величины a_{av} со значением параметра решетки a_{Veg} (HEC), рассчитанным по правилу Вегарда

Расчетные значения постоянных элементарной решетки a кубической кристаллической фазы НЕС в синтезированном покрытии, а также положений рентгеновских максимумов hkl

hkl																		a_{av} , Å	$a_{veg}(\text{HEC})$, Å
111			200			220			311			222			400				
d , Å	2θ , deg	a , Å	d , Å	2θ , deg	a , Å	d , Å	2θ , deg	a , Å	d , Å	2θ , deg	a , Å	d , Å	2θ , deg	a , Å	d , Å	2θ , deg	a , Å		
2.62	34.20	4.54	2.27	39.69	4.54	1.61	57.35	4.54	1.37	68.46	4.54	1.31	71.95	4.54	1.14	85.40	4.54	4.54	4.51651

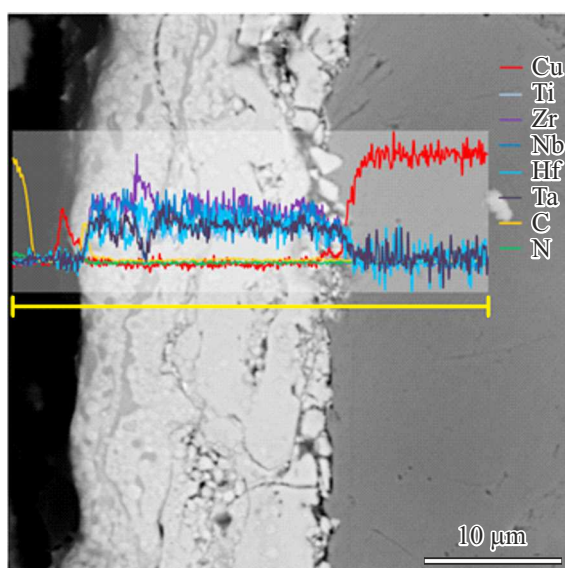


Рис. 2. СЭМ-снимок синтезированного покрытия в режиме BSE с результатами ЭДС-анализа. Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи.

для соединения с рассматриваемой стехиометрией при эквиатомном соотношении металлов, дает полное основание полагать формирование при плазмодинамическом синтезе высокоэнтропийного карбида TiZrNbHfTaC_5 .

Для исследования микроструктуры и свойств полученного материала проведена стандартная подготовка шлифа покрытия, включающая шлифовку и полировку. Результаты анализа поперечного профиля покрытия методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (Tescan Mira 3LMU с системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа) представлены на рис. 2. Согласно полученным данным, толщина слоя синтезированного продукта достигает $\sim 20 \mu\text{m}$. Структура синтезированного материала достаточно плотная и однородная с минимальным количеством пор и трещин. Оценочное значение пористости, определенное по микрофотографиям, составляет $\sim 7\%$. Это является превосходным результатом для плазменного способа с высокой скоростью распыления, интенсивным нагревом и охлаждением, а также с учетом значительной разницы коэффициентов линейного теплового расширения

между покрытием и подложкой [9,10]. Контрастные светлые области, судя по данным ЭДС-анализа по линии покрытие–подложка, соответствуют химическим элементам Ti, Zr, Nb, Hf и Ta с высоким атомным номером и подтверждают формирование покрытия на основе высокоэнтропийного материала.

Для демонстрации физических свойств получаемого материала проведено наноиндентирование слоев покрытия (Table Top Nanoindentation Tester (TTX-NHT) методом Виккерса при нагрузке 5 mN и скорости нагружения 10 mN/min. Отпечатки индентора наносились в соответствии с методикой ASTM C1327-15 (2019). В результате по кривым нагружения-разгрузки (метод Оливера–Фарра) рассчитаны средние значения нанотвердости и модуля Юнга: $H_V = 31.9 \text{ GPa}$ и $E = 303.2 \text{ GPa}$ соответственно. Полученная величина твердости превышает как теоретические значения для высокоэнтропийного карбида $H_V = 27\text{--}29 \text{ GPa}$, так и расчетные величины для отдельных карбидов $H_V(\text{TiC}) = 31\text{--}32 \text{ GPa}$, $H_V(\text{ZrC}) = 23\text{--}25 \text{ GPa}$, $H_V(\text{NbC}) = 19\text{--}25 \text{ GPa}$, $H_V(\text{HfC}) = 19\text{--}25 \text{ GPa}$, $H_V(\text{TaC}) = 16\text{--}23 \text{ GPa}$ [11]. Значение модуля Юнга покрытия оказалось ниже теоретических расчетных величин для рассматриваемого соединения ($E = 464 \text{ GPa}$), однако существенно выше известных экспериментальных значений близких по составу аналогов ($E = 188 \text{ GPa}$) [11].

Таким образом, подход, основанный на применении плазмодинамического метода, впервые позволил синтезировать высокоэнтропийный карбид TiZrNbHfTaC_5 в виде покрытия на металлической подложке. При воздействии высокоскоростной струи плазмы на медную пластину формируется кубическая фаза карбида с пространственной группой $Fm\bar{3}m$ без каких-либо примесей. Покрытие толщиной $\sim 20 \mu\text{m}$ обладает достаточно плотной и однородной структурой. Такой материал способен демонстрировать повышенные значения твердости $H_V = 31.9 \text{ GPa}$ и модуля Юнга $E = 303.2 \text{ GPa}$, что свидетельствует о возможности использования синтезированного продукта не только для создания жаростойких изделий, но и для их существенного упрочнения. Подобные УНТС-материалы на основе высокоэнтропийного карбида являются перспективными для использования в качестве упрочняющих износостойких теплозащитных покрытий в аэрокосмической промышленности.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FSWW-2025-0003).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] H. Chen, Y. Zhang, Y. Fu, J. Meng, Q. Miao, J. Zhang, H. Li, *J. Mater. Sci. Technol.*, **147**, 91 (2023). DOI: 10.1016/J.JMST.2022.10.078
- [2] S.A. Ghaffari, M.A. Faghihi-Sani, F. Golestani-Fard, M. Nojabbayy, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **41**, 180 (2013). DOI: 10.1016/J.IJRMHM.2013.03.009
- [3] C.J. Smith, X.X. Yu, Q. Guo, C.R. Weinberger, G.B. Thompson, *Acta Mater.*, **145**, 142 (2018). DOI: 10.1016/J.ACTAMAT.2017.11.038
- [4] J. Zhou, J. Zhang, F. Zhang, B. Niu, L. Lei, W. Wang, *Ceram. Int.*, **44**, 22014 (2018). DOI: 10.1016/J.CERAMINT.2018.08.100
- [5] L. Feng, W.T. Chen, W.G. Fahrenholtz, G.E. Hilmas, *J. Am. Ceram. Soc.*, **104**, 419 (2021). DOI: 10.1111/jace.17443
- [6] X. Han, V. Girman, R. Sedlak, J. Dusza, E.G. Castle, Y. Wang, M. Reece, C. Zhang, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **40**, 2709 (2020). DOI: 10.1016/J.JEURCERAMSOC.2019.12.036
- [7] A.Y. Pak, V. Sotskov, A.A. Gumovskaya, Y.Z. Vassilyeva, Z.S. Bolatova, Y.A. Kvashnina, G.Y. Mamontov, A.V. Shapeev, A.G. Kvashnin, *npj Comput. Mater.*, **9** (1), 7 (2023). DOI: 10.1038/s41524-022-00955-9
- [8] S. Yudin, S. Volodko, D. Moskovskikh, I. Alimov, A. Guryanov, S. Zhevnenko, H. Guo, A. Korotitsky, K. Sidnov, S. Roslyakov, C. Zhang, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **43**, 5108 (2023). DOI: 10.1016/J.JEURCERAMSOC.2023.04.056
- [9] M.J. Liu, M. Zhang, X.F. Zhang, G.R. Li, Q. Zhang, C.X. Li, C.J. Li, G.J. Yang, *Appl. Surf. Sci.*, **486**, 80 (2019). DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.04.224
- [10] X. Zhang, C. Wang, R. Ye, C. Deng, X. Liang, Z. Deng, S. Niu, J. Song, G. Liu, M. Liu, K. Zhou, J. Lu, J. Feng, *J. Materiomics*, **6**, 102 (2020). DOI: 10.1016/j.jmat.2020.01.002
- [11] P. Sarker, T. Harrington, C. Toher, C. Oses, M. Samiec, J.P. Maria, D.W. Brenner, K.S. Vecchio, S. Curtarolo, *Nat. Commun.*, **9** (1), 4980 (2018). DOI: 10.1038/s41467-018-07160-7