

**Д. В. Ведель*, П. В. Мазур, О. М. Григорьев, Л. М. Мелак,
М. Д. Бега, І. В. Козак**

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича
НАН України, м. Київ, Україна
*vedeldv@gmail.com

Отримання та механічні властивості високоентропійної кераміки (TiZrHfNbTa)C

Показано, що для отриманої методом гарячого пресування щільної високоентропійної кераміки (TiZrHfNbTa)C оптимальна температура гарячого пресування становить 2000 °С. За нижчих температур спостерігали наявність у складі кераміки оксидів цирконію та гафнію, а також нерозчинених карбідів. Міцність отриманої кераміки за кімнатної температури складала 394±72 МПа, за температури 1600 °С – 119±31 МПа. Показано, що для чистих карбідів за підвищеного навантаження на індентор спостерігали суттєве падіння твердості, водночас для (TiZrHfNbTa)C характерне збереження твердості за будь-яких навантажень. Для отримання максимальних значень твердості та міцності високоентропійної кераміки (TiZrHfNbTa)C необхідно зменшувати кількість ZrO₂ та HfO₂ у складі кераміки з одночасним зменшенням розміру зерна за рахунок використання субмікронних порошків та підбором технологічних режимів отримання.

Ключові слова: карбіди, високоентропійна кераміка, гаряче пресування, твердість.

ВСТУП

Високоентропійні матеріали на основі металів з кожним роком стають більш популярними через високу стабільність механічних характеристик як за кімнатної температури, так і за підвищеної [1–6]. З іншого боку, з 2018 року активно ведуться роботи з отримання високоентропійних порошків [7, 8] та створення щільних матеріалів [9, 10] з високоентропійної кераміки на основі оксидів [11, 12], силіцидів [13–15], боридів [16–19] та карбідів [20–22].

Найбільший інтерес представляють високоентропійні карбіди перехідних металів IV–VI групи. Оскільки монофазні карбіди мають найвищу температуру плавлення та найвищу твердість серед усіх тугоплавких сполук, це дозволяє їх використання в вузлах тертя та зношування або як матеріали для обробки металів. Раніше на металічних системах було показано, що для утворення високоентропійних сплавів необхідно враховувати деякі вимоги, а саме:

- компоненти повинні мати один тип ґратки та їхній параметр не повинен відрізнятися більше, ніж на 5 % [4];
- ентропія змішування має бути максимальною [6].

Тому, для створення високоентропійної кераміки на основі карбідів перехідних металів IV–VI групи не використовують карбіди VI групи (WC, Mo₂C, Cr₃C₂), оскільки вони мають відмінний тип кристалічної ґратки, що усклад-

нює отримання неперервного твердого розчину [22]. Виходячи із вище сказаного, стандартною високоентропійною керамікою на основі карбідів може бути (TiZrHfNbTa)C.

Для отримання щільних матеріалів на основі високоентропійних карбідів використовують технології гарячого пресування, іскроплазмового спікання та швидкого іскроплазмового спікання [7, 9, 21]. Найбільш популярною технологією ущільнення є іскроплазмове спікання, яке дозволяє швидко ущільнити кераміку за високих температур, зберігаючи дрібний розмір зерен [21]. Проте, використання іскроплазмового спікання обмежене в розмірах заготовки, що призводить до складності визначення ряду таких механічних характеристик, як залежність твердості від навантаження, міцності на згин за кімнатної та за підвищеної температури. Існують декілька робіт, в яких визначали залежність твердості від навантаження, де максимальне навантаження становило 10 Н, а значення твердості – 22 ГПа [9]. Міцність на згин кераміки становить 421 МПа за кімнатної температури, а за температури 1800 °С – 400 МПа [23]. Під час окиснення (TiZrHfNbTa)C за температури 1400–1600 °С відбувається формування щільної окалини TiZrO₄ та HfTiO₄, які захищають матеріал від подальшого окиснення [24].

Метою даної роботи є отримання однорідного твердого розчину (TiZrHfNbTa)C, дослідження процесів фазоутворення в залежності від температури гарячого пресування, міцності на згин за кімнатної температури та за температури 1600 °С, залежності твердості від навантаження на інденторі до 200 Н у порівнянні з матеріалами на основі карбідів з високими механічними характеристиками [25–27].

МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Використовували порошки Донецького заводу хімічних реактивів, кількість домішок і розмір частинок яких наведено в табл. 1.

Таблиця 1. Розмір, вміст кисню та вміст вуглецю вихідних порошоків, які використовували для отримання (TiZrHfNbTa)C

Параметр	Порошок				
	TiC	ZrC	HfC	TaC	NbC
<i>d</i> , мкм	3,7	7,6	11,2	7,6	5,3
Домішки, % (за масою)					
O ₂	0,5	0,8	0,9	0,3	0,6
C _{заг}	19	19,1	6	6,3	11,5

Зразки щільних монофазних карбідів (TiC, ZrC, HfC, TaC, NbC) діаметром 20 мм та висотою 6 мм отримували методом гарячого пресування (ГП) за температури 2000 °С, тиску 32 МПа та часу витримки від 30 хв. Для отримання високоентропійної кераміки ((TiZrHfNbTa)C) порошки TiC, ZrC, HfC, TaC, NbC змішували у відповідному аквіатомному співвідношенні в планетарному млині протягом 5 год в середовищі ацетону з використанням розмельних тіл WC–Co. Питома потужність відповідно до розрахунку, наведеного в [28], становила 150 Вт/г. Після змішування шихту висушували та просіювали через сито, середній розмір частинок порошку після розмелу становив 2–3 мкм. Щільну високоентропійну кераміку діаметром 40 мм та висотою 6 мм отримували методом гарячого пресування в температурному інтервалі 1750–

2000 °C за тиску 32 МПа та часу витримки від 15 до 60 хв. Щільність гарячепресованих зразків визначали методом гідростатичного зважування.

Структуру отриманих матеріалів досліджували за допомогою електронного мікроскопа MIRA 3 (“Tescan Co.”, Чехія) з енергодисперсійним датчиком X-Max (“Oxford Instruments”, Великобританія). Рентгенофазовий аналіз (РФА) виконували на установці ДРОН-4 в $\text{CuK}\alpha$ випромінюванні. Міцність на згин вимірювали на шліфованих та полірованих зразках з розмірами $3,5 \times 4,5 \times 36$ мм за кімнатної температури з використанням сталевих опор, а за температури 1600 °C – у вакуумі з використанням графітових опор на установці НІКІМП типу 1246. Детальний опис установки та методу вимірювання високотемпературної міцності наведено в [29].

Твердість за навантаження від 2 до 200 Н визначали на установці Falcon 509 (Нідерланди) з розрахунком наступних мікромеханічних характеристик: границі міцності під час стиску Y , розтягування σ_f та зернограничної міцності S [30].

РЕЗУЛЬТАТИ

Відповідно до кривих усадки, під час гарячого пресування за температури 1750 °C досягали щільності 85 %. Подальше підвищення температури ГП до 1900 °C інтенсифікує процес компактування, де щільність зразків за витримки 15 хв становила 93 %, а за витримки 60 хв – 95 %. Збільшення температури ГП до 2000 °C приводить до майже повного ущільнення кераміки (98 % щільності від теоретичної) (табл. 2).

Таблиця 2. Керамографічний аналіз отриманої кераміки

Режим			Кількість структурних елементів, % (за об'ємом)						Розмір зерна твердого розчину, мкм
температура, °C	час, хв	тиск, МПа	твердий розчин	пори	карбід			$(\text{Hf,Zr})\text{O}_2$	
					HfC	NbC	TaC		
1750	15	32	63	12	10	5,3	2,5	7,2	2,8
1900	15	32	79,7	8	5,4	–	1,8	5,1	4,7
1900	60	32	87,6	4	2,3	–	1,2	4,9	9,9
2000	15	32	96,6	2,4	–	–	1,0	–	5,7

Структура отриманої кераміки представлена на рис. 1, результати аналізу мікроструктури – в табл. 2. За температури 1750 °C в матеріалі присутні наступні фази: HfC (біла фаза), TaC (світла фаза), NbC (темна фаза), $(\text{TiZrHfNbTa})\text{C}$ (сіра фаза) та включення оксидів цирконію та гафнію (див. рис. 1, а, з). Підвищення температури до 1900 °C приводить до збільшення кількості $(\text{TiZrHfNbTa})\text{C}$ та зменшення кількості NbC, HfC, TaC за рахунок їхнього розчинення в твердому розчині (див. рис. 1, б, д та рис. 2, а, б). Крім того, в матеріалі присутні оксиди ZrO_2 та HfO_2 (темна фаза), що підтверджується мікрорентгеноспектральним аналізом (МРСА) та рентгенофазовим аналізом (РФА) (див. рис. 1, д, рис. 2, б). За температури ГП 2000 °C не було виявлено оксидів ZrO_2 та HfO_2 (див. рис. 1, в, е, рис. 2, б), що може бути пов'язано з процесами їхнього відновлення під час ГП. В структурі спостерігали незначний ріст зерна та зменшення пористості у разі присутності до 1 % (за об'ємом) карбиду танталу.

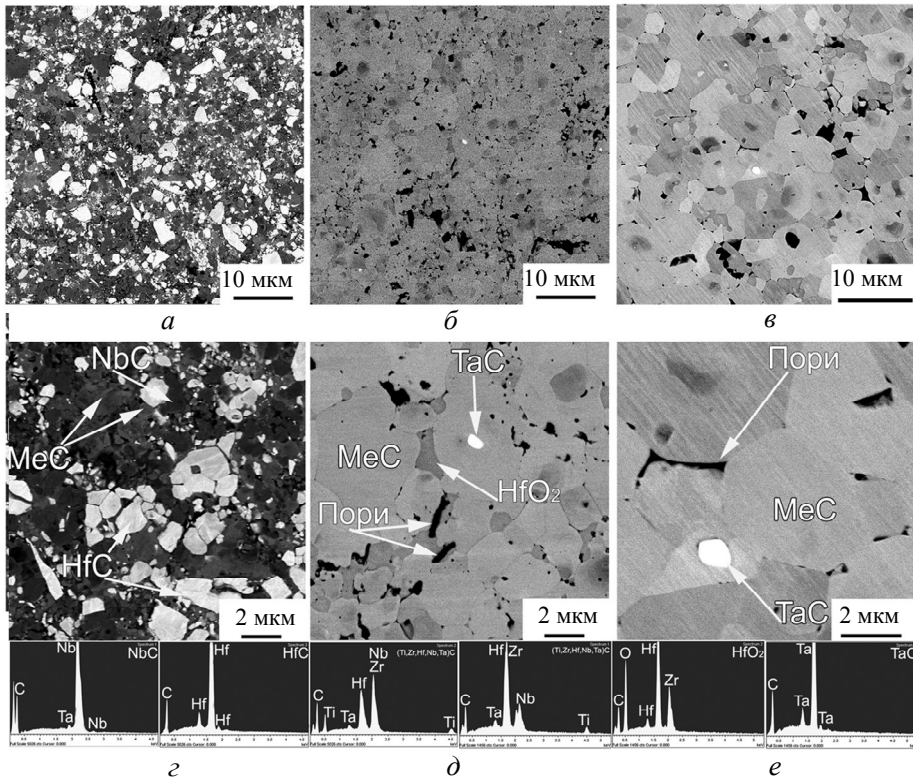


Рис. 1. Структура $(\text{TiZrHfNbTa})\text{C}$, отриманого методом гарячого пресуванням за різних температур: загальний вигляд (*a–в*), мікроструктура з хімічним аналізом (*z–e*); $T = 1750\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 15\text{ хв}$ (*a, z*), $T = 1900\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 60\text{ хв}$ (*б, d*), $T = 2000\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 15\text{ хв}$ (*в, e*).

МРСА окремих зерен показав наявність в них від 1 до 2 % (ат.) вольфраму, що пов'язано з намелом шарів WC–Co під час отримання порошкової суміші. В свою чергу підвищення температури гарячого пресування до $2100\text{ }^\circ\text{C}$ не приводить до суттєвого підвищення щільності. Проте за цих температур відбувається значна рекристалізація зерен високоентропійної кераміки, що негативно впливає на механічні властивості, як було показано в [9].

Методом РФА досліджено положення ліній $(\text{TiZrHfNbTa})\text{C}$ на великих кутах ($90^\circ\text{--}105^\circ$) (див. рис. 2, б). Показало, що за температури ГП $1750\text{ }^\circ\text{C}$ кількість твердого розчину становить $\sim 60\%$ (за об'ємом) (див. рис. 2, б). Остаточне формування твердого розчину відбувається за температури ГП $2000\text{ }^\circ\text{C}$. Більш детальний аналіз твердого розчину, а саме, визначення періоду ґратки, показав, що період ґратки залежить від температури гарячого пресування та зростає за рахунок утворення більшої кількості твердого розчину за температури $2000\text{ }^\circ\text{C}$, ніж за $1750\text{ }^\circ\text{C}$. Іншим фактором, який впливає на період ґратки, є зниження кількості кисню, як було показано в [31]. Розрахунковий період ґратки для $(\text{TiZrHfNbTa})\text{C}$ становить $0,4519\text{ нм}$, тоді як експериментальний – $0,4521\text{ нм}$. Відхилення на $0,2 \cdot 10^{-3}\text{ нм}$ скоріше всього пов'язано з можливими внутрішніми напруженнями в матеріалі. Порівнюючи результати, отримані авторами, з відомими даними спостерігали, що період ґратки за температури $2000\text{ }^\circ\text{C}$ не залежить від технології отримання кераміки, що свідчить про формування однорідного твердого розчину $(\text{TiZrHfNbTa})\text{C}$ (див. рис. 2, в).

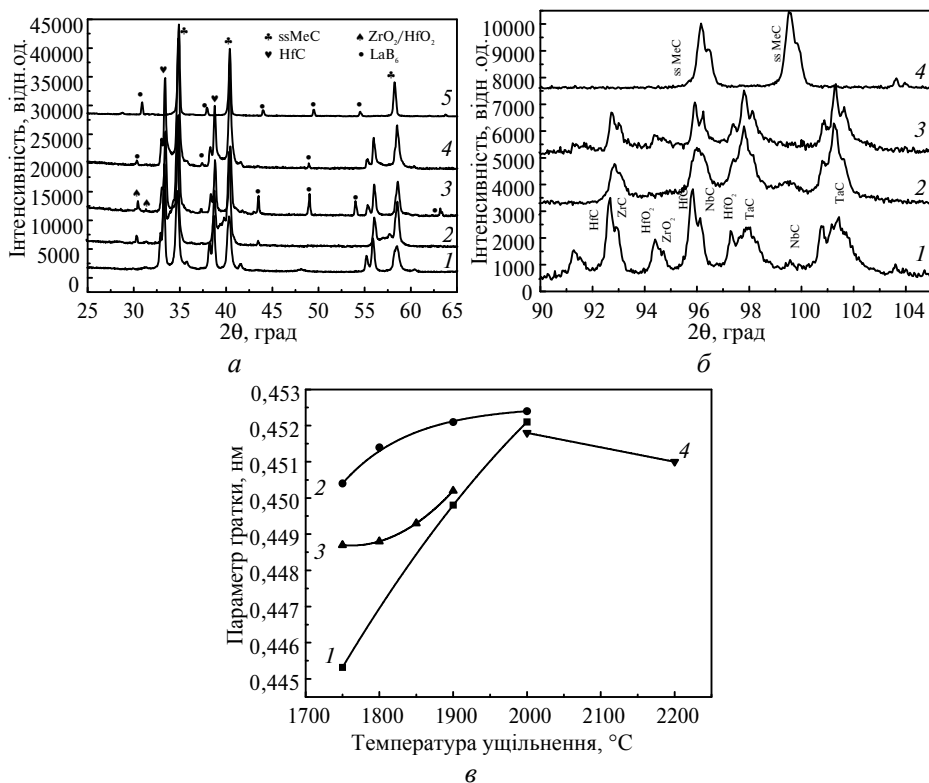


Рис. 2. РФА отриманої кераміки: загальний (1 – порошок; 2 – 1500 °C; 3 – 1750 °C; 4 – 1900 °C; 5 – 2000 °C) (а), на великих кутах (1 – порошок; 2 – 1500 °C; 3 – 1750 °C; 4 – 2000 °C) (б); залежність параметра ґратки від температури отримання: 1 – дані авторів; 2 – гаряче пресування [7]; 3 – гаряче пресування з витримкою 1 год [9]; 4 – іскроплазмове спікання [23] (в).

Міцність на згин кераміки за кімнатної температури становила 394 ± 72 МПа, що відповідає відомим значенням міцності [23]. За температури 1600 °C відбувається падіння міцності до 119 ± 31 МПа.

Залежність твердості від навантаження наведено на рис. 3, а. Як видно із отриманих результатів, найвищу твердість має матеріал, отриманий за температури 2000 °C за рахунок низької пористості і формування однорідного твердого розчину (див. рис. 3, а). Порівняння залежності твердості від навантаження для чистих карбідів TiC, ZrC, HfC, TaC, NbC та високотропійної кераміки (TiZrHfNbTa)C показує, що для чистих карбідів спостерігали значне падіння твердості у разі підвищення навантаження, особливо для TiC (див. рис. 3, б). Водночас для (TiZrHfNbTa)C спостерігали збереження твердості за будь-яких навантажень. Це стало можливим за рахунок збільшення зернограничної міцності та тріщиностійкості кераміки (див. рис. 3, в). Стабілізація твердості у разі збільшення навантаження можлива за рахунок мікророзтріскування під час навантаження, як це спостерігали в композитах на основі BN [32].

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

За отриманими результатами можна побачити, що за температури 1750 °C відбувається формування значної кількості твердого розчину з присутніми NbC, HfC, TaC, оксидами ZrO₂ та HfO₂.

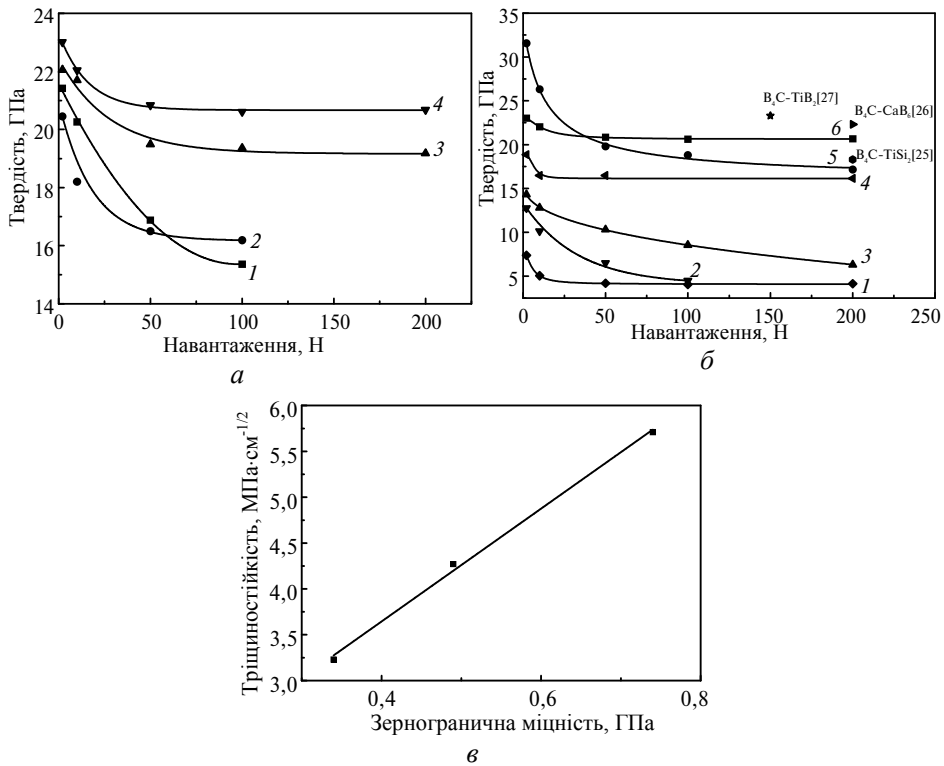
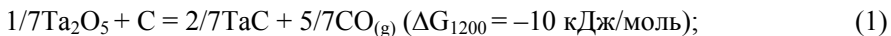
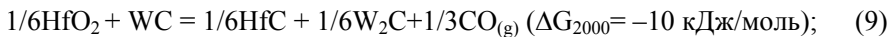
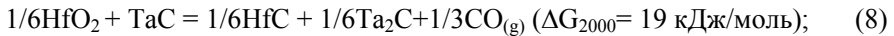
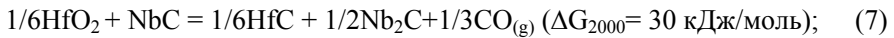
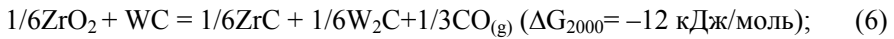
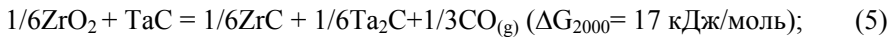
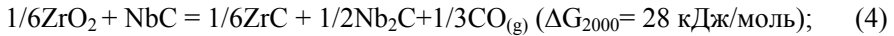
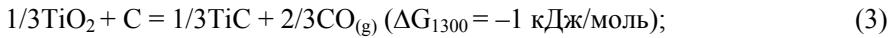


Рис. 3. Залежність твердості (TiZrHfNbTa)C від навантаження за різних температур отримання (1750 (1), 1900 (2) (1 год витримки), 2000 (3), 2000 (4) °C) (а) та порівняння залежності твердості від навантаження простих карбідів (TaC (1), HfC (2), ZrC (3), NbC (4), TiC (5) з (TiZrHfNbTa)C, отриманого за $T = 2000$ °C (6), і карбідами бору з домішками [25–27] (б); залежність тріщиностійкості (TiZrHfNbTa)C від зернограничної міцності (в).

В матеріалі, ущільненому за температури 1900 °C, спостерігали неоднорідність, яка пов'язана з різницею у хімічному складі від зерна до зерна (рис. 4). Ця неоднорідність є нерозчиненим TaC в зернах кераміки і може бути пов'язана з низькою швидкістю дифузії карбіду танталу завдяки його найвищій у порівнянні із іншими карбідами температурі плавлення. Водночас із присутніми включеннями TaC та неоднорідностями по хімічному складу в матеріалі спостерігали фази ZrO_2 та HfO_2 . Проте оксидів титану ($T_n = 1843$ °C), танталу ($T_n = 1872$ °C) чи ніобію ($T_n = 1512$ °C), не виявлено, тому що дані оксиди не стабільні та за температур від 1200 °C утворюють карбіди, відповідно до термодинамічних розрахунків. Присутність оксидів ZrO_2 та HfO_2 пов'язана з їхньою високою термодинамічною стабільністю і температурами плавлення вище 2700 °C. Така висока стабільність оксиду цирконію та гафнію призводить до їхнього існування в матеріалі за температури 1900 °C.

Відсутність ZrO_2 та HfO_2 за температури 2000 °C можна пояснити, аналізуючи термодинамічно можливі рівняння реакції, які протікають під час гарячого пресування кераміки:





Відповідно до термодинамічних розрахунків за температури 1900 °С неможливі ніякі реакції з відновлення оксиду цирконію та гафнію до відповідних карбідів. За температури 2000 °С термодинамічно можливими є реакції (6), (9) та (10), (11) – відновлення ZrO_2 та HfO_2 за рахунок взаємодії із WC та C. Утворені карбід гафнію та карбід цирконію розчиняються в $(\text{TiZrHfNbTa})\text{C}$, де також присутні атоми вольфраму за рахунок розчинення в твердому розчині фази W_2C з кубічною ґраткою.

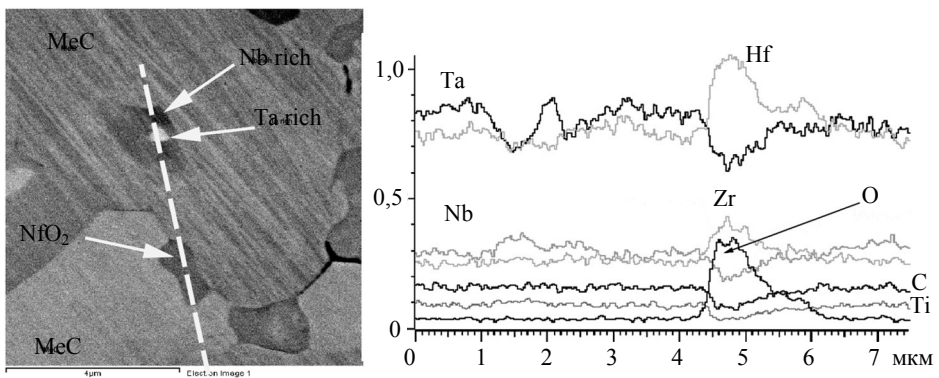


Рис. 4. Аналіз розподілу хімічних елементів по зернах (пунктирна лінія) для кераміки, отриманої за температури 1900 °С з витримкою 15 хв.

Наявність чи відсутність цих фаз, відповідно, впливає на твердість отриманої кераміки. Для крихких матеріалів твердість залежить від границі міцності під час стиску Y , розтягування σ_T та зернограничної міцності S [30], яка в свою чергу визначається пористістю, фазовим складом та їхнім розміром.

Твердість композита, отриманого за температури 1900 °С, нижча, ніж композита, отриманого за температури 2000 °С (див. рис. 3, а). Це пов'язано з нижчою щільністю і присутністю фаз ZrO_2 та HfO_2 , які мають низьку твердість – відповідно 16 і 14,4 ГПа [33, 34]. Тому матеріал, який складається виключно з твердого розчину, має найвищу твердість. Для підвищення твердості необхідно зменшувати розмір зерна (рис. 5), що притаманно для крихких матеріалів [35].

Отже, для отримання однорідного твердого розчину (TiZrHfNbTa)C необхідно використовувати температуру гарячого пресування 2000 °С. Досягнення найвищого значення твердості кераміки відбувається у разі утворення 100 %-ного твердого розчину (TiZrHfNbTa)C з мінімальною пористістю.

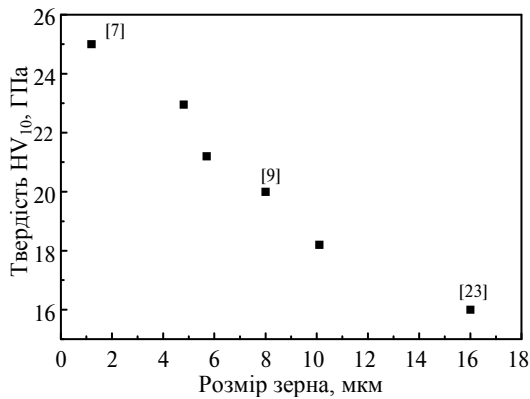


Рис. 5. Залежність твердості (TiZrHfNbTa)C від розміру зерна за навантаження 10 Н.

ВИСНОВКИ

Методом гарячого пресування отримано високоентропійну кераміку (TiZrHfNbTa)C. Оптимальна температура гарячого пресування становить 2000 °С, за нижчих температур існує додаткова пористість та небажані оксидні фази ZrO₂ та HfO₂.

Міцність на згин отриманої кераміки становила 394±72 МПа. Твердість за навантаження 2 Н становила 23 ГПа, а за навантаження 200 Н – 21 ГПа. Встановлено, що для максимізації як міцності, так і твердості, необхідно формувати однорідний твердий розчин з мінімальним значенням пористості.

D. V. Vedel, P. V. Mazur, O. M. Grigoriev, L. M. Melakh,
M. D. Bega, I. V. Kozak

Frantsevich Institute for Problems of Materials Science,

National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 03142 Ukraine

Obtaining and mechanical properties of high-entropy ceramics
(TiZrHfNbTa)C

Dense high-entropy ceramic (TiZrHfTaNb) C was obtained by hot pressing. It is shown that the optimal temperature for hot pressing is 2000 °C. At lower temperatures, oxides of zirconium and hafnium are observed, as well as undissolved carbides TaC, HfC. The strength at room temperature was 394±72 MPa and 119±31 MPa at 1600 °C. It was found that for pure carbides with an increase in the load on the indenter, a significant drop in hardness is observed, while for (TiZrHfNbTa)C it is characteristic of its retention under any load. To maximize the hardness and strength of high-entropy ceramics (TiZrHfNbTa)C, it is necessary to reduce the amount of ZrO₂ and HfO₂ with a simultaneous decrease in the grain size due to the use of submicron powders and selection of technological modes of production.

Keywords: carbides, high-entropy ceramics, hot pressing, hardness.

1. Gorban V.F., Danylenko M.I., Krapivka M.A., Firstov S.A., Structural and chemical microinhomogeneity of the high-entropy TiVZrNbHfTa coating. *Powder Metall. Met. Ceram.* 2019. Vol. 58. P. 469–473.

2. Karpets M.V., Rokytska O.A., Yakubiv M.I., Gorban V.F., Krapivka M.O., Samelyuk A.V. Structural state of high-entropy Fe_{40-x}NiCoCrAl_x alloys in high-temperature oxidation. *Powder Metall. Met. Ceram.* 2020. Vol. 59. P. 467–476.
3. Firstov S.A., Gorban V.F., Danilenko N.I., Karpets M.V., Andreev A.A., Makarenko E.S. Thermal stability of superhard nitride coatings from high-entropy multicomponent Ti–V–Zr–Nb–Hf alloy. *Powder Metall. Met. Ceram.* 2014. Vol. 52. P. 560–566.
4. Krapivka M.O., Myslyvchenko O.M., Karpets M.V. Base alloy concept in the development of high-entropy materials. *Powder Metall. Met. Ceram.* 2018. Vol. 56. P. 589–598.
5. Ye Y.F., Wang Q., Lu J., Liu C.T., Yang Y. High-entropy alloy: challenges and prospects. *Mater. Today.* 2016, Vol. 19. P. 349–362.
6. M. H. Tsai, J. W. Yeh, High-entropy alloys: A critical review. *Mater. Res. Lett.* 2014. Vol. 2. P. 107–123.
7. Feng L., Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E. Two-step synthesis process for high-entropy diboride powders. *J. Am. Ceram. Soc.* 2020. Vol. 103. P. 724–730.
8. Ye B., Ning S., Liu D., Wen T., Chu Y. One-step synthesis of coral-like high-entropy metal carbide powders. *J. Am. Ceram. Soc.* 2019. Vol. 102. P. 6372–6378.
9. Feng L., Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E. Low-temperature sintering of single-phase, high-entropy carbide ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 2019. Vol. 102. P. 7217–7224.
10. Zhang R.Z., Reece M.J. Review of high entropy ceramics: design, synthesis, structure and properties. 2019. *J. Mater. Chem. A.* Vol. 7. P. 22148–22162.
11. Sarkar A., Breitung B., Hahn H. High entropy oxides: The role of entropy, enthalpy and synergy. 2020. *Scr. Mater.* Vol. 187. P. 43–48.
12. Sarkar A., Wang Q., Schiele A., Chellali M.R., Bhattacharya S.S., Wang D., Brezesinski T., Hahn H., Velasco L., Breitung B. High-entropy oxides: fundamental aspects and electrochemical properties. *Adv. Mater.* 2019. Vol. 31, art. 1806236.
13. Gild J., Braun J., Kaufmann K., Marin E., Harrington T., Hopkins P., Vecchio K., Luo J. A high-entropy silicide: (Mo_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}Ti_{0.2}W_{0.2})Si₂. *J. Mater.* 2019. Vol. 5. P. 337–343.
14. Qin Y., Wang J.C., Liu J.X., Wei X.F., Li F., Zhang G.J., Jing C., Zhao J., Wu H. High-entropy silicide ceramics developed from (TiZrNbMoW)Si₂ formulation doped with aluminum. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2020. Vol. 40. P. 2752–2759.
15. Qin Y., Liu J.X., Li F., Wei X., Wu H., Zhang G.J. A high entropy silicide by reactive spark plasma sintering. *J. Adv. Ceram.* 2019. Vol. 8. P. 148–152.
16. Zhang Y., Bin Jiang Z., Sun S.K., Guo W.M., Chen Q.S., Qiu J.X., Plucknett K., Lin H.T. Microstructure and mechanical properties of high-entropy borides derived from boro/carbothermal reduction. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2019. Vol. 39. P. 3920–3924.
17. Liu D., Wen T., Ye B., Chu Y. Synthesis of superfine high-entropy metal diboride powders. *Scr. Mater.* 2019. Vol. 167. P. 110–114.
18. Zhang Y., Guo W.M., Bin Jiang Z., Zhu Q.Q., Sun S.K., You Y., Plucknett K., Lin H.T. Dense high-entropy boride ceramics with ultra-high hardness. *Scr. Mater.* 2019. Vol. 164. P. 135–139.
19. Failla S., Galizia P., Fu S., Grasso S., Sciti D. Formation of high entropy metal diborides using arc-melting and combinatorial approach to study quinary and quaternary solid solutions. 2020. *J. Eur. Ceram. Soc.* Vol. 40. P. 588–593.
20. Harrington T.J., Gild J., Sarker P., Toher C., Rost C.M., Diplo O.F., McElfresh C., Kaufmann K., Marin E., Borowski L., Hopkins P.E., Luo J., Curtarolo S., Brenner D.W., Vecchio K.S. Phase stability and mechanical properties of novel high entropy transition metal carbides. *Acta Mater.* 2019. Vol. 166. P. 271–280.
21. Zhou J., Zhang J., Zhang F., Niu B., Lei L., Wang W., High-entropy carbide: A novel class of multicomponent ceramics. *Ceram. Int.* 2018. Vol. 44. P. 22014–22018.
22. Sarker P., Harrington T., Toher C., Oses C., Samiee M., Maria J.P., Brenner D.W., Vecchio K.S., Curtarolo S. High-entropy high-hardness metal carbides discovered by entropy descriptors. *Nat. Commun.* 2018. Vol. 9, art. 4980.
23. Feng L., Chen W.T., Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E. Strength of single-phase high-entropy carbide ceramics up to 2300 °C. *J. Am. Ceram. Soc.* 2021. Vol. 104, no. 1. P. 419–427.
24. Wang H., Han X., Liu W., Wang Y. Oxidation behavior of high-entropy carbide (Hf_{0.2}Ta_{0.2}Zr_{0.2}Ti_{0.2}Nb_{0.2})C at 1400–1600 °C. *Ceram. Int.* 2021. Vol. 47. P. 10848–10854.
25. Григорьев О.Н., Мелак Л.М., Коротеев А.В., Иванов С.М., Бега Н.Д., Котенко В. Ударостойкая керамика системы В₄С–TiSi₂. *Наукові нотатки.* 2017. № 58. С. 86–93.

26. Galanov B.A., Kartuzov V.V., Grigoriev O.N., Melakh L.M., Ivanov S.M., Kartuzov E.V., Swoboda P. Penetration resistance of B_4C - CaB_6 based light-weight armor materials. *Procedia Eng.* 2013. Vol. 58. P. 328–337.
27. Ivzhenko V.V., Kryl' A.O., Kryl' Ya.A., Kaidash O.N., Leshchuk A.A., Dub S.N., Sarnavskaya G.F. Study of aeroabrasive wear of hot-pressed materials of the B_4C - TiB_2 system. *J. Superhard Mater.* 2014. Vol. 36, no. 3. P. 187–192.
28. Фесенко І.П., Прокопів М.М., Часник В.І., Кайдаш О.М., Олійник Г.С., Кузенкова М.О. Алюмонітридні функціональні матеріали, одержані з нанодисперсних та мікронних порошків гарячим пресуванням та вільним спіканням. Київ: ІВЦ АЛКОН, 2015. 72 с.
29. Grigoriev O.N., Stepanenko A.V., Vinokurov V.B., Neshpor I.P., Mosina T.V., Silvestroni L. ZrB_2 - SiC ceramics: Residual stresses and mechanical properties. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2021. Vol. 41. P. 4720–4727.
30. Галанов Б.А., Григорьев О.Н. Аналитическая модель индентирования хрупких материалов. *Электронная микроскопия и прочность материалов.* 2006. № 14. С. 4–42.
31. Feng L., Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E., Zhou Y. Synthesis of single-phase high-entropy carbide powders. 2019. *Scr. Mater.* Vol. 162. P. 90–93.
32. Grigoriev O.N. Investigation of the plasticity and strength properties of superhard materials by microindentation methods. *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.* 1982. Vol. 21. P. 65–73.
33. Berdova M., Liu X., Wiemer C., Lamperti A., Tallarida G., Cianci E., Fanciulli M., Franssila S. Hardness, elastic modulus, and wear resistance of hafnium oxide-based films grown by atomic layer deposition. *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2016. Vol. 34, art. 05510.
34. Wu D., San J., Niu F., Zhao D., Huang Y., Ma G. Directed laser deposition of Al_2O_3 - ZrO_2 melt-grown composite ceramics with multiple composition ratios. *J. Mater. Sci.* 2000. Vol. 55. P. 6794–6809.
35. Maschinen B., Investition A., Beschaffungen G., Ersatzbeschaffungen B., Mittelherkunft S. Mechanical Behavior of Materials. 2nd ed. Cambridge University Press, Cambridge, 2008.

Надійшла до редакції 17.11.21

Після доопрацювання 24.12.21

Прийнята до опублікування 24.12.21