

Вараксин А.В., Петрова С.А., Ремпель А.А.

СИНТЕЗ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО КАРБИДА ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В СОЛЕВОМ РАСПЛАВЕ

Аннотация. В данной работе рассмотрена возможность синтеза высокоэнтропийного карбида ($\text{Hf}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Ta}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}$)C в солевом расплаве. Метод основан на явлении переноса одного металла на карбид другого металла через расплавленную соль без протекания через неё электрического тока.

Ключевые слова: высокоэнтропийный карбид, солевой расплав.

Abstract. This paper describes a method of synthesizing a high entropy carbide in a molten salt. The method is based on the phenomenon of electric current less transfer of one metal to another metal through a molten salt.

Keywords: high entropy carbide, molten salt.

Введение

В настоящее время высокоэнтропийные карбиды переходных металлов вызывают большой интерес у исследователей. Индивидуальные карбиды этих металлов обладают высокой твёрдостью, износостойкостью, температурой плавления. Первые исследования таких многокомпонентных систем показали, что эти соединения обладают более высокой твёрдостью, износостойкостью и стойкостью к окислению по сравнению с индивидуальными карбидами [1,2].

Классическими методами получения высокоэнтропийных карбидов являются: механоактивация металлических порошков и графита в качестве исходных компонентов, механоактивация карбидов соответствующих металлов, карботермическое восстановление оксидов металлов. Прекурсоры, полученные по этим классическим методикам, на заключительной стадии подвергаются плазменно-искровому спеканию [3]. В настоящей работе предпринята попытка синтеза высокоэнтропийного карбида состава ($\text{Hf}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Ta}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}$)C в расплаве солей с последующей плавкой в электродуговой печи. К преимуществам предлагаемого метода можно отнести использование сравнительно невысокой температуры и доступность оборудования.

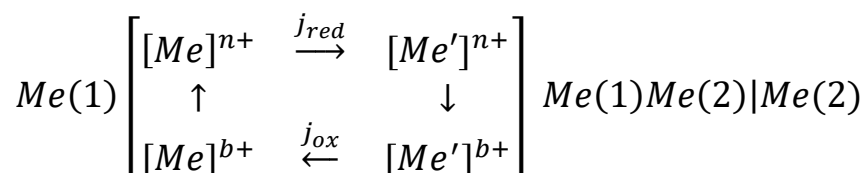
Образцы и методика эксперимента

Для покрытия металла другим металлом было использовано явление бестокового переноса. Суть этого процесса заключается в следующем. Если разнородные металлы поместить в расплавленный электролит, содержащий ионы

более электроотрицательного металла, то более электроотрицательный металл будет являться анодом гальванопары, более электроположительный металл катодом [4]. Схема подобного гальванического элемента приведена ниже. $Me(1)$ более электроотрицательный, чем $Me(2)$ и будет переноситься на $Me(2)$



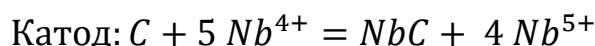
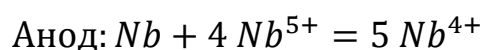
Ионы восстановленной формы от поверхности металла $Me(1)$, где их концентрация выше, диффундируют к поверхности металла $Me(2)$, где их концентрация ниже, и тем самым нарушают равновесное соотношение ионов $[Me']^{n+}/[Me']^{b+}$ вблизи поверхности $Me(2)$. Чтобы восстановить равновесие, должна произойти реакция, в результате которой концентрация ионов $[Me']^{n+}$ уменьшится. Этой реакцией является реакция диспропорционирования с образованием поверхностного сплава $Me(1)Me(2)$. Ионы более высокой степени окисления диффундируют к $Me(1)$ и нарушают равновесное соотношение $[Me]^{n+}/[Me]^{b+}$ вблизи его поверхности, создавая избыток ионов $[Me]^{b+}$. Система реагирует на действие такого потока j_{ox} растворением металла $Me(1)$ с образованием ионов восстановленной формы. После этой реакции эти ионы снова начинают своё движение к сплаву $Me(1)Me(2)$. Таким образом, процесс замыкается в цикл, схема которого показана ниже [4иллющ]



В случае синтеза высокоэнтропийного карбида состава $(Hf_{0,2}Nb_{0,2}Ta_{0,2}Ti_{0,2}Zr_{0,2})C$ первым необходимо синтезировать карбид ниобия, так как ниобий является самым электроположительным металлом, входящим в многокомпонентный карбид [5бараб, бсмирн]. При этом схема гальванического элемента будет иметь вид



Состав электролита для синтеза карбида ниобия был выбран следующий: $KCl-5\%KF-5\%K_2NbF_7$. Температура процесса $750^\circ C$. Процессы, происходящие на электродах гальванопары с некоторым упрощением для валентностей образующихся ионов ниобия, выглядят следующим образом:



Рентгенограмма получившегося образца представлена на рисунке 1.

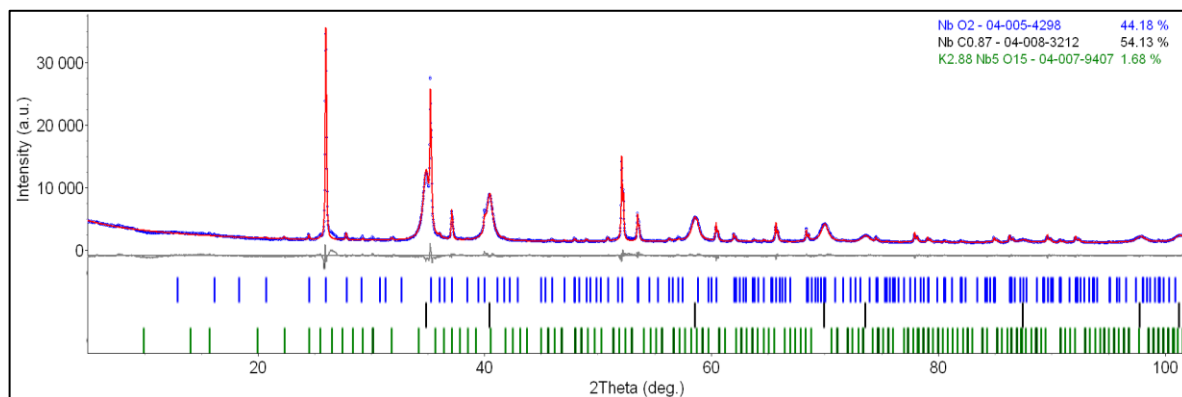


Рисунок 1 – Рентгенограмма образца карбида ниобия

Из-за недостаточного контроля за составом газовой атмосферы над солевым расплавом часть металлического ниобия окислилась. В дальнейшем этот факт будет оказывать влияние на состав получившихся покрытий.

Следующим шагом было поэтапное покрытие карбида ниобия металлами, составляющими высокоэнтропийный карбид. Первым металлом покрытия был тантал. Для этого случая гальванопара в солевом расплаве имеет вид



Состав электролита для переноса тантала на карбид ниобия: KCl – 5% KF – 5% K₂TaF₇, температура процесса 750°C. После проведения процесса методом РФА были идентифицированы следующие фазы: Ta_{1.19}O_{1.5}; K_{3.2}Ta_{4.05}Nb_{14.1}O₄₇; K₃Nb_{5.4}O₁₅. Наличие низшего оксида тантала и продуктов реакции электролита с оксидами ниобия и тантала говорит о том, что присутствие оксида ниобия наряду с карбидом после первого эксперимента помешало образованию покрытия из тантала с дальнейшим переходом в карбидную фазу.

Полученный продукт затем покрывали металлами группы IVB в соответствии с их положением в электрохимическом ряду: Ti → Zr → Hf. Механизм получения покрытия идентичен описанному выше; для осуществления процесса бестокового переноса использовались соответствующие соли металлов состава K₂MeF₆ (Me = Ti, Zr, Hf). Основные фазы, определенные методом РФА после каждого этапа, приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Основные фазы после послойного покрытия металлами IVB группы карбида ниобия, покрытого танталом

Металл покрытия	Основные фазы
Ti	TiO, Ti ₂ O _{2.98} , TiO _{0.325} Nb ₆ C ₅ , Nb ₂ C TiC _{0.91}
Zr	ZrO ₂ TiC _{0.71} O _{0.28} Ti ₂ O
Hf	ZrO ₂ Hf _{0.17} Nb _{0.83} TiC _{0.57} O _{0.43} , TiC _{0.65} , TiO

После проведения процесса покрытия образца металлическим гафнием полученный продукт переплавлялся в дуговой печи в атмосфере аргона на графитовом поде. Рентгенофазовый анализ показал наличие следующих фаз: ZrO₂; TiC_{0.57}O_{0.43}; Ti_{0.8}O; Hf_{0.17}Nb_{0.83}; TiC_{0.65}; TiO; (Zr_{0.25}Hf_{0.75})C; HfO₂; ZrC_{0.02}.

Заключение

Несмотря на наличие множества фаз в конечном образце после плавления, можно отметить, что процесс переноса металлов на карбид в расплавах солей может быть осуществлён. Это подтверждается результатами рентгенофазового анализа – после последовательного осаждения металлов на образец открывается новое соединение металла предыдущим покрытием. Однако переходные металлы окисляются при температурах процесса даже когда они находятся в расплавленной соли. Этот эффект негативно сказывается на составе получаемых покрытий и поэтому требуется тщательный контроль состава газовой атмосферы над расплавом во время проведения эксперимента.

Благодарности

Работа выполнена в рамках госзадания ИМЕТ УрО РАН. Исследования проводились с использованием оборудования центра коллективного пользования Урал–М.

Библиографический список

1. High-entropy high-hardness metal carbides discovered by entropy descriptors / P. Sarker, T. Harrington, C. Toher [et al.]. – DOI 10.1038/s41467-018-07160-7 // Nature Communications. – 2018. – Vol. 9. – P. 4980.
2. High entropy carbide ceramics from different starting materials / X. F. Wei, Ji-Xuan Liu, Fei Li [et al.]. – DOI 10.1016/J.JEURCERAMSOC.2019.04.006 // Journal of the European Ceramic Society. – 2019. – Vol. 39, Iss. 10. – P. 2989–2994.
3. Feng L. High-Entropy Ultra-High-Temperature Borides and Carbides: A New Class of Materials for Extreme Environments / L. Feng, W. Fahrenholtz, D. Brenner. – DOI 10.1146/ANNUREV-MATSCI-080819-121217 // Annual Review of Materials Research. – 2021. – Vol. 51, Iss. 1. – P.
4. Илющенко Н. Г. Взаимодействие металлов в ионных расплавах / Н. Г. Илющенко, А. И. Анфиногенов, Н. И. Шуров. – Москва : Наука, 1991. – 175 с. – ISBN 5-02-001470-2.
5. Барабошкин А. Н. Электrokристаллизация металлов из расплавленных солей / А. Н. Барабошкин. – Москва : Наука, 1976. – 280 с.
6. Смирнов М. В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах / М. В. Смирнов. – Москва : Наука, 1973. – 247 с.