

Univerzita Karlova v Praze
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Chemie
Studijní obor: BCHEM



Pavčina Šolcová

Nekonvenční příprava karbidů s vysokou entropií
Nonconventional synthesis of high entropy carbides

Bakalářská práce

Školitel: RNDr. Václav Tyrpekl, PhD.

Praha, 2021

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, 20. 06. 2021

Podpis:

Abstrakt

Tato práce se zaměřuje na zefektivnění přípravy karbidů s vysokou entropií. Hlavním cílem bylo snížit finanční i technologické nároky spojené s přípravou těchto karbidů použitím roztokové chemie namísto komerčních práškových prekurzorů. Jako prekurzory přechodných kovů byly použity jejich chloridy (TiCl_3 , TaCl_4 , HfCl_4 a NbCl_5) a chlorid oxidy (ZrOCl_2). Zdrojem uhlíku byla citronová kyselina. Výchozí látky byly smíšeny v roztoku a zahuštěny na gel. Pyrolýzou gelu se kyselina rozložila na amorfní porézní uhlík, ve kterém byly rozptýleny nanokrystaly oxidů výše zmíněných kovů. První krok syntézy byl proveden v peci na $800\text{ }^\circ\text{C}$ za vzniku kompozitu oxid/porézní uhlík a ten byl převeden na karbid karbotermální redukcí v *Spark plasma sintering* peci na $1400\text{ }^\circ\text{C}$, $1600\text{ }^\circ\text{C}$ a $1900\text{ }^\circ\text{C}$. Meziprodukty a výsledný karbid byly charakterizovány práškovou rentgenovou diffrakcí a skenovací elektronovou mikroskopií. Navíc produkty byly charakterizovány transmisí elektronovou mikroskopií a podrobeny prvkovému mapování. Karbid přechodných kovů (Hf , Ta , Ti , Nb , Zr)C s vysokou entropií se podařilo připravit při teplotě $1600\text{ }^\circ\text{C}$, což je asi o $400\text{ }^\circ\text{C}$ méně, než vykazují doposud publikované práce.

Klíčová slova: karbidy s vysokou entropií, karbotermální redukce, vysokoteplotní keramika, metoda sol-gel

Abstract

This thesis aimed to streamline the method of the preparation of high entropy carbides. The simplification of synthesis and expands reduction were achieved using sol-gel method instead of using commercial starting powders. As precursors of transition metals, the chlorides (TiCl_3 , TaCl_4 , HfCl_4 a NbCl_5) and chlor-oxide (ZrOCl_2) were used. The source of carbon was citric acid. All reactants were mixed in solution and dried to gel. The pyrolysis at $800\text{ }^\circ\text{C}$ afterwards leads to creation of the amorphous carbon, which embedded the transition metal oxide nanoparticles. The carbothermal synthesis was completed in *Spark plasma sintering* device at $1400\text{ }^\circ\text{C}$, $1600\text{ }^\circ\text{C}$ and $1900\text{ }^\circ\text{C}$. Formation of high entropy carbide phase was achieved at $1600\text{ }^\circ\text{C}$, which is almost $400\text{ }^\circ\text{C}$ less than previously reported in literature. Intermediate and final products were characterized with powder X-Ray diffraction, scanning electron microscopy and products, in addition, were characterized with transmission electron microscopy and elements mapping.

Key words: high entropy carbides, carbothermal reduction, high temperature ceramics, sol-gel method,

Poděkování

Úvodem bych ráda poděkovala ÚFP AV ČR v.v.i. za umožnění využití SPS zařízení a dále ÚACH AV ČR v.v.i. za poskytnutí skenovacího elektronového mikroskopu pro analýzu vzorků.

V neposlední řadě bych chtěla poděkovat RNDr. Václavu Tyrpeklovi, Ph.D. za mentorování mé rané vědecké kariéry a Mgr. Matějovi Nižňanskému za pomoc s prací na SPS zařízení.

Obsah

1. Úvod.....	8
2. Teoretický úvod	9
2. 1. Definice materiálů s vysokou entropií	9
2. 2. Slitiny s vysokou entropií.....	9
2. 3. Boridy s vysokou entropií.....	10
2. 4. Karbidy s vysokou entropií	11
3. Experimentální část.....	13
3. 1 Použité chemikálie	13
3. 2 Souhrn připravených vzorků	14
3. 3 Teploty žíhání	16
3. 4 Náskres aparatury	17
3. 5 Použité přístroje	17
3. 6 Postup přípravy	14
4. Výsledky a diskuse.....	19
4. 1. Syntéza v roztoku.....	19
4. 2. Žíhací cyklus I.....	19
4. 3. Žíhací cyklus II	24
4. 4. Závěr	26
5. Reference	27

Seznam zkratek a symbolů

HECs	Karbidy s vysokou entropií (<i>High entropy carbides</i>)
UHTCs	Ultravysokoteplotní keramiky (<i>Ultra high temperature ceramics</i>)
HEAs	Slitiny s vysokou entropií (<i>High entropy alloys</i>)
FCC	Plošně centrovaná kubická (Face centered cubic)
BCC	Tělesově centrovaná kubická (Body centered cubic)
SPS	Slinování za asistence elektrického pole/proudu (<i>Spark plasma sintering</i>)
PXRD	Prášková rentgenová difrakce (<i>Powder x-ray diffraction</i>)
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie (<i>Scanning electron microscopy</i>)
TEM	Transmisní elektronová mikroskopie (<i>Transmission electron microscopy</i>)

1. Úvod

Materiály s vysokou entropií bývají karbidy, nitridy, boridy a oxidy více přechodných kovů mající jednu krystalografickou fázi. Mezi jejich hlavní vlastnosti patří žáruvzdornost a chemická rezistence. Karbidy více kovů (HECs) jsou i odolné vůči vysokým tlakům. [1] Díky těmto vlastnostem je možná aplikace například v náročných termo-chemických podmínkách, v technologických procesech, nebo jako pokrytí materiálů pro kosmické technologie. Tyto nově objevené materiály spadají do skupiny ultravysokoteplotních keramik (UHTCs), které odolávají teplotám až 3300 K. [2] Jedná se převážně o karbidy IV. B a V. B skupiny přechodných kovů.

Prvními materiály s vysokou entropií byly slitiny (HEAs). Jedná se o slitiny, které mají přibližně stejné molární zastoupení alespoň pěti složek. Mají výborné vlastnosti, jako například vysokou oxidační teplotu nebo odolnost vůči korozi. Připravují se běžnými metalurgickými metodami.

Na výzkumu HEAs je postaven i koncept karbidů s vysokou entropií (HECs), které se připravují mletím prekurzorů karbidů, popřípadě oxidů, požadovaných kovů s látkou sloužící jako zdroj uhlíku. Vzniklý meziprodukt je spékán pomocí techniky *Spark Plasma Sintering* (SPS) na výsledný produkt. Teploty pro dosažení jedné fáze při použití práškové metody se pohybují v rozmezí 1900 – 2300 °C.

Celý proces je značně energeticky i technologicky náročný. Použití karbidů kovů jako prekurzorů provázené dlouhodobým, až 24hodinovým, mletím prášku spotřebuje velké množství energie. Navíc takto připravené karbidy nemusí být dokonale homogenní.

Nahrazením práškově metalurgické metody přípravy roztokovou metodou lze využít ve vodě rozpustných prekurzorů kovů, například chloridů, a syntéza se obejde bez potřeby využití zdlouhavého vysokoenergetického mletí. Karbidy připravené roztokovou metodou jsou promíchány na molekulární úrovni v roztoku. Stejného výsledku práškovou metodou dosáhnout nelze. Jediným limitujícím faktorem roztokové metody je rozpustnost prekurzorů kovů ve vodném prostředí, která se dá obejít použitím rozpustných komplexních látek. Touto metodou se dají připravit HECs při teplotách výrazně nižších než při použití práškových prekurzorů.

2. Teoretický úvod

Cílem této práce bylo vylepšení syntézy karbidů s vysokou entropií, kterého bylo dosaženo použitím roztokové metody přípravy. Zprvu jsou popsány materiály, které se také řadí do kategorie materiálů s vysokou entropií a poté je text zaměřený na samotné karbidy.

2.1. Definice materiálů s vysokou entropií

Materiály s vysokou entropií, ať už se jedná například o slitiny, nebo karbidy, jsou vícesložkové látky tvořící tuhý roztok, přičemž obsahují pět a více základních prvků (kovů) v téměř ekvimolárním poměru. Tato zcela homogenní a fázově čistá struktura je stabilizována vysokou entropií. [3] [4] Díky své stabilitě jsou materiály s vysokou entropií v poslední době často zkoumány. Je možné je použít v extrémních podmínkách, při kterých běžné materiály již nestačí svými vlastnostmi. [5]

2.1.1. Ultravysokoteplotní keramiky

Materiály spadající do skupiny *Ultra High Temperature Ceramics* jsou často definovány jako materiály s teplotou tání nad 3000 °C. Jedná se o karbidy, nitridy a boridy přechodných kovů. Díky kovalentním vazbám mezi přechodnými kovy a anionty nabývají tyto materiály tvrdosti a termální stability. [6]

První výzkumy UHTCs byly praktikovány již na přelomu 19. a 20. století. Následný rozmach tyto materiály zaznamenaly až při vývoji raketových motorů v 60. letech 20. století. Další pokrok výzkum zaznamenal v 80. letech při vývoji nadzvukových letounů.

2.2. Slitiny s vysokou entropií

Slitiny s vysokou entropií se uplatňují při aplikaci v extrémních podmínkách, kde klasické slitiny nevyhovují, například v metalurgickém průmyslu jako lisovací formy na výrobky. [7]

Běžně se připravují tavením v korundovém kelímku pod proudem inertního plynu, například argonu. Chladnutím slitina v ideálním případě krystalizuje v jedné krystalografické fázi, a to v plošně (FCC) nebo tělesově centrované kubické (BCC) struktuře. Slitina z pěti vhodně zvolených prvků je schopna dosáhnout pouze plošně

centrovaného kubického uspořádání. Od šesti do devíti prvků ze skupiny přechodných kovů ve slitině převahuje plošně centrovaná kubická struktura. [8]

Různé kombinace prvků jsou podnětem studií. Například článek od Li et al. [9] sleduje vlastnosti slitin s pěti komponenty o různém složení. Jako stěžejní prvky zvolili autoři Fe, Ni a Cr. Zbylé dva kombinovali použitím Cu, Co, Mo, Mn, Zr a Al. Všechny prvky byly použity v ekvimolárním, popřípadě téměř ekvimolárním poměru. Dvě z deseti sledovaných slitin (FeNiCrCoCu a FeNiCrCuMo) dosáhly zcela čisté FCC struktury a pět BCC struktury. Zbylé slitiny obsahovaly jejich kombinace. Slitiny s tělesově centrovanou strukturou vykazují větší tvrdost než slitiny s plošně centrovanou strukturou. Tvrdost roste s přidávkem hliníku, který náhradou Cu nebo Co formuje spíše BCC fázi než FCC fázi.

Stabilizace HEAs je zajištěna prvkem, který tvoří hlavní strukturu. Například v práci Itoh et al. [10] mimo jiné autoři popisují stabilitu slitiny díky přítomnosti vanadu, který tvoří BCC strukturu. Ostatní prvky vyplní vakance. Dalším faktorem při stabilitě HEAs je homogenita produktu. [11] Směšovací entropie těchto slitin v kapalně, nebo pevné fázi převyšuje směšovací entropii běžných slitin. [12]

2. 3. Boridy s vysokou entropií

Pěti prvkové diboridy se řadí do kategorie UHTCs a skupiny materiálů s ultra-vysokou entropií. Pěti prvkové diboridy mají vrstvenou hexagonální strukturu. [13] Primární buňka je složena ze dvou vrstev náhodně rozmístěných kovových kationtů, mezi které je zasunuta 2D síť boridů. [13] Vyrábí se vysokoenergetickým mletím diboridů jednotlivých prvků v kulovém mlýnu a následným lisováním a reaktivním sintrováním pomocí SPS na 2000 °C pod tlakem okolo 30 MPa. [13]

Monometalické diboridy se také řadí do kategorie UHTCs. Například HfB_2 a ZrB_2 mají teploty tání vyšší než 3200 °C. [14] Kombinací přechodných prvků lze vylepšovat vlastnosti materiálů pro konkrétní použití. Vlastnosti lze ovlivnit i poměrem boru ku kovům. Běžně se hodnoty pohybují od 1:4 až po 12:1 (B:M). [15] Tyto materiály jsou odolné vůči náhlým změnám při elastickém namáhání. Stabilita za vysokých teplot je zajištěna nízkou pohyblivostí atomů ve vícesložkovém systému a rozptýlením boru v amorfním podílu materiálu. [16] [17]

2. 4. Karbidy s vysokou entropií

Karbidy s vysokou entropií krystalizují v kubické krystalografické soustavě. Všechny kovové prvky krystalizují v tuhém roztoku díky entropické stabilizaci. [4] Karbidy s vysokou entropií vykazují větší stabilitu při vyšších teplotách než HEAs. [18]

2. 4. 1 Vlastnosti

Karbidy s vysokou entropií mohou obsahovat více přechodných kovů s blízkým atomovým poloměrem. Vhodně zvolenou kombinací kovů lze dosáhnout lepších vlastností výsledného materiálu než jaký dosahuje karbid jednoho kovu. HECs vykazují vysokou teplotní odolnost, tvrdost, stabilitu, chemickou a oxidační rezistenci. [19]

Je možné získat tvrdší polymetalický karbid kombinací Ti, Zr, Hf, V, Nb a Ta ve stechiometrickém poměru kovů ku uhlíku 1:1, než jaké jsou jejich monometalické karbidy. Sloučenina (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta)C nanosená ve vrstvě vykazovala více jak dvojnásobnou odolnost v tlaku než jednotlivé monokarbidy. Polymetalický karbid vydrží zátěž až 48 GPa, zatímco monometalické karbidy (například HfC, ZrC, TaC) vydrží tlak okolo 20 GPa. [20] [21]

Avšak použitím více kovů může klesnout teplotní odolnost. Takto je to například u HfC, který má teplotu tání okolo 4200 K, avšak přidáním vhodných prvků za vzniku UHTC je nejvyšší udávaná teplota okolo 3300 K. [22] Doposud známý bimetalický karbid, s nejvyšší teplotou tání dosahující 4300 K, je $Ta_{0,8}Hf_{0,2}C$. [23]

2. 4. 2 Aplikace

Karbidy s vysokou entropií jsou využívány v extrémních podmínkách, ve kterých běžné materiály svými vlastnostmi nestačí. Jedná se o termálně, oxidačně nebo radiačně náročné prostředí.

Díky své rezistenci vůči oxidaci jsou karbidy přechodných kovů užívány například na površích letounů schopných překročit nadzvukovou rychlost. [24] Dalším využitím polymetalických karbidů, v případě studie Braic et al. se jednalo o karbid (Ti, Zr, Nb, Hf, Ta)C, je pokrytí biomedicínských kovových materiálů použitých při transplantacích. [25] Díky své vysoké tvrdosti našly HEC využití i jako řezací nástroje, nebo vrtáky v důlním průmyslu. [4]

2. 4. 3 Syntéza – prášková metalurgie

Běžně se karbidy s vysokou entropií připravují pomocí práškové metalurgie. Nejčastěji jako prekurzory kovů bývají použity jejich karbidy [26], popřípadě samotné kovy [27], které se zpracovávají vysokoenergetickým mletím v kulovém mlýnku s čistým uhlíkem ve formě grafitu po dobu až 24 hodin. Následně se sintrují v SPS ať už v plynné atmosféře [18], nebo pod vakuem (20 Pa) [26] při teplotách vyšších než 2200 K. Doposud jsou publikovány úspěšné pokusy o snížení teploty spékání pouze při použití menších částic karbidů jednotlivých kovů. [1] [26] Kvalita výchozích karbidů určuje vlastnosti výsledného materiálu.

Další metodou syntézy UHT karbidů je karbotermální redukce příslušných oxidů na karbid. [28] [29] Jedná se o reakci v inertní atmosféře, při které jsou uvolňovány CO a CO₂. [6] Výsledný práškový karbid se dále lisuje a sintruje v SPS pro lepší homogenitu.

2. 4. 4 Syntéza – roztoková metoda

Matović et al. [30] ve své práci použil roztokovou metodu přípravy karbidu hafnia. Jako prekurzor kovu byl použit HfCl₄ a zdrojem uhlíku byla citronová kyselina. Výchozí látky byly rozpouštěny v demineralizované vodě. Roztok byl následně zakoncentrován na gel, který byl žíhán na 800 °C v argonu podobu jedné hodiny. Podařilo se snížit teplotu přípravy karbidu na 1600 °C. Výsledný karbid byl úspěšně připraven fázově čistý. Roztoková metoda přípravy karbidů byla použita i v práci Salvato et al. [31] při přípravě UC. Prekurzor kovu byl použit dusičnan uranylu a zdrojem uhlíku byla kyselina citronová.

V předkládané bakalářské práci bylo využito podobného postupu pro přípravu směsného karbidu Ti, Zr, Hf, Nb, Ta. U kovů Ti, Zr a Hf, u kterých bylo možné předejít hydrolyze (například kyselým prostředím), probíhá syntéza jednoduše ze vstupních chloridů. Pro Nb a Ta, které hydrolyzují nejen v roztoku, ale i vlivem vzdušné vlhkosti za vzniku nerozpustných sloučenin, bylo nutné použít ve vodě rozpustné a stálé komplexy.

Bayot et. al [32] popsal ve vodě stabilní peroxokarboxylátové komplexy Ta a Nb. V přítomnosti citronové kyseliny a peroxidu vodíku tyto prvky tvoří peroxocitráty. [16] Kyselina citronová je tedy vhodným ligandem pro Nb, nebo Ta a zároveň, v optimálním množství, i zdrojem uhlíku při výrobě HECs. [30] [33]

3. Experimentální část

3.1 Použité chemikálie

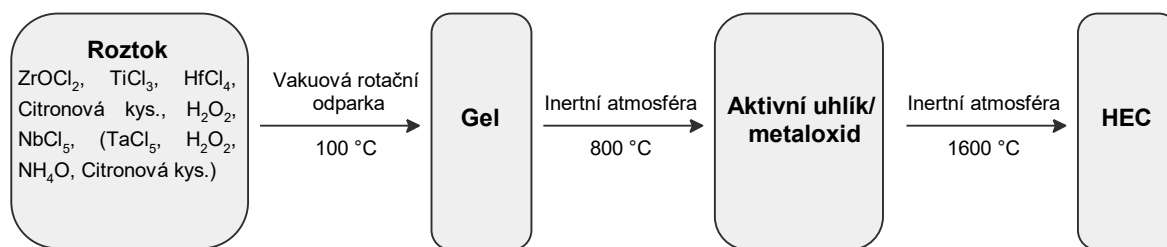
Chemikálie	Čistota	Koncentrace	Výrobce
ZrOCl ₂ v HCl	-	30 %	Sigma – Aldrich
TiCl ₃ v HCl	-	≥ 12 %	Sigma – Aldrich
NbCl ₅	99 %	-	Alfa Aesar
TaCl ₅	99,8 %	-	Alfa Aesar
HfCl ₄	98 %	-	Sigma – Aldrich
citronová kyselina	99,8 %	-	VWR Chemicals
H ₂ O ₂	-	33 %	VWR Chemicals
NH ₄ OH	-	25 %	Lach – Ner

Tabulka 1- Seznam použitých chemikálií, informace o jejich čistotě, popřípadě koncentraci a výrobci.

Jako prekurzory kovů byly v této práci použity jejich chloridy (TiCl₃ v HCl, NbCl₅, TaCl₅, HfCl₄) a chloroxid (ZrOCl₂ v HCl). Zdrojem uhlíku byla citronová kyselina. Dále byl použit peroxid vodíku a hydroxid amonný. Molární poměr kovů ku citronové kyselině v roztoku činil 1:2.

3.2 Postup přípravy

Postup syntézy je shrnut na Obrázku 1.



Obrázek 1 – Schéma syntézy.

Do varné baňky byl napipetován $ZrOCl_2$ a $TiCl_3$ v HCl (látkové množství každého prekurzoru kovu činilo 0,7675 mmolu). Do baňky byla přidána navážka $HfCl_4$, část navážky citronové kyseliny (celková navážka obsahovala látkové množství 7,675 mmolu) a poté navážka $NbCl_5$. Toto pořadí snižuje riziko hydrolyzy niobičné soli na oxid. Navážka $TaCl_5$ byla kvantitativně spláchnuta z lodičky peroxidem vodíku do kádinky, do které byla přidána zbylá citronová kyselina a byl postupně přikapáván NH_4OH do pH přibližně 10.

Během roztokové metody může nastat problém s rozpuštěním kovových prekurzorů. Například rozpustnost $TaCl_5$ v kyselém roztoku je problematická. Řešení bylo nalezeno ve člancích [34] [35], ve kterých použili k rozpuštění tantaličné soli roztok s hydroxidem amonným, peroxidem vodíku a citronovou kyselinou. Po přidavku soli by se pH mělo pohybovat okolo 10, aby došlo k rozpuštění a vzniku homogenního roztoku. Vznik homogenního roztoku by mělo podpořit případné zahřátí.

Přítomnost peroxidu vodíku v reakční směsi napomáhá rozpuštění kovových prekurzorů a zvyšuje výtěžek reakce. [16]

Homogenní roztok všech prekurzorů byl odpařen na gel na vakuové rotační odparce. Vzniklý gel byl žihán v peci na 800 °C v inertní atmosféře argonu (nebo dusíku). Aparatura před začátkem byla evakuovaná. Teplotní krok byl 5 °C za minutu bez časové prodlevy při dosažení cílené teploty. Vzniklý intermediát byl následně podroben žihacímu cyklu s gradientem ohřevu 200 °C za minutu a samovolným chladnutím na 400 °C v SPS aparatuře při teplotách 1400 – 1900 °C po dobu 20 minut ve vakuu.

3.3 Souhrn připravených vzorků

Tabulka 2 obsahuje souhrn připravených vzorků. Všechny vzorky byly připraveny o stejném složení. Látkové množství kyseliny citronové bylo 7,675 mmol a jednotlivých kovů 0,767 mmol (kovů celkem 3,837 mmol). Molární poměr kyseliny citronové ku kovu činil 2:1.

Postup přípravy roztoku prekurzorů vzorku 1 se liší od následujících, vylepšených postupů. Prekurzory nebyly pipetovány do jedné baňky, ale byl připraven roztok jednotlivých prekurzorů s částí kyseliny citronové.

Při syntéze vzorku 2 nebyl připraven homogenní roztok tantalu v jiné kádince, ale navážka byla přidána přímo do roztoku ostatních kovů. Nastaly komplikace s rozpustností. Vzorek 2 i 3 obsahoval zbytečný přebytek demineralizované vody. Následující vzorky byly připravovány v roztoku peroxidu vodíku bez přídavku vody.

Vzorek 6 není dále komentován, protože nevznikl požadovaný tuhý roztok.

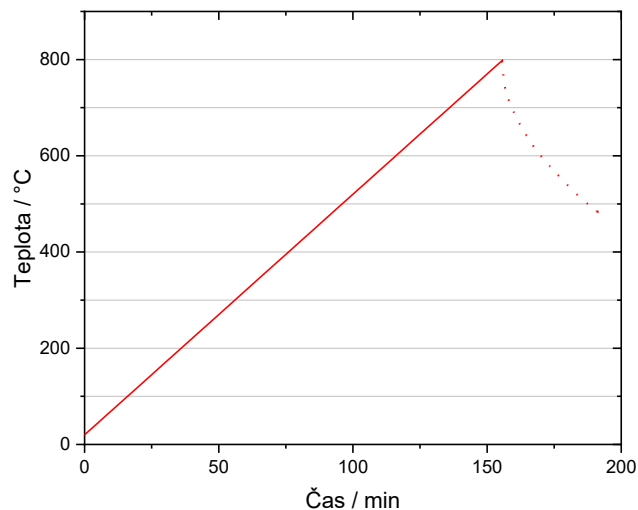
Dále uváděny jsou výsledky získané ze vzorků 4 a 5.

Vzorek č.	T (žihací cyklus II) [°C]	Vznik tuhého roztoku ANO/NE	Následné zpracování výsledků ANO/NE	Poznámka
1	1600	ANO	NE	Původní syntéza
2	1600	ANO	NE	Problém s rozpustností Ta
3	1600	ANO	NE	Přebytek demineralizované vody
4	1400, 1800, 1900	ANO	ANO	Použité výsledky
5	1600	ANO	ANO	Použité výsledky
6	1500	NE	NE	Nevznikl tuhý roztok

Tabulka 2 – Připravené vzorky.

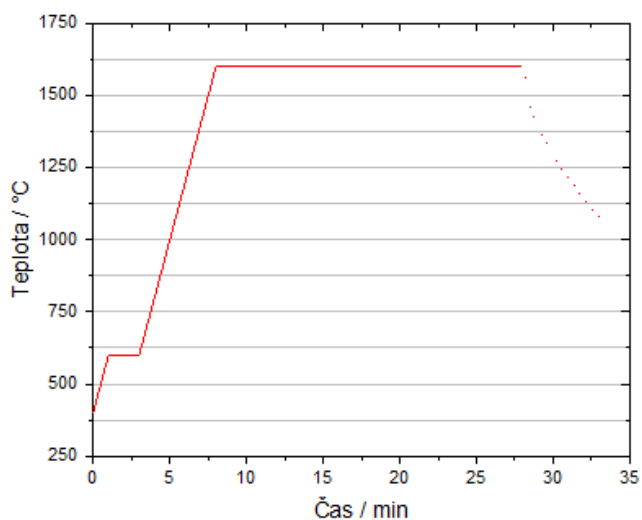
3.4 Teploty žhání

Žhací cyklus I měl teplotní gradient ohřevu $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ za minutu na $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, po které následovalo samovolné chladnutí pece (Obrázek 2).



Obrázek 2 – Teplotní záznam žhacího cyklu I. Po ohřevu následovalo samovolné chladnutí (naznačeno tečkovanou čarou).

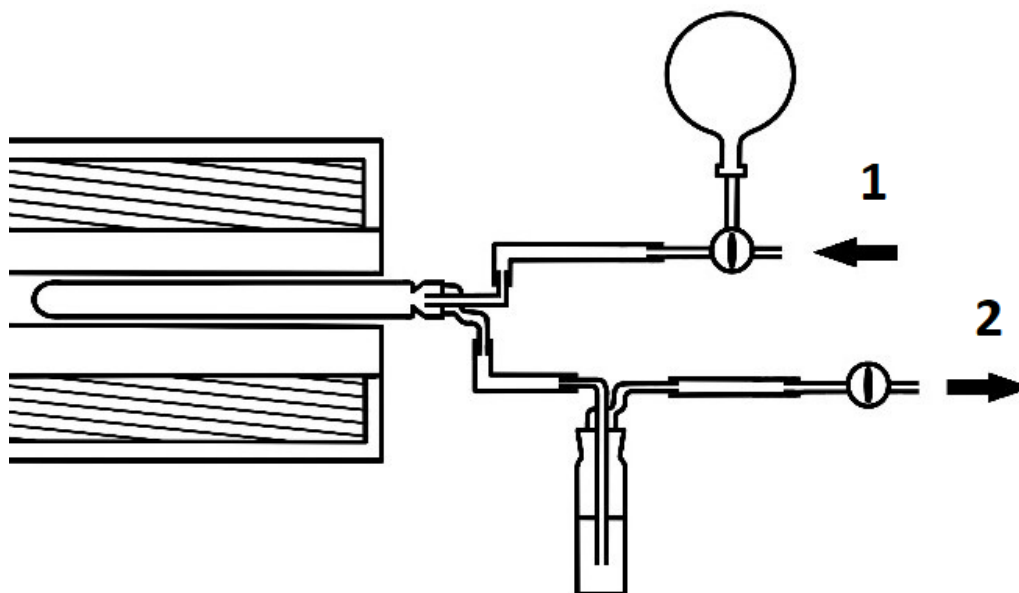
Žhací cyklus II měl teplotní gradient ohřevu $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ za minutu z výchozí teploty $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ s časovou prodlevou na požadované teplotě 20 minut (Obrázek 3). Ohřev následoval po prodlevě na $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Chladnutí probíhalo na teplotu $400\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Obrázek 3 – Teplotní záznam žhacího cyklu II. Po ohřevu následovalo samovolné chladnutí (naznačeno tečkovanou čarou).

3.5 Nákres aparatury

Žihací cyklus I byl proveden v peci v SiO₂ trubici se zábrusem. To umožnilo evakuaci prostředí v okolí vzorku před žiháním a stálý proud inertního plynu během žihání. Schéma aparatury ukazuje Obrázek 4.



Obrázek 4 – Aparatura pro žihací cyklus I v proudu inertního plynu po předchozím evakuování, 1 – vstup inertního plynu, 2 – výstup vakua nebo inertního plynu. Převzato z [33].

3.6 Použité přístroje

3.2.1. Vysokoteplotní žihání

Žihání na vysokou teplotu bylo provedeno v modifikované zápustce v *Spark plasma sintering zařízení*, Model SPS 10-4 10 Ton od firmy Thermal Technology LLC (USA) s maximální tlakovou zátěží 10 t, maximálním pracovním stejnosměrným proudem 4000 A a ohřevným napětím 10 V (40 kW tepelné energie). Teplota byla měřena na povrchu zápustky s použitím pyrometru, který měl rozsah měření od 600 do 2200 °C. Grafitové části byly vyrobeny ze SIDRAFINE R8710 od firmy SGL Group. Přístroj byl poskytnut Ústavem fyziky plazmatu AV ČR, v.v.i. v Praze.

Intermediát z žihacího cyklu I byl slisován ručním lisem tlakem okolo 110 MPa do tablety o průměru 1 cm. Mezi dvěma grafitovými foliemi byla tableta umístěna mezi modifikované písky. Když na vzorek nepůsobil žádný tlak, SPS aparatura fungovala jako grafitická pec s rychlým ohřevem. Komora vzorku byla evakuována na tlak 10 Pa.

3. 2. 2. Prášková rentgenová difrakce

Produkty byly charakterizovány na přístroji PANalytical X'pert PRO s CuK α lampou ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) se sekundárním monochromátorem a PIXcel detektorem. Přístroj byl poskytnut Přírodovědeckou fakultou Univerzity Karlovy v Praze.

Vzorky byly měřeny ve 2θ v rozmezí od 10° do 100° , nebo od 10° do 120° .

3. 2. 3. Skenovací elektronová mikroskopie

Skenovací elektronová mikroskopie byla provedena na přístroji JEOL JSM-6510 na Ústavu anorganické chemie AV ČR, v.v.i. v Řeži.

3. 2. 4. Transmisní elektronová mikroskopie

Transmisní elektronová mikroskopie byla provedena na přístroji FEI Tecnai G2 20 při pracovním napětí 200 kV, s LaB₆ katodou a kamerou Olympus SIS Veleta CCD (14 bit). Rozetřený vzorek byl suspendován v isopropanolu a nanesen na TEM mřížku.

4. Výsledky a diskuse

Prekurzory pro karbid s vysokou entropií (chloridy kovů a kyselina citronová) byly smíchány v roztoku a převedeny na gel. Ten byl následně žíhán ve dvou krocích. Při prvním kroku vznikl intermediát (prekurzor pro žíhání při vyšší teplotě) a ve druhém samotný produkt. Prvním krokem bylo žíhání gelu v trubkové peci na 800 °C v inertní atmosféře, během kterého se rozložily vstupní chloridy za uvolnění korozivních látek. V tomto případě se jednalo o chlor, amoniak (salmiak) a vodní páru. Intermediátem byla směs amorfního uhlíku, oxidů jednotlivých a směsných oxidů kovů. Tento meziprodukt byl následně ve vakuu žíhán pomocí SPS na teploty 1400 °C, 1600 °C, 1800 °C a 1900 °C.

Syntéza by se dala spojit do jednoho žíhacího kroku, ovšem musela by být k dispozici korozivzdorná vysokoteplotní pec.

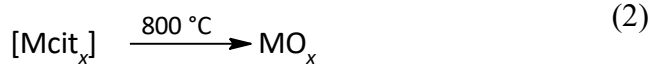
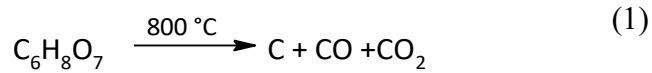
4. 1. Syntéza v roztoku

Reakcí kovů s kyselinou citronovou a peroxidem vodíku vznikají citráty, případně peroxo-citrátové komplexy (Ta, Nb) kovů, které jsou ve vodném prostředí rozpustné. Tento fakt umožnil promísení prekurzorů na molekulární úrovni, na rozdíl od práškové metalurgie, během které dochází k dokonalému promísení prekurzorů. [2]

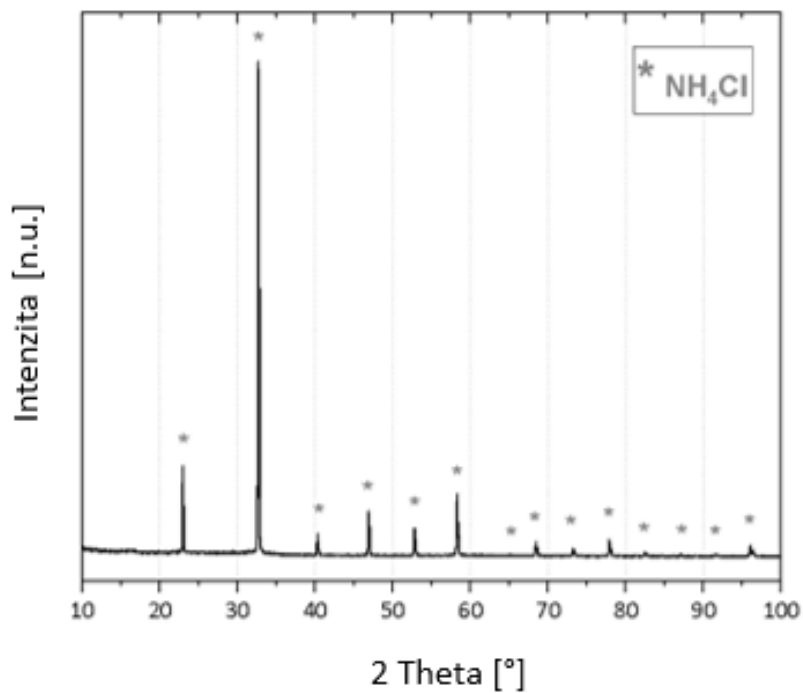
Odpařování vody vedlo ke vzniku gelu a po jeho vysušení ke vzniku xerogelu. Během sušení nedošlo k vysrážení některé složky a gel zůstal homogenní a transparentní. Tato fáze byla klíčová pro zachování homogenity produktu.

4. 2. Žíhací cyklus I

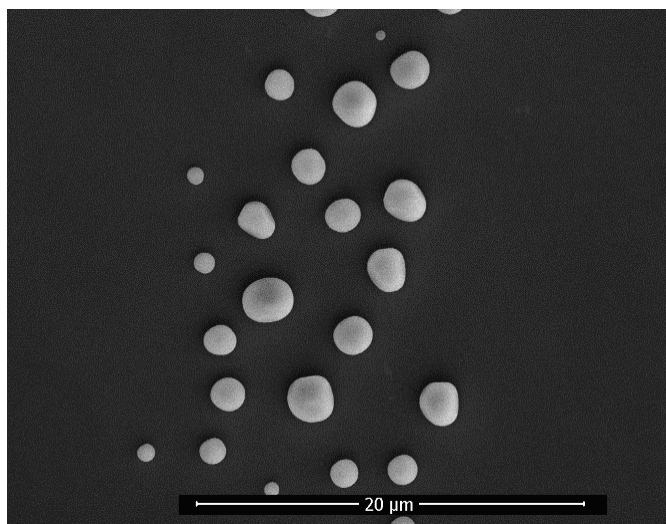
Meziproduktem (Intermediát) syntézy byla směs oxidů rozptýlených v uhlíku. Reakce číslo jedna (1) popisuje tepelný rozklad přebytečné kyseliny citronové v prvním cyklu žíhání. Dochází k přeměně na aktivní formu uhlíku a na oxidy uhlíku. Rovnice číslo dvě (2) zaznamenává pyrolýzu citrátů kovů na oxidy.



Během žíhacího cyklu I byl pozorován bílý kondenzát v chladné části skleněné trubky. Substance byla identifikována jako NH_4Cl , který vysublimoval z preparátu a zkondenzoval v části u výstupu z pece Obrázek 5 ukazuje záznam z rentgenové práškové difrakce vzorku v porovnání s teoretickými polohami píků. **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.** znázorňuje SEM chloridu amonného.

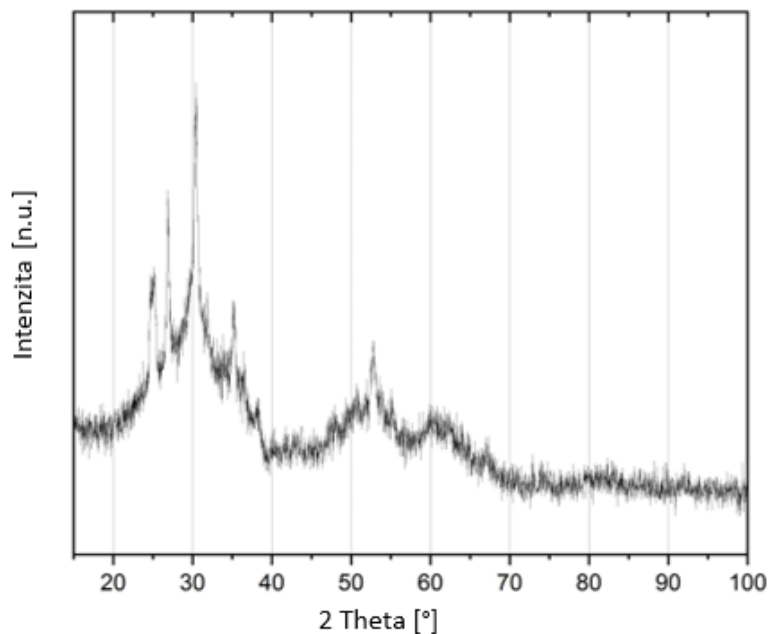


Obrázek 5 – PXR D chloridu amonného.



Obrázek 6 – SEM chloridu amonného.

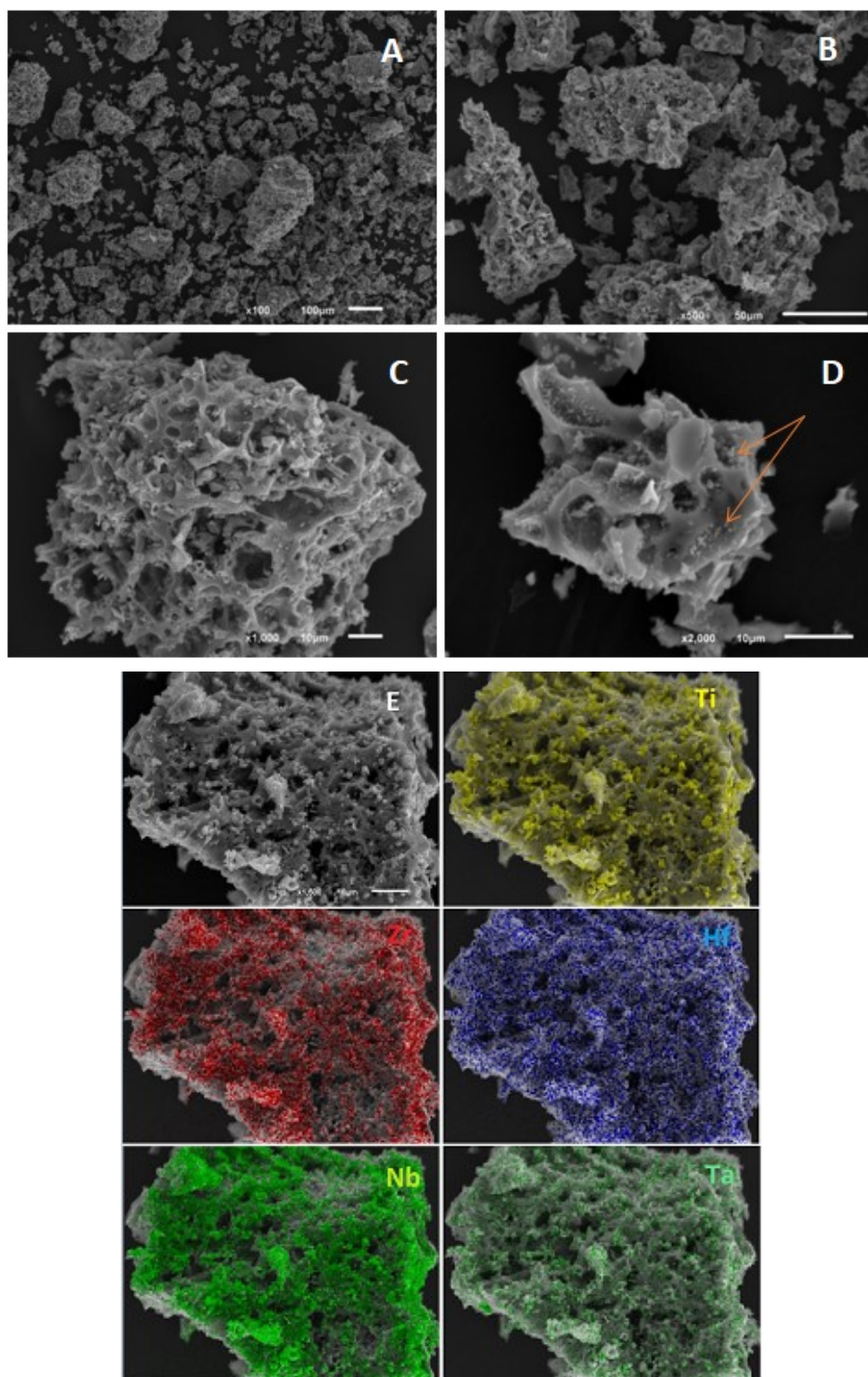
Rozklad kyseliny citrónové poskytuje amorfni formu uhlíku, jak vykazuje záznam PXRD vzorku 4 (Obrázek 7). Charakteristicky široký pík amorfniho uhlíku lze pozorovat v rozmezí 20 až 40 stupňů 2 Theta. Současne je možné vidět píky oxidů, které nejsou snadno identifikované, jelikož se jedná o směs (tuhé roztoky) oxidů Zr, Hf, Ti, Nb, Ta, a pravděpodobně i jejich částečně redukováných forem.



Obrázek 7 – PXRD intermediátu vyžihaného na 800 °C.

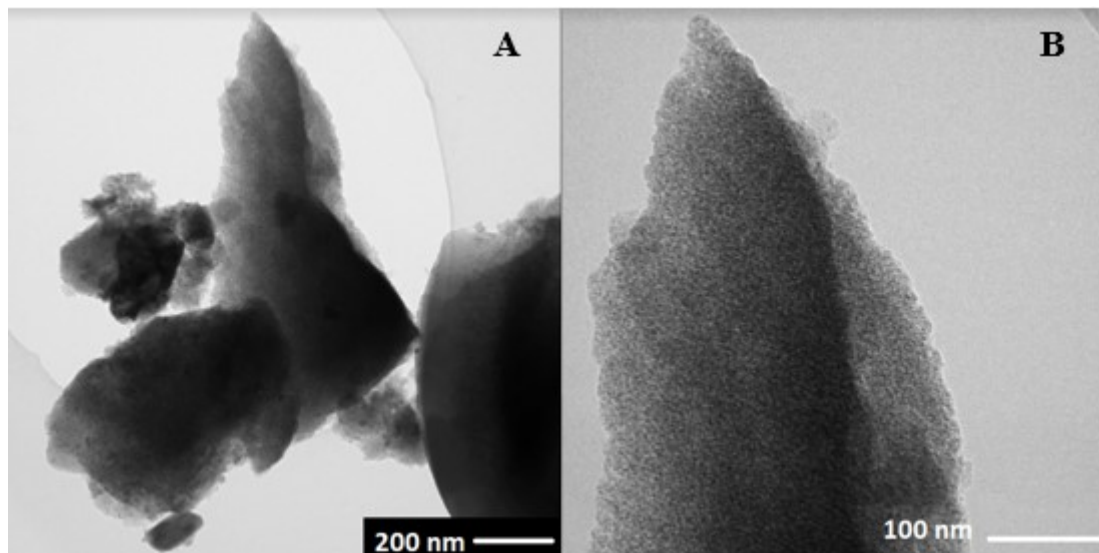
Chyba! Nenalezen zdroj odkazů. A a B zachycuje fotografie z elektronové mikroskopie intermediátu vyžihaného na 800 °C, detailnější pohled pomocí sekundárních elektronů je

na Obrázku 8 C. Na Obrázku 8 D je zobrazení pomocí zpětně odražených elektronů. Je zde viditelná značná porozita aktivního uhlíku zapříčiněná velkým množstvím uvolněných plynů během reakce. Šipky ukazují na vzniklé nanočástice oxidů kovů v poréznímu uhlíku. Dále je zde mapování jednotlivých kovů, na kterém je patrná homogenita rozprostření kovů (Obrázek 8 E).



Obrázek 8 – (A-E) záznam SEM intermediátu a mapování prvků intermediátu vyžihaného na 800 °C. (A) a (B) je přehledná fotografie, (C) je detailní pohled pomocí sekundárních elektronů a (D) pomocí zpětně odražených elektronů. (E) vyobrazuje prvkové mapování.

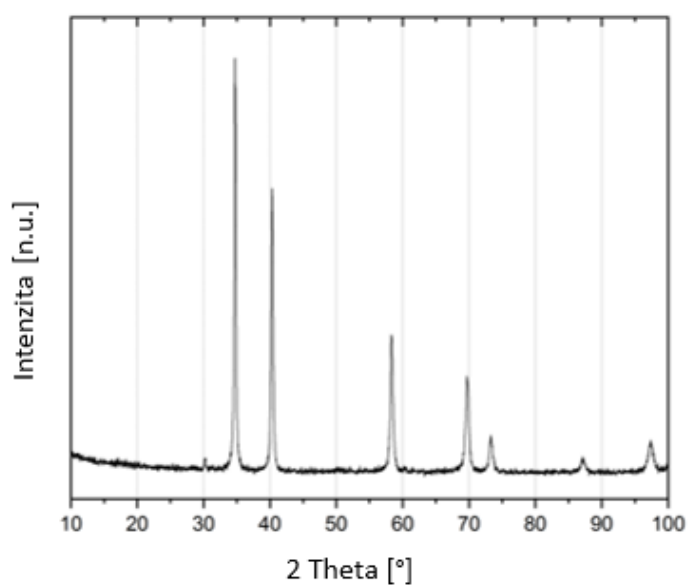
Obrázek 9 zachycuje záznam TEM intermediátu vyžíhaného na 800 °C. Nanočástice oxidů kovů jsou homogenně rozptýleny po celém objemu uhlíku. Na Obrázku 9 A je přehledná fotografie částic intermediátu, na Obrázku 9 B je detailnější pohled.



Obrázek 9 – TEM intermediátu vyžíhaného na 800 °C. (A) ukazuje přehled částic intermediátu a (B) se zaměřuje na detail.

4. 3. Žihací cyklus II

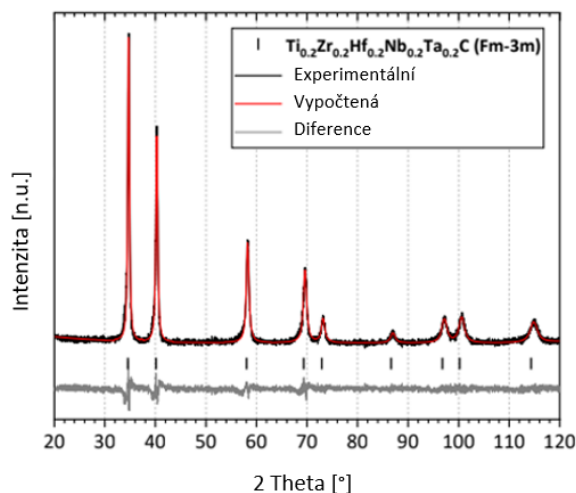
Obrázek 10 dokazuje úspěšné dosažení cíle práce, tedy syntézu jednofázového pětiprvkového karbidu s vysokou entropií při 1600 °C. Tato teplota je o přibližně 400 °C nižší, než při přípravě HECs práškovou metalurgií (1950 °C v článku Zhou et al. [26]).



v

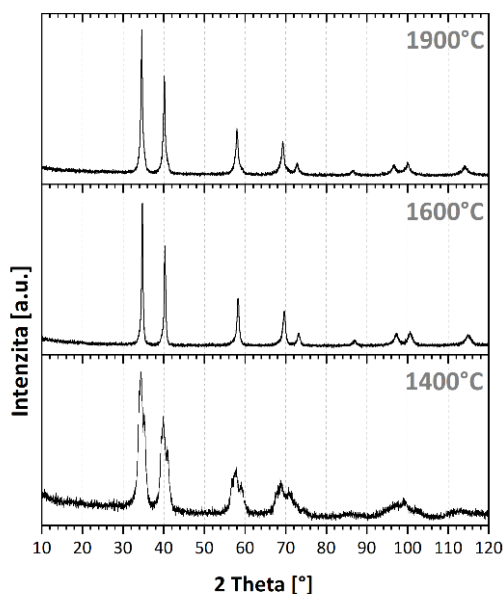
Obrázek 10 – PXRD spektrum produktu zreagovaného při 1600 °C.

Obrázek 11 ukazuje LeBail fit produktu obdrženého při 1600 °C. Data odpovídají jedné fázi s plošně centrovanou kubickou buňkou (grupa č. 225, $Fm\bar{3}m$, $a = 4.49 \text{ \AA}$, $GOF = 1.33$, $R_p = 7.81$, $wR_p = 10.09$). Referenční polohy píků byly porovnány s článkem [1].



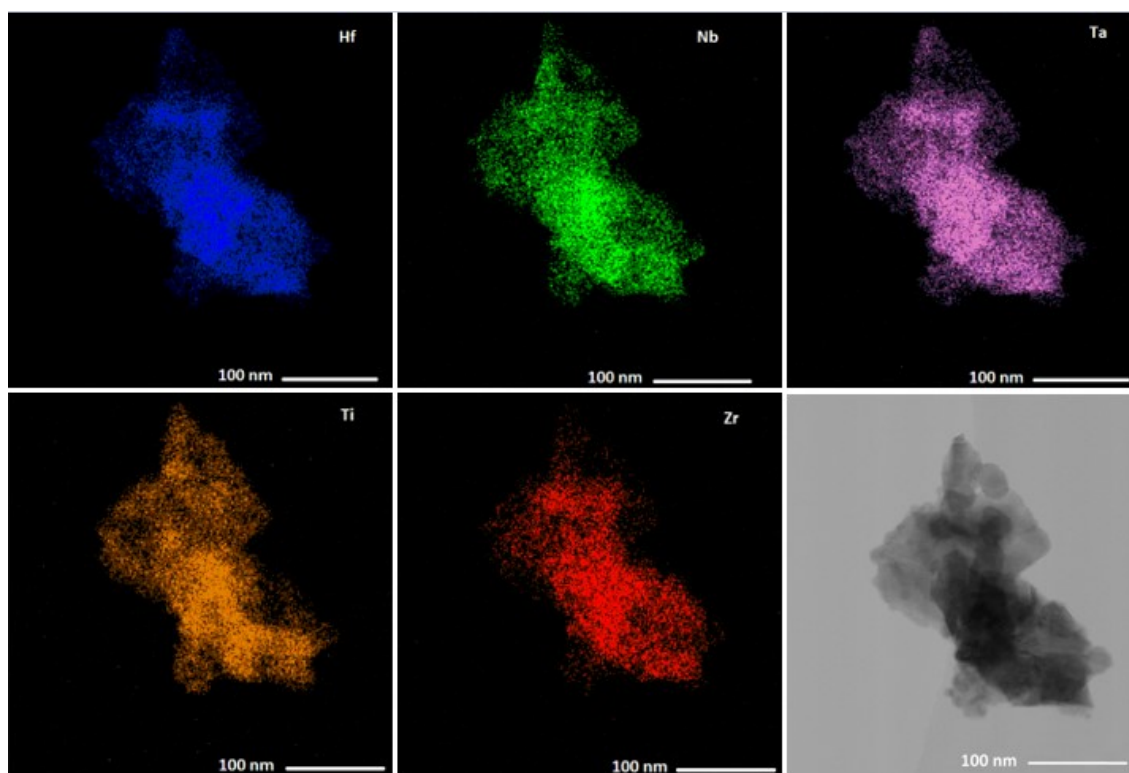
Obrázek 11 – Experimentálně naměřená a teoretická data s charakteristickými polohy píků.

Obrázek 12 zachycuje zužování PXRD píků produktů vyžíhaných na 1400 °C, 1600 °C a 1900 °C. S rostoucí teplotou je znatelné zužování píků, které je způsobeno menšími rozptily parametrů krystalové mřížky.



Obrázek 12 – PXRD spektra produktů žíhaných při 1400 °C, 1600 °C a 1900 °C.

Na Obrázku 13 je prvková mapa z transmisní elektronové mikroskopie, která dokazuje zachování homogenity rozmištění kovů ve finálním produktu (1600 °C).



Obrázek 13 - Prvková mapa produktu z transmisní elektronové mikroskopie.

4. 4. Závěr

V této práci se podařilo připravit fázově čistý polymetalický karbid s vysokou entropií při dosud nejnižší zaznamenané teplotě (1600 °C) s využitím roztokové chemie na místo práškové metalurgie. Metoda přípravy umožnila promísení prekurzorů na molekulární úrovni, přičemž bylo využito stability peroxocitátů Ta a Nb. Sušením roztoku vznikl xerogel, ze kterého při žihání na 800 °C v proudu inertního plynu vznikl kompozit aktivního uhlí a nanokrystalů oxidů kovů. Následná syntéza HECs byla dokončena při 1600 °C ve vakuu. Výsledný karbid vznikl ve formě prášku, tedy ne kompaktu. To přináší potenciál k využití například při tvorbě vrstev, nebo u technologií, kde je třeba jako vstupní materiál jemný prášek.

5. Reference

- [1] L. Feng, W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas, a Y. Zhou, „Synthesis of single-phase high-entropy carbide powders", *Scr. Mater.*, roč. 162, s. 90–93, 2019.
- [2] E. Castle, T. Csanádi, S. Grasso, J. Dusza, a M. Reece, „Processing and Properties of High-Entropy Ultra-High Temperature Carbides OPEN", roč. 8, s. 8609, 2018.
- [3] M. Fu, X. Ma, K. Zhao, X. Li, a D. Su, „High-entropy materials for energy-related applications", *iScience*, roč. 24, č. 3. Elsevier Inc., 19-bře-2021.
- [4] P. Sarker *et al.*, „High-entropy high-hardness metal carbides discovered by entropy descriptors".
- [5] Q. Sun *et al.*, „Single-phase (Hf-Mo-Nb-Ta-Ti)C high-entropy ceramic: A potential high temperature anti-wear material", *Tribol. Int.*, roč. 157, s. 106883, kvě. 2021.
- [6] W. G. Fahrenholtz a G. E. Hilmas, „Ultra-high temperature ceramics: Materials for extreme environments", *Scr. Mater.*, roč. 129, s. 94–99, bře. 2017.
- [7] J. W. Yeh, Y. L. Chen, S. J. Lin, a S. K. Chen, „High-Entropy Alloys – A New Era of Exploitation", *Mater. Sci. Forum*, roč. 560, s. 1–9, lis. 2007.
- [8] B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight, a A. J. B. Vincent, „Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys", *Mater. Sci. Eng. A*, roč. 375–377, č. 1-2 SPEC. ISS., s. 213–218, čvc. 2004.
- [9] C. Li, J. C. Li, M. Zhao, a Q. Jiang, „Effect of alloying elements on microstructure and properties of multiprincipal elements high-entropy alloys", *J. Alloys Compd.*, roč. 475, s. 752–757, 2009.
- [10] H. Itoh, H. Arashima, K. Kubo, T. Kabutomori, a K. Ohnishi, „Improvement of cyclic durability of BCC structured Ti-Cr-V alloys", *J. Alloys Compd.*, roč. 404–406, č. SPEC. ISS., s. 417–420, pro. 2005.
- [11] J. Montero, G. Ek, M. Sahlberg, a C. Zlotea, „Improving the hydrogen cycling properties by Mg addition in Ti-V-Zr-Nb refractory high entropy alloy", *Scr. Mater.*, roč. 194, s. 113699, bře. 2021.
- [12] M. H. Tsai a J. W. Yeh, „High-entropy alloys: A critical review", *Mater. Res. Lett.*, roč. 2, č. 3, s. 107–123, 2014.
- [13] J. Gild *et al.*, „High-Entropy Metal Diborides: A New Class of High-Entropy Materials and a New Type of Ultrahigh Temperature Ceramics OPEN", 2016.
- [14] A. Kirnbauer *et al.*, „Thermal stability and mechanical properties of sputtered (Hf,Ta,V,W,Zr)-diborides", *Acta Mater.*, roč. 200, s. 559–569, lis. 2020.
- [15] W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas, I. G. Talmy, a J. A. Zaykoski, „Refractory diborides of zirconium and hafnium", *J. Am. Ceram. Soc.*, roč. 90, č. 5, s. 1347–1364, kvě. 2007.
- [16] A. C. Dengel a W. P. Griffith, „Studies on Transition metal peroxo complexes-IX. Carboxylato peroxo complexes of niobium(V), Tantalum(V), Zirconium(IV) and Hafnium(IV)", *Polyhedron*, roč. 8, č. 11, s. 1371–1377, led. 1989.
- [17] Y. Zhou, H. Xiang, Z. Feng, a Z. Li, „General Trends in Electronic Structure,

Stability, Chemical Bonding and Mechanical Properties of Ultrahigh Temperature Ceramics TMB₂ (TM=transition metal)", *J. Mater. Sci. Technol.*, roč. 31, č. 3, s. 285–294, bře. 2015.

- [18] X. Yan, L. Constantin, Y. Lu, J. F. Silvain, M. Nastasi, a B. Cui, „(Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})C high-entropy ceramics with low thermal conductivity", *J. Am. Ceram. Soc.*, roč. 101, č. 10, s. 4486–4491, říj. 2018.
- [19] J. Dusza *et al.*, „Microstructure of (Hf-Ta-Zr-Nb)C high-entropy carbide at micro and nano/atomic level", *J. Eur. Ceram. Soc.*, roč. 38, č. 12, s. 4303–4307, zář. 2018.
- [20] E. Castle, T. Csanádi, S. Grasso, J. Dusza, a M. Reece, „Processing and Properties of High-Entropy Ultra-High Temperature Carbides", *Sci. Rep.*, roč. 8, č. 1, s. 1–12, pro. 2018.
- [21] S. A. Ghaffari, M. A. Faghihi-Sani, F. Golestani-Fard, a M. Nojabayy, „Diffusion and solid solution formation between the binary carbides of TaC, HfC and ZrC", *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, roč. 41, s. 180–184, lis. 2013.
- [22] O. Cedillos-Barraza *et al.*, „Investigating the highest melting temperature materials: A laser melting study of the TaC-HfC system", *Sci. Rep.*, roč. 6, 2016.
- [23] S. A. Ghaffari, M. A. Faghihi-Sani, F. Golestani-Fard, a H. Mandal, „Spark plasma sintering of TaC-HfC UHTC via disilicides sintering aids", *J. Eur. Ceram. Soc.*, roč. 33, č. 8, s. 1479–1484, srp. 2013.
- [24] „The Electrochemical Society Interface FEATURED ARTICLES UHTCs: Ultra-High Temperature Ceramic Materials for Extreme Environment Applications".
- [25] „Characterization of multi-principal-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C coatings for biomedical applications | Elsevier Enhanced Reader". [Online]. Dostupné z: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S1751616112000719?token=4E08E34EE133975075A1F9C8E17705A1562239DEBA187160B9A5DA5FE26AE025C64CCD40DE5736F0E7032C3BDAA8868A>. [Viděno: 30-bře-2021].
- [26] J. Zhou, J. Zhang, F. Zhang, B. Niu, L. Lei, a W. Wang, „High-entropy carbide: A novel class of multicomponent ceramics", *Ceram. Int.*, roč. 44, č. 17, s. 22014–22018, pro. 2018.
- [27] E. Chicardi, C. García-Garrido, J. Hernández-Saz, a F. J. Gotor, „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.*, roč. 46, č. 13, s. 21421–21430, zář. 2020.
- [28] X.-F. Wei *et al.*, „High-entropy carbide ceramics with refined microstructure and enhanced thermal conductivity by the addition of graphite", *J. Eur. Ceram. Soc.*, bře. 2021.
- [29] L. Feng, W. G. Fahrenholtz, a G. E. Hilmas, „Low-temperature sintering of single-phase, high-entropy carbide ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, roč. 102, č. 12, s. 7217–7224, pro. 2019.
- [30] B. Matović *et al.*, „Synthesis and characterization of hafnium carbide fine powders", *Ceram. Int.*, roč. 39, č. 1, s. 719–723, led. 2013.

- [31] D. Salvato *et al.*, „Innovative preparation route for uranium carbide using citric acid as a carbon source”, 2016.
- [32] D. Bayot, B. Tinant, a M. Devillers, „Water-soluble niobium peroxo complexes as precursors for the preparation of Nb-based oxide catalysts”, in *Catalysis Today*, 2003, roč. 78, č. 1-4 SPEC., s. 439–447.
- [33] M. Nižňanský, „Preparation and characterisation of selected d and p elements carbides”, Charles University Faculty of science, Prague, 2020.
- [34] V. Petrykin *et al.*, „Synthesis and structure of new water-soluble and stable tantalum compound: Ammonium tetralactatodiperoxo- μ -oxo-ditantalate(V)”, *Inorg. Chem.*, roč. 45, č. 23, s. 9251–9256, lis. 2006.
- [35] A. D. Li, J. Z. Kong, H. F. Zhai, J. B. Cheng, H. Li, a D. Wu, „Synthesis, characterization, and applications of water-soluble tantalum carboxylate precursors via a flux method”, *J. Am. Ceram. Soc.*, roč. 92, č. 9, s. 1959–1965, zř. 2009.