

MẪU BÌA LUẬN VĂN CÓ IN CHỮ NHỮ VÀNG (Khổ 210 x 297 mm)

**BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO**

**VIỆN HÀN LÂM
KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VN**

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Nguyễn Ngọc Linh

TÊN ĐỀ TÀI LUẬN VĂN
NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU CACBIT ENTROPY CAO
HỆ (HfZrTaNbTi)_C BẰNG PHƯƠNG PHÁP THIÊU KẾT DÒNG
XUNG PLASMA

LUẬN VĂN THẠC SĨ
Chuyên ngành: Vật lý chất rắn

TÁC GIẢ: NGUYỄN NGỌC LINH

VẬT LÝ CHẤT RẮN

2022

Hà Nội - 2022

**BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO**

**VIỆN HÀN LÂM
KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VN**

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Nguyễn Ngọc Linh

**TÊN ĐỀ TÀI LUẬN VĂN
NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU CACBIT ENTROPY CAO HỆ
(HfZrTaNbTi)C BẰNG PHƯƠNG PHÁP THIÊU KẾT DÒNG XUNG
PLASMA**

Chuyên ngành : Vật lý chất rắn
Mã số: 8440104

**LUẬN VĂN THẠC SĨ NGÀNH
VẬT LÝ**

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC :
TS. Lương Văn Đương

Hà Nội - 2022

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đề tài nghiên cứu trong luận văn này là công trình nghiên cứu của tôi dựa trên những tài liệu, số liệu do chính tôi tự tìm hiểu và nghiên cứu. Chính vì vậy, các kết quả nghiên cứu đảm bảo trung thực và khách quan nhất. Đồng thời, kết quả này chưa từng xuất hiện trong bất cứ một nghiên cứu nào. Các số liệu, kết quả nêu trong luận văn là trung thực nếu sai tôi hoàn toàn chịu trách nhiệm.

Tác giả luận văn

Nguyễn Ngọc Linh

LỜI CẢM ƠN

Lời đầu tiên, tôi xin bày tỏ lòng biết ơn đến TS. Lương Văn Đương đã dành cho tôi những định hướng khoa học hiệu quả, sự động viên và giúp đỡ tận tình trong suốt quá trình thực hiện luận văn này.

Tôi xin trân trọng cảm ơn sự giúp đỡ và tạo điều kiện thuận lợi của cơ sở đào tạo là Học viện Khoa học và Công nghệ cùng Viện Khoa học vật liệu - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, cơ quan mà tôi công tác trong quá trình thực hiện luận văn.

Luận văn này được thực hiện với sự hỗ trợ kinh phí của Nhiệm vụ hợp tác quốc tế giữa Viện Khoa học vật liệu (IMS) với Viện Khoa học Công nghệ tiên tiến Hàn Quốc (KAIST), Mã số QTKR01.02/19-20. Công việc thực nghiệm được thực hiện tại Phòng vật liệu kim loại tiên tiến, Viện Khoa học vật liệu.

Tôi xin gửi lời cảm ơn đến TS. Trần Bảo Trung, TS. Hyoseop Kim, các đồng nghiệp tại Viện Khoa học vật liệu và Viện Công nghệ công nghiệp Hàn Quốc (KITECH) đã giúp đỡ tôi trong quá trình thực hiện luận văn cao học.

Sau cùng, tôi muốn gửi tới tất cả những người thân trong gia đình và bạn bè lời cảm ơn chân thành nhất. Chính sự tin yêu mong đợi của gia đình và bạn bè đã tạo động lực cho tôi thực hiện thành công luận văn này.

Tác giả luận văn

Nguyễn Ngọc Linh

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT

Chữ viết tắt/ ký hiệu	Tiếng Anh	Tiếng Việt
BPR	Ball Powder ratio	Tỉ lệ bi bột
CNC	Computer Numerical Control	Điều khiển bằng máy tính
DFT	Density functional theory	Lý thuyết hàm mật độ
EDS	Energy dispersive X-ray spectroscopy	Quang phổ tia X phân tán năng lượng
FCC	Face center cubic	Lập phương tâm mặt
FE-SEM	Field Emission Scanning Electron Microscope	Kính hiển vi điện tử quét trường phát xạ
HEA	High entropy alloy	Hợp kim entropy cao
HEBM	High energy ball milling	Nghiền bi năng lượng cao
HEB	High entropy Boride	Borit entropy cao
HEC	High entropy carbide	Cacbit entropy cao
HEF	High entropy florite	Florit entropy cao
HEH	High entropy hidride	Hidrit entropy cao
HEN	High entropy nitride	Nitrit entropy cao
HEO	High entropy oxide	Oxit entropy cao
HES	High entropy sulfite	Sulfit entropy cao
HESi	High entropy silicite	Silic entropy cao
HEP	High entropy photphoride	Phốt phát entropy cao
HIP	Hot Isostatic Pressing	Ép nóng đẳng tĩnh
HP	Hot Pressing	Ép nóng
RCS	Rate-controlled sintering	Thiêu kết kiểm soát tốc độ
SEM	Scanning Electron Microscope	Kính hiển vi điện tử quét
SPS	Spark plasma sintering	Thiêu kết dòng xung plasma
TSS	Two steps sintering	Thiêu kết hai bước
XRD	X-ray Diffraction	Nhiễu xạ tia X

DANH MỤC CÁC BẢNG BIỂU

Bảng 1.1	Tính chất cơ và nhiệt của cacbit entropy cao.....	13
Bảng 1.2	Tính chất oxy hóa của cacbit entropy cao (ΔW và A lần lượt là sự thay đổi khối lượng và diện tích bề mặt).....	16
Bảng 1.3	Một số nghiên cứu về vật liệu HEC trong 5 năm trở lại đây.....	25
Bảng 1.4	Tính chất và ứng dụng của các loại hợp kim cứng WC.....	28
Bảng 2.1	Các thông số bột nguyên liệu đầu vào.....	30
Bảng 2.2	Thành phần hóa học hỗn hợp bột.....	30
Bảng 2.3	Thông số chế tạo hỗn hợp bột bằng phương pháp nghiền năng lượng cao.....	32
Bảng 3.1	Điều kiện kết khối bằng phương pháp SPS của các mẫu chế tạo từ hỗn hợp bột (Hf-Ta-Ti-Zr-Nb)C sau nghiền trộn 60 phút.....	42
Bảng 3.2	Một số nghiên cứu về cơ tính vật liệu cacbit entropy cao (HfZrTiTaNb)C.....	55

DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ VÀ ĐỒ THỊ

Hình 1.1	Lịch sử phát triển của vật liệu kỹ thuật.....	7
Hình 1.2	Số lượng xuất bản mỗi năm về gốm chính có hàm lượng entropy cao.....	7
Hình 1.3	Mối quan hệ giữa entropy của hỗn hợp và số lượng các nguyên tố.....	9
Hình 1.4	Thuật ngữ về gốm phức hợp thành phần hoặc gốm đa cation.....	10
Hình 1.5	Các dạng cấu trúc tinh thể của vật liệu gốm entropy cao.....	10
Hình 1.6	Cấu trúc tinh thể muối NaCl của (HfTaZrTiNb)C.....	11
Hình 1.7	Ô cơ sở của cấu trúc tinh thể muối NaCl dạng FCC.....	11
Hình 1.8	Minh họa cấu trúc mạng tinh thể Fluorite.....	12
Hình 1.9	Minh họa cấu trúc mạng tinh thể Perovskite.....	12
Hình 1.10	Minh họa cấu trúc tinh thể dạng Pyrochlore.....	12
Hình 1.11	Mô tả cấu trúc tinh thể Spinel.....	13
Hình 1.12	Sự chênh lệch nhiệt độ thiêu kết của phương pháp ép nóng (a) và phương pháp SPS (b).....	22
Hình 1.13	Sơ đồ hệ thống thí nghiệm thiêu kết dòng xung plasma (SPS).....	22
Hình 1.14	Dòng điện xung đi qua các hạt bột.....	23
Hình 1.15	Đồ thị minh họa cho các quá trình thiêu kết TSS-C và TSS-CW...	26
Hình 1.16	Ảnh SEM mẫu (HfZrTaNbTi)C được thiêu kết SPS một bước (a) và thiêu kết SPS hai bước (b,c,d).....	27
Hình 1.17	Mũi phay hợp kim cứng.....	28
Hình 2.1	Sơ đồ chế tạo mẫu khối HEC (HfTaTiZrNb)C.....	31
Hình 2.2	(a) Ảnh thiết bị nghiền bi năng lượng cao, (b) bi và tang nghiền hợp kim cứng.....	31
Hình 2.3	Các khuôn graphite mật độ cao.....	32
Hình 2.4	Giản đồ thiêu kết hỗn hợp bột HEC bằng phương pháp SPS.....	33
Hình 2.5	a) Hệ thiêu kết dòng xung Plasma; b) Bên trong buồng lò SPS....	34
Hình 2.6	Thiết bị nhiễu xạ tia X PANalytical.....	35
Hình 2.7	Kính hiển vi điện tử quét HITACHI S-4800.....	35
Hình 2.8	Mô hình vết nứt tại các góc vết đâm độ cứng.....	37
Hình 3.1	Ảnh nhiễu xạ tia X các mẫu bột hỗn hợp (Hf-Ta-Ti-Zr-Nb)C sau nghiền trộn (a) 0 phút, (b) 15 phút, (c) 60 phút.....	38
Hình 3.2	Ảnh FE-SEM và kết quả EDS của hỗn hợp bột (Hf-Ta-Ti-Zr-Nb)C sau nghiền (a,d) 0 phút, (b,e) 15 phút và (c,e) 60 phút.....	39
Hình 3.3	Hỗn hợp bột được nghiền > 60 phút sẽ dễ gây ra phản ứng cháy	41

	khí thao tác.....	
Hình 3.4	Ảnh mẫu khối HEC (Hf-Ta-Ti-Zr-Nb)C được thiêu kết SPS tại các nhiệt độ khác nhau: (a) 1600 °C, (b) 1700 °C và (c) 1800 °C..	42
Hình 3.5	Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu khối HEC (Hf-Ta-Ti-Zr-Nb)C kết khối bằng phương pháp SPS ở các nhiệt độ (a) 1600 °C, (b) 1700 °C và (c) 1800 °C.....	44
Hình 3.6	Ảnh SEM bề mặt của các mẫu HEC (HfTiTaZrNb)C được kết khối ở nhiệt độ (a) 1600 °C, (b) 1700 °C và (c) 1800 °C.....	44
Hình 3.7	Biểu đồ phân bố kích thước hạt của các mẫu (HfTiTaZrNb)C được kết khối ở nhiệt độ (a) 1600 °C, (b) 1700 °C và (c) 1800 °C.	45
Hình 3.8	Ảnh FE-SEM mặt cắt và kết quả phổ EDS các mẫu khối HEC (Hf-Ta-Ti-Zr-Nb)C được kết khối ở các nhiệt độ (a) 1600 °C, (b) 1700 °C và (c) 1800 °C.....	46
Hình 3.9	Khối lượng riêng và tỉ trọng tương đối của các mẫu khối (Hf-Ta-Ti-Zr-Nb)C tại các nhiệt độ thiêu kết SPS 1600 °C, 1700 °C và 1800 °C.....	47
Hình 3.10	Kết quả độ cứng Vickers của các mẫu khối HEC (Hf-Ta-Ti-Zr-Nb)C được kết khối ở các nhiệt độ 1600 °C, 1700 °C và 1800 °C	48
Hình 3.11	Độ dai phá hủy (K_{IC}) của các mẫu khối HEC (Hf-Ta-Ti-Zr-Nb)C được kết khối ở các nhiệt độ (A) 1600 °C, (B) 1700 °C và (C) 1800 °C.....	49
Hình 3.12	Giản đồ thiêu kết hai bước kết khối vật liệu HEC (HfZrTiTaNb)C.....	50
Hình 3.13	XRD của mẫu HEC (HfZrTiTaNb)C (a) chế tạo bằng quy trình thiêu kết hai bước; (b) chế tạo bằng quy trình thiêu kết một bước ở 1800 °C trong 10 phút.....	51
Hình 3.14	Ảnh SEM của các mẫu HEC (HfZrTiTaNb)C (a) chế tạo bằng quy trình thiêu kết hai bước; (b) chế tạo bằng quy trình thiêu kết một bước ở 1800 °C trong 10 phút.....	51
Hình 3.15	Biểu đồ phân bố kích thước hạt của các mẫu (HfTiTaZrNb)C được kết khối bằng phương pháp (a) một bước và (b) hai bước...	52
Hình 3.16	Khối lượng riêng và tỉ trọng tương đối của mẫu (HfZrTiTaNb)C thiêu kết SPS 1 bước và thiêu kết SPS hai bước.....	52
Hình 3.17	So sánh độ cứng Vicker của mẫu HEC (HfZrTiTaNb)C chế tạo và của các nghiên cứu khác về hệ HEC (Hf-Zr-Ti-Ta-Nb)C.....	53
Hình 3.18	So sánh độ dai phá hủy K_{IC} giữa các mẫu HEC (HfZrTiTaNb)C chế tạo với các loại gốm cacbit thành phần.....	54

MỤC LỤC

	Trang
LỜI CAM ĐOAN	i
LỜI CẢM ƠN	ii
DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT	iii
DANH MỤC CÁC BẢNG BIỂU	iv
DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ VÀ ĐỒ THỊ	v
MỞ ĐẦU	3
Chương 1. TỔNG QUAN VỀ VẬT LIỆU CACBIT ENTROPY CAO...	6
1.1. Khái niệm về vật liệu Cacbit entropy cao (HEC).....	6
1.1.1. Lịch sử phát triển của vật liệu gốm entropy cao.....	6
1.1.2. Cơ sở lý thuyết vật liệu entropy cao.....	8
1.2. Cấu trúc và tính chất của vật liệu cacbit entropy cao.....	10
1.2.1. Cấu trúc mạng tinh thể.....	10
1.2.2. Tính chất của vật liệu cacbit entropy cao.....	13
a) Tính chất cơ học và nhiệt học.....	13
b) Tính chất chống oxi hóa.....	15
c) Tính tương thích sinh học.....	17
d) Tính hấp thụ sóng điện từ.....	17
1.3. Các phương pháp chế tạo vật liệu gốm entropy cao.....	17
1.3.1. Phương pháp tổng hợp thể khí.....	17
1.3.2. Phương pháp tổng hợp thể lỏng.....	18
1.3.3. Phương pháp tổng hợp thể rắn.....	19
a) Nghiền bi năng lượng cao.....	19
b) Các phương pháp thiêu kết.....	19
1.4. Tình hình nghiên cứu trong nước.....	27
1.5. Một số ứng dụng của hệ cacbit entropy cao.....	27
1.5.1. Vật liệu chế tạo dụng cụ cắt.....	28
1.5.2. Vật liệu làm khuôn.....	28
1.5.3. Dụng cụ đo lường và các bộ phận chống mài mòn.....	29
Chương 2. THỰC NGHIỆM	30
2.1. Phương pháp chế tạo vật liệu cacbit entropy cao.....	30
2.1.1. Lựa chọn thành phần hỗn hợp bột.....	30
2.1.2. Chế tạo mẫu khối cacbit entropy cao.....	30
a) Phương pháp chuẩn bị hỗn hợp bột (HfTaTiZrNb)C.....	31
b) Kết khối hỗn hợp bằng phương pháp thiêu kết dòng xung	32

plasma.....	
2.2. Thiết bị chế tạo mẫu và phương pháp đánh giá tính chất đặc trưng.....	33
2.2.1. Thiết bị chế tạo mẫu.....	33
2.2.2. Phương pháp nghiên cứu tính chất đặc trưng mẫu HEC.....	34
a) Phương pháp nghiên cứu cấu trúc.....	34
b) Khối lượng riêng mẫu HEC.....	36
c) Cơ tính của mẫu HEC.....	36
Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....	39
3.1. Ảnh hưởng của thời gian nghiền đến cấu trúc hỗn hợp bột cacbit entropy cao.....	38
3.2. Kết khối hỗn hợp bột cacbit entropy cao bằng phương pháp SPS một bước.....	41
3.3. Kết khối hỗn hợp bột cacbit entropy cao bằng phương pháp SPS hai bước.....	50
KẾT LUẬN.....	57
DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH CỦA TÁC GIẢ.....	58
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	59

MỞ ĐẦU

1. Lý do lựa chọn đề tài

Ngày nay, các máy gia công điều khiển bằng kỹ thuật số (máy CNC) đang dần thay thế máy gia công truyền thống trong ngành gia công cơ khí. Khác với các thế hệ máy gia công truyền thống, máy gia công CNC có đặc tính là tốc độ gia công lớn, độ chính xác cao, khả năng chuyên môn hóa và tự động hóa cao. Vì thế, dụng cụ cắt gọt dùng cho máy CNC phải làm việc trong điều kiện rất khắc nghiệt: nhiệt độ cao do ma sát, lực cắt lớn, trọng tải va đập và tốc độ mài mòn lớn. Trong những điều kiện như vậy, dụng cụ cắt trên máy CNC phải có những đặc tính hơn hẳn các loại dụng cụ cắt truyền thống. Trong đó, những đặc tính cơ bản của dụng cụ cắt gọt dùng cho máy gia công CNC là: có độ mài mòn thấp nhất, khả năng chịu nhiệt độ cao, chịu lực va đập mạnh và giá thành chấp nhận được. Dựa trên các đặc tính này, vật liệu cacbit entropy cao (HEC) với các cơ lý tính đã được chứng minh vượt trội so với các vật liệu cacbit và hợp kim cứng truyền thống. Do đó, việc nghiên cứu chế tạo vật liệu HEC đang là hướng nghiên cứu thu hút được sự quan tâm rất lớn từ các nhà khoa học ở khắp nơi trên thế giới. Thêm vào đó, đây cũng là hướng nghiên cứu mới tại Việt Nam và rất hạn chế về mặt thực nghiệm cũng như kết quả công bố. Điều này là do quá trình chế tạo vật liệu HEC thường đòi hỏi việc kết khối tại nhiệt độ rất cao (1700-2300 °C), rất ít các thiết bị tại Việt Nam có thể đáp ứng được. Ngoài ra, việc nghiên cứu chế tạo và sử dụng các sản phẩm dụng cụ cắt trong nước còn hạn chế và chưa được chú trọng. Thị phần các sản phẩm dụng cụ cắt trong nước là vô cùng nhỏ so với các sản phẩm tương tự nhập khẩu từ nước ngoài. Do đó, mục tiêu nghiên cứu của luận văn đưa ra là **“Nghiên cứu chế tạo vật liệu cacbit entropy cao hệ (HfZrTaNbTi)C bằng phương pháp thiêu kết dòng xung plasma”** nhằm định hướng ứng dụng làm dụng cụ cắt gọt cho ngành gia công cơ khí. Đây là một trong những vật liệu có rất nhiều tiềm năng ứng dụng trong thực tế bởi chúng có độ cứng và độ bền nhiệt cao, khả năng chống mài mòn và ăn mòn tốt. Hơn nữa, kết quả của đề tài có thể mở ra hướng chế tạo các hệ vật liệu HEC thay thế cho hợp kim cứng trong ngành gia công cơ khí chính xác.

2. Đối tượng nghiên cứu của luận văn

Vật liệu cacbit entropy cao (HfZrTaNbTi)C

3. Mục tiêu nghiên cứu của luận văn

Nghiên cứu chế tạo vật liệu cacbit entropy cao (HfZrTaNbTi)C bằng phương pháp thiêu kết dòng xung plasma (SPS) có cấu trúc đơn pha, cùng với độ cứng và mật độ xít chặt cao.

- + Chế tạo hỗn hợp bột mịn và phân tán đồng đều thông qua phương pháp nghiền hành tinh năng lượng cao.
- + Nghiên cứu quá trình kết khối của mẫu cacbit entropy cao (HfZrTiTaNb)C bằng phương pháp SPS một bước và so sánh với phương pháp SPS hai bước.

4. Phương pháp nghiên cứu của luận văn

4.1. Phương pháp chế tạo mẫu HEC

Trong nghiên cứu này, hỗn hợp bột HEC được chuẩn bị bằng phương pháp nghiền bi năng lượng cao từ các bột cacbit kim loại ban đầu gồm: HfC, ZrC, TaC, NbC và TiC.

Quá trình kết khối vật liệu HEC từ hỗn hợp bột HEC được tiến hành bằng phương pháp thiêu kết dòng xung plasma (SPS).

4.2. Phương pháp nghiên cứu tính chất vật liệu

- Cấu trúc tinh thể của tất cả các mẫu được kiểm tra bằng máy đo nhiễu xạ tia X PANalytical.

- Kỹ thuật hiển vi điện tử quét trường phát xạ (FESEM, S4800 - Hitachi) được sử dụng để phân tích thành phần hóa học và hình thái bề mặt của mẫu HEC.

- Để xác định cơ tính của mẫu HEC, phép đo độ cứng Vickers được thực hiện trên các máy đo độ cứng Vicker AVK-Co/Mitutoyo dưới tác dụng của tải trọng 30 kGf (HV10) với thời gian duy trì lực 10 giây. Thực hiện 5 phép đo trên bề mặt mẫu và lấy giá trị trung bình.

- Khối lượng riêng của các mẫu HEC được xác định bằng phương pháp Archimedes sử dụng nước cất làm môi trường đo. Để tính toán tỉ trọng tương đối của các mẫu HEC, khối lượng riêng theo lý thuyết được xác định là 9,3 g/cm³.

5. Ý nghĩa khoa học của luận văn

Đây là hướng nghiên cứu mới, có tiềm năng ứng dụng cao trong thực tế. Sự thành công của đề tài sẽ là tiền đề để thay thế các các loại hợp cứng (WC) bằng các loại vật liệu HEC ứng dụng trong ngành gia công cơ khí chính xác.

6. Bố cục của luận văn

Nội dung chính của luận văn được trình bày trong 3 chương.

Chương 1: Tổng quan về vật liệu cacbit entropy cao

Giới thiệu về vật liệu cacbit entropy cao, lịch sử, cấu trúc, tính chất, các phương pháp chế tạo, tình hình nghiên cứu của vật liệu trong nước và một số ứng dụng của vật liệu HEC.

Chương 2: Thực nghiệm

Trình bày các phương pháp thực nghiệm chế tạo mẫu và các phương pháp xác định tính chất đặc trưng của vật liệu.

Chương 3: Kết quả và thảo luận

Trình bày các kết quả nghiên cứu đã thu được, nghiên cứu về ảnh hưởng của chế độ thiêu kết SPS đến cấu trúc và cơ tính của vật liệu HEC.

7. Kết quả chính của luận văn

- Nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian nghiền đến thành phần và cấu trúc hỗn hợp bột cacbit entropy cao (HfTiTaZrNb)C.

- Nghiên cứu kết khối hỗn hợp bột HEC bằng phương pháp SPS một bước thông qua khảo sát thay đổi nhiệt độ thiêu kết.

- Nghiên cứu kết khối hỗn hợp bột HEC bằng phương pháp SPS hai bước và so sánh các tính chất với phương pháp SPS một bước.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN VỀ VẬT LIỆU CACBIT ENTROPY CAO

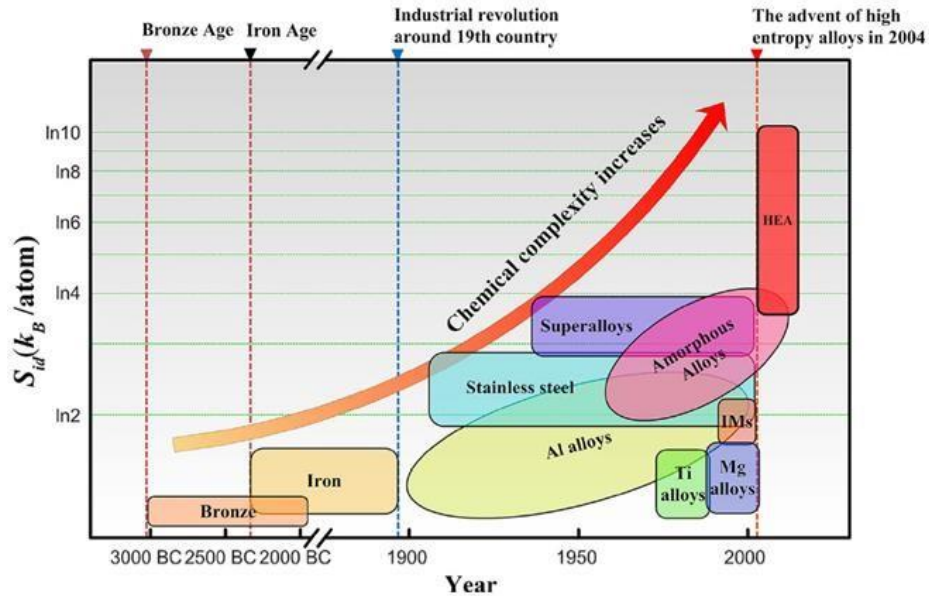
1.1. Khái niệm về vật liệu cacbit entropy cao (HEC)

Thuật ngữ Entropy là một tham số nhiệt động học đại diện cho mức độ bất trật tự hoặc nhiễu loạn của một vật liệu. Entropy bị ảnh hưởng bởi các tham số như momen từ, dao động nguyên tử và sự sắp xếp nguyên tử. Trước đây, các nghiên cứu về hợp kim và kim loại thường tập trung vào tham số entanpy vì những thay đổi đáng kể của nó. Tuy nhiên, trong những năm gần đây, tham số entropy được các nhà khoa học chú ý đến kể từ khi khái niệm về hệ hợp kim đa thành phần (MPEA) hay hệ hợp kim entropy cao (HEA) được ra đời vào năm 2004 bởi Yeh [1] và Cantor [2]. Đây là hợp kim với cấu hình entropy cao được hình thành từ ít nhất năm nguyên tố chính chiếm hàm lượng từ 5-35 % theo khối lượng nguyên tử và có kích thước nguyên tử bằng nhau hoặc xấp xỉ nhau [3]. Tương tự như vật liệu HEA, vật liệu gồm entropy cao được định nghĩa là dung dịch rắn của năm hoặc nhiều hơn các phân tử ion kim loại mang điện tích dương (cation) hoặc ion âm (anion) có entropy cấu hình cao. Hiện nay, gồm entropy cao bao gồm các loại như: oxit entropy cao (HEO), nitrit entropy cao (HEN), cacbit entropy cao (HEC), borit entropy cao (HEB), hydrit entropy cao (HEH), silicit entropy cao (HESi), sulfit entropy cao (HES) , florit entropy cao (HEF) phốt phát entropy cao (HEP), oxy-nitrit entropy cao (HEON), cacbo-nitrit entropy cao (HECN) và boro-carbo-nitrit entropy cao (HEBCN).

1.1.1. Lịch sử phát triển của vật liệu gồm entropy cao

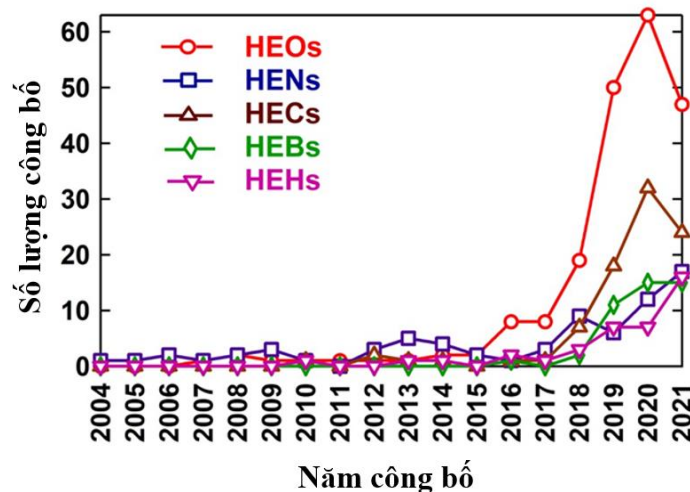
Quá trình phát triển loài người gắn liền với sự phát triển của các loại vật liệu khác nhau từ thời kỳ đồ đá đến thời kỳ đồ đồng, đồ sắt, gang, thép, hợp kim nhôm cho đến siêu hợp kim, hợp kim vô định hình và hiện nay là sự xuất hiện của vật liệu hợp kim entropy cao. Cùng với sự phát triển về số lượng chủng loại, các vật liệu kỹ thuật được sử dụng cũng dần trở nên đa dạng về thành phần và số lượng nguyên tố (Hình 1.1). Nhà khoa học người Đức, Karl Franz Achard là một trong những người đi tiên phong trong việc chế tạo hợp kim nhiều thành phần với 7 nguyên tố chính năm 1788 và được Smith đánh giá cao trong nhiều thập kỷ sau đó [4]. Ngoài ra, theo hướng nghiên cứu khác của Greer đã đưa ra giả thuyết rằng khi tăng số lượng nguyên tố trong hợp kim sẽ dẫn đến tăng entropy hỗn loạn và hình thành nên cấu trúc vô định hình [5]. Giả thuyết này đã được Cantor và cộng sự nghiên cứu sau đó, khi chế tạo một hỗn hợp của 20 nguyên tố (Mn, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, W, Mo, Nb, Al, Cd, Sn, Bi, Pb, Zn, Ge, Si, Sb và Mg) và 16 nguyên tố (Mn, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, W, Mo, Nb, Al, Cd, Sn, Pb, Zn và Mg) có % nguyên tử bằng nhau bằng phương pháp nấu chảy cảm ứng. Kết quả thu được đã chỉ ra rằng vật liệu chế tạo là vật liệu

đa tinh thể, không phải cấu trúc vô định hình như trong giả thuyết của Greer, mặc dù số lượng nguyên tử cao [6]. Bên cạnh đó, có một số nghiên cứu cơ bản khác trong lĩnh vực vật liệu có entropy cao từ năm 1970 đến năm 2003, nhưng khái niệm về HEA lần đầu tiên được giới thiệu vào năm 2004 [1,2].



Hình 1.1. Lịch sử phát triển của vật liệu kỹ thuật [7].

Có thể thấy, số lượng các nguyên tử trong vật liệu gồm thường nhiều hơn trong hợp kim do sự hiện diện của các loại gồm đa thành phần như đất sét trong tự nhiên. Trong thế kỷ trước, đã có nhiều nghiên cứu chế tạo gồm hai nguyên hoặc gồm ba nguyên ít phức tạp hơn từ những vật liệu gồm tự nhiên và sử dụng chúng cho các ứng dụng khác nhau. Sự ra đời của gồm entropy cao vào năm 2004-2005 là sự mở rộng khái niệm HEA kim loại cho vật liệu gồm entropy cao bao gồm cả nguyên tử kim loại và phi kim loại [8]. Hình 1.2 cho thấy số lượng công trình công bố từ năm 2004 đến năm 2021 của các loại vật liệu gồm entropy cao gồm: HEO, HEN, HEC, HEB và HEH.



Hình 1.2. Số lượng xuất bản mỗi năm về gồm chính có hàm lượng entropy cao [9].

Trong giai đoạn đầu, số lượng công bố về các loại vật liệu gốm entropy cao là không đáng kể, tuy nhiên, từ năm 2015 bắt đầu có sự tăng nhanh về số lượng công bố của vật liệu HEO và các vật liệu gốm khác như HEC, HEB, HEN... từ năm 2017. Đến tháng 8 năm 2021 đã có tổng số 477 công bố về vật liệu gốm entropy cao.

Đối với vật liệu cacbit entropy cao (HEC) được giới thiệu đầu tiên vào năm 2010 bởi Braic và các cộng sự [10]. Tác giả đã chế tạo màng phủ (TiAlCrNbY)C bằng phương pháp phún xạ magnetron. Chang và cộng sự [11] đã nghiên cứu kết hợp vật liệu HEC với vật liệu HEN để tạo thành vật liệu HECN (AlCrTaTiZr)_{Nx}Cy vào năm 2011. Số lượng các công trình công bố về vật liệu HEC đạt mức cao nhất vào năm 2019 và năm 2020, đứng thứ 2 về số lượng so với các công bố về vật liệu gốm entropy cao khác (sau các công bố về HEO).

1.1.2. Cơ sở lý thuyết vật liệu entropy cao

Vật liệu entropy cao là vật liệu được đặc trưng bởi tính ổn định của hợp chất ở dạng dung dịch rắn. Tính ổn định liên quan đến sự thay đổi năng lượng tự do Gibbs (ΔG_{mix}) [3].

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}} \quad (1)$$

Trong đó, ΔH_{mix} là entanpy của hỗn hợp, T là nhiệt độ tuyệt đối và ΔS_{mix} là entropy của hỗn hợp. Khi entropy của hỗn hợp tăng, năng lượng tự do Gibbs giảm và dung dịch rắn trở nên ổn định hơn. Entropy bị ảnh hưởng bởi nhiệt độ, số lượng nguyên tố và thành phần nguyên tử của mỗi nguyên tố có trong hỗn hợp. Mối quan hệ giữa thành phần nguyên tử của các nguyên tố và entropy của hợp chất được biểu diễn bằng phương trình sau.

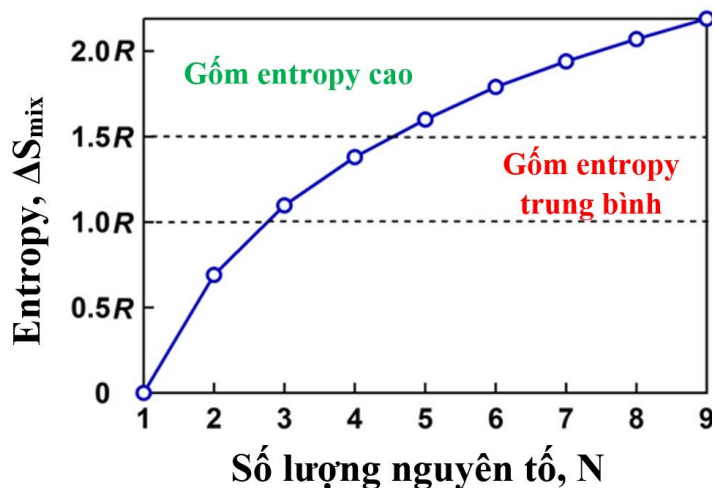
$$\Delta S_{\text{mix}} = -R \sum_{i=1}^N x_i \ln x_i \quad (2)$$

Trong đó, R là hằng số khí, x_i là thành phần nguyên tử của nguyên tố thứ i và N là tổng số nguyên tố. Dựa trên phương trình này, entropy của hỗn hợp với số nguyên tố xác định đạt giá trị lớn nhất khi số lượng nguyên tố lớn và có thành phần nguyên tử bằng nhau. Điều đó giải thích tại sao phần lớn các nghiên cứu về vật liệu HEA có sự đồng đều về thành phần nguyên tử trong hỗn hợp. Đối với các hỗn hợp có thành phần nguyên tử bằng nhau, entropy của hỗn hợp có thể được tính toán đơn giản bằng phương trình (3).

$$\Delta S_{\text{mix}} = R \ln N \quad (3)$$

Hình 1.3 biểu diễn mối quan hệ giữa entropy của hỗn hợp với số lượng nguyên tố trong một hỗn hợp có thành phần nguyên tử bằng nhau, được tính toán theo

phương trình (3). Sự ổn định entropy này không chỉ tạo ra độ ổn định pha cao mà còn đạt được nhiều tính chất ưu việt do có sự đóng góp của các nguyên tố thông qua một số hiện tượng như hiệu ứng cocktail (mỗi nguyên tố cung cấp một đặc tính riêng cho hệ vật liệu), sự phân bố điện tử hóa trị, hiệu ứng biến dạng mạng tinh thể (do sự khác biệt về đường kính nguyên tử của các nguyên tố) và hiệu ứng khuếch tán chậm [3].



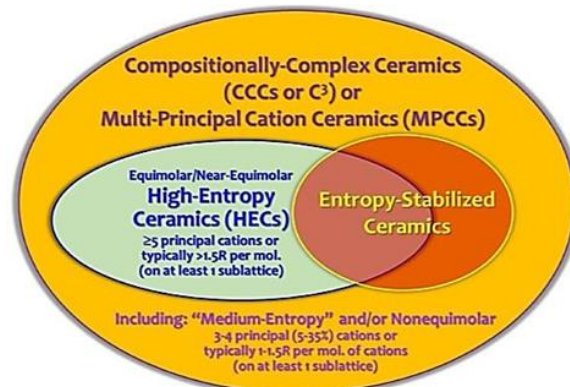
Hình 1.3. Mối quan hệ giữa entropy của hỗn hợp và số lượng các nguyên tố [9].

Đối với vật liệu entropy cao, đã có một số định nghĩa khác nhau như: (i) sự có mặt của ít nhất năm nguyên tố với hàm lượng 5-35 % theo khối lượng nguyên tử, (ii) entropy hỗn hợp cao hơn 1,5R [12], và (iii) entropy hỗn hợp cao hơn 1,61R. Điều này đã gợi ý rằng khi $\Delta S_{mix} \geq 1,5R$, giá trị $T\Delta S_{mix}$ trong phương trình (1) có thể vượt qua ΔH_{mix} (giá trị entanpy) làm cho năng lượng tự do Gibbs âm để tạo ra một pha duy nhất và khái niệm này hoàn toàn đúng ở nhiệt độ cao. Tuy nhiên, nhiều hợp kim đa thành phần có $\Delta S_{mix} \geq 1,5R$ là không ổn định hoặc xuất hiện cấu trúc nhiều pha ở nhiệt độ phòng do hiệu ứng entanpy [13].

Trong thuật ngữ về gốm entropy cao, có một số vấn đề cần được xem xét: thứ nhất, gốm entropy cao về cơ bản sẽ có cấu trúc đơn pha. Tuy nhiên, các nghiên cứu gần đây đã cho thấy vật liệu gốm entropy cao dạng hai pha có thể đưa vào nhóm vật liệu này. Thứ 2, thuật ngữ “entropy cao” khá nghịch lý đối với vật liệu gốm vì phần lớn các vật liệu này đều có cấu trúc trật tự (chúng vẫn có entropy cao hơn so với gốm thông thường). Thứ 3, trong hầu hết các nghiên cứu về hệ đa thành phần, thuật ngữ entropy cao được sử dụng để nhận biết số lượng lớn các nguyên tố chính được sử dụng. Thứ tư, sự ổn định entropy có thể xảy ra không chỉ trong gốm entropy cao ($\Delta S_{mix} \geq 1,5R$), mà còn xảy ra trong gốm entropy trung bình (thành phần của 3 hoặc 4 cation với $R \leq \Delta S_{mix} < 1,5R$) và trong một vài vật liệu gốm đa thành phần khác.

Để giải quyết các mâu thuẫn về mặt thuật ngữ này, Wright và cộng sự [14] đã đề xuất sử dụng khái niệm gốm phức hợp thành phần (compositionally complex

ceramic) hoặc gốm đa cation (multi-principal cation ceramic) có thể bao hàm tất cả các loại gốm này. Ngoài ra, tác giả cũng gợi ý rằng gốm phức hợp thành phần bao gồm gốm entropy cao với thành phần nguyên tử bằng nhau hoặc xấp xỉ nhau, gốm ổn định entropy, gốm entropy trung bình và gốm có thành phần nguyên tử không bằng nhau (Hình 1.4). Với gốm ổn định entropy, độ ổn định sẽ được cải thiện bằng cách tăng cường entropy thông qua việc tăng số lượng các nguyên tố chính có trong thành phần [15].

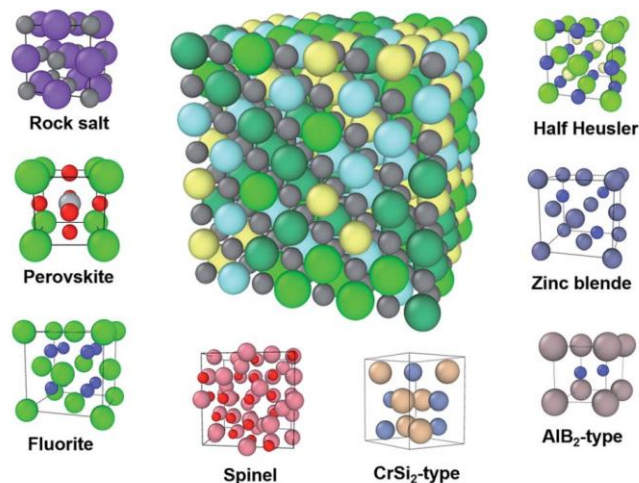


Hình 1.4. Thuật ngữ về gốm phức hợp thành phần hoặc gốm đa cation [14].

1.2. Cấu trúc và tính chất của vật liệu gốm entropy cao

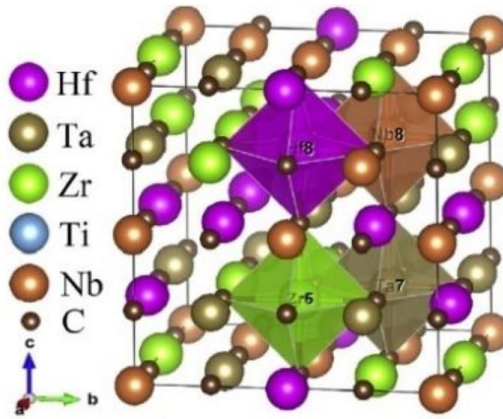
1.2.1. Cấu trúc mạng tinh thể

Các dạng cấu trúc tinh thể điển hình của vật liệu gốm entropy cao gồm: cấu trúc tinh thể dạng lập phương (muối NaCl), fluorit (CaF₂), perovskite (CaTiO₃), pyrochlore (Y₂Ti₂O₇) và spinel (MgAl₂O₄ hoặc Fe₃O₄). Cấu trúc tinh thể của vật liệu gốm entropy cao được trình bày trên hình 1.5.



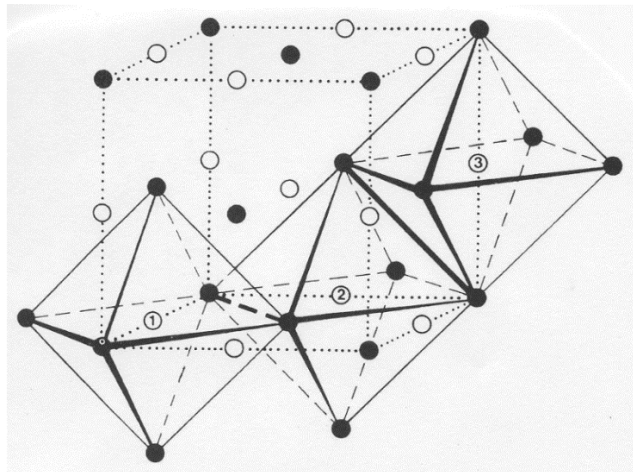
Hình 1.5. Các dạng cấu trúc tinh thể của vật liệu gốm entropy cao [15].

a) Cấu trúc tinh thể muối NaCl (FCC)



Hình 1.6. Cấu trúc tinh thể muối NaCl của $(\text{HfTaZrTiNb})\text{C}$ [16].

Hình 1.6 biểu diễn cấu trúc tinh thể muối NaCl dạng FCC của $(\text{HfTaZrTiNb})\text{C}$ với sự sắp xếp ngẫu nhiên các cation xen kẽ các anion C. Trong cấu trúc này, các ion kim loại mang điện tích dương (cation) và các ion phi kim mang điện tích âm (anion) được sắp xếp dạng lập phương tâm mặt (FCC). Các cation được sắp xếp theo hình bát diện có tâm là một anion (CNa_6) và sự sắp xếp các anion cũng tương tự như vậy (NaCl_6), (hình 1.7).

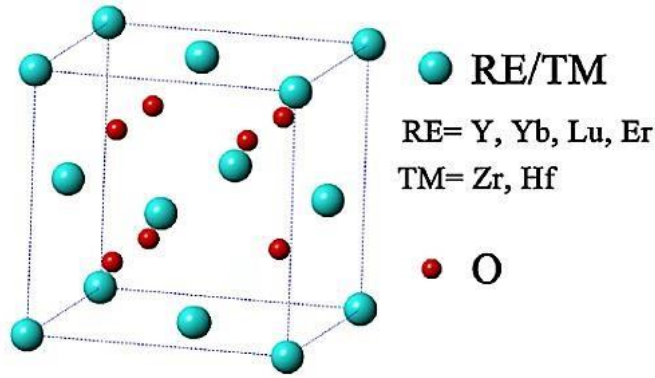


Hình 1.7. Ô cơ sở của cấu trúc tinh thể muối NaCl dạng FCC [17].

Cấu trúc tinh thể muối NaCl dạng FCC là cấu trúc phổ biến nhất đối với các vật liệu HEC. Ngoài ra, chỉ một số ít HEC có cấu trúc cấu trúc hai pha (với pha chính có dạng cấu trúc FCC) như $(\text{HfTaNbTiV})\text{C}$, $(\text{TaNbTiVW})\text{C}$ với pha phụ là pha lập phương đơn [18] hoặc $(\text{ZrHfVMoW})\text{C}$, $(\text{TiZrHfMoW})\text{C}$, $(\text{ZrHfTaMoW})\text{C}$ [19].

b) Cấu trúc Fluorit

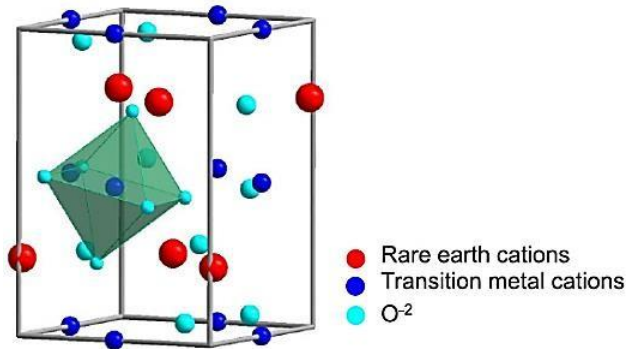
Đây là một cấu trúc chung cho nhóm vật liệu ôxít entropy cao, cấu trúc này giống như cấu trúc của MX_2 (Hình 1.8). Trong đó các ion X có xu hướng chiếm giữ tám vị trí kẽ tứ diện. Mặt khác, các ion M chiếm các vị trí thông thường của cấu trúc lập phương tâm diện (FCC). Một số loại ôxít entropy cao có cấu trúc Fluorit như $(\text{Hf}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{Ce}_{0.25}\text{Y}_{0.25})\text{O}_{2-\delta}$, $(\text{Hf}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{Ce}_{0.25})(\text{Y}_{0.125}\text{Yb}_{0.125})\text{O}_{2-\delta}$.



Hình 1.8. Minh họa cấu trúc mạng tinh thể Fluorite [20].

c) Cấu trúc Perovskite

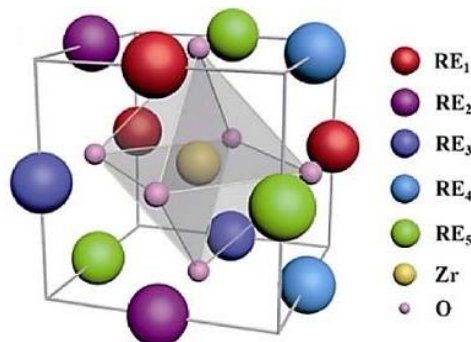
Đây là cấu trúc của vật liệu ôxit entropy cao có chứa các ôxit của Cr, Fe, Mn, Ni, Co trong thành phần, cấu trúc này giống như cấu trúc của ABX_3 , được phát hiện lần đầu dưới dạng khoáng chất gọi là perovskite (Hình 1.9).



Hình 1.9. Minh họa cấu trúc mạng tinh thể Perovskite [21].

'A' và 'B' là hai ion mang điện tích dương (tức là cation), thường có kích thước rất khác nhau và X là ion mang điện tích âm (anion, thường là oxit) liên kết với cả hai cation. Cation 'A' thường lớn hơn cation 'B'. Cấu trúc perovskite thường là biến thể từ cấu trúc lập phương với các cation 'A' nằm ở đỉnh và cation 'B' nằm ở tâm. Cation này cũng là tâm của bát diện tạo bởi các anion X. Một số ôxit entropy cao có dạng cấu trúc này như $(Gd_{0.2}La_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Y_{0.2})CoO_3$, $La(Co_{0.2}Cr_{0.2}Fe_{0.2}Mn_{0.2}Ni_{0.2})O_3$.

d) Cấu trúc Pyrochlore

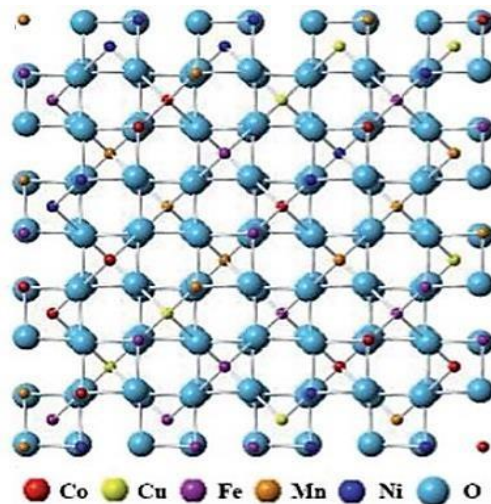


Hình 1.10. Minh họa cấu trúc tinh thể dạng Pyrochlore [22].

Đây là cấu trúc của các vật liệu ôxit entropy cao kết hợp bởi oxit Zr và 5 oxit kim loại khác, có công thức $^{VIII}A_2^{VI}B_2^{IV}X_6^{IV}Y$ (trong đó A và B là kim loại). Một số ôxit entropy cao có cấu trúc này như $(La_{0.2}Nd_{0.2}Y_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2})_2Zr_2O_7$, $(Gd_{1/5}Eu_{1/5}Sm_{1/5}Nd_{1/5}La_{1/5})_2Zr_2O_7$ (Hình 1.10).

a) Cấu trúc Spinel

Đây là cấu trúc của ôxit entropy cao thường có cấu tạo bởi 5 oxit của Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Mg, Zr, cấu trúc này giống cấu trúc của vật liệu AB_2O_4 hoặc X_3O_4 . Spinel là cấu trúc lập phương xếp chặt của oxit với sự sắp xếp các nguyên tử thành tám ô tứ diện và 4 ô bát diện trên mỗi ô đơn vị. Các ion A chiếm 1/8 số lỗ trống trong ô tứ diện và ion B chiếm một nửa số lỗ trống trong ô bát diện. A và B có thể là cùng loại nguyên tố với hóa trị khác nhau chẳng hạn như Fe_3O_4 ($Fe^{2+}Fe^{3+}_2O^{2-}_4$). Một số ôxit entropy cao có cấu trúc này như $(Cr_{0.2}Fe_{0.2}Mn_{0.2}Mg_{0.2}Zn_{0.2})_3O_4$, $(Cr,Fe,Mg,Mn,Ni)_3O_4$.



Hình 1.11. Mô tả cấu trúc tinh thể Spinel [23].

1.2.2. Tính chất của vật liệu cacbit entropy cao

a) Tính chất cơ học và nhiệt học

Vật liệu HEC thường có dạng liên kết hỗn hợp gồm: liên kết hóa trị, liên kết ion và liên kết kim loại. Trong đó, liên kết cộng hóa trị và liên kết ion làm cho vật liệu có nhiệt độ nóng chảy cao, còn liên kết kim loại làm tăng khả năng dẫn điện và dẫn nhiệt. Chính sự đa dạng trong liên kết giúp cho HEC có đặc tính vượt trội hơn so với vật liệu truyền thống phù hợp với các ứng dụng trong các ngành cơ khí chế tạo, khuôn mẫu, hàng không,... Đây đều là các lĩnh vực yêu cầu vật liệu cơ tính tốt và sự ổn định nhiệt cao tại nhiệt độ làm việc. Ngoài ra, HEC còn cho thấy cơ tính và tính chịu nhiệt vượt trội hơn so với các loại cacbit thông thường. Một số tính chất cơ và nhiệt của vật liệu HEC được tóm tắt trong Bảng 1.1.

Bảng 1.1. Tính chất cơ và nhiệt của HEC.

Cacbit entropy cao	Độ cứng (GPa)	Mô đun đàn hồi (GPa)	Độ dai phá hủy ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	Độ bền (MPa)	Độ dẫn nhiệt ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	Trích dẫn
(Hf, Zr, Ti, Ta, Nb)C	27.5					[24]
(CuSiTiYZr)C	29.5					[28]
(CrCuNbTiY)C [34]	29					[25]
(Ti _{0.2} Zr _{0.2} Hf _{0.2} Nb _{0.2} Ta _{0.2})C	32±2	445				[26]
(Ti _{0.2} Hf _{0.2} V _{0.2} Nb _{0.2} Ta _{0.2})C	29	505				[26]
(Ti _{0.2} V _{0.2} Nb _{0.2} Ta _{0.2} W _{0.2})C	28	485				[26]
(Ti _{0.2} Zr _{0.2} Hf _{0.2} Ta _{0.2} W _{0.2})C	33	475				[26]
(Ti _{0.2} Hf _{0.2} Nb _{0.2} Ta _{0.2} W _{0.2})C	31	485				[26]
(V _{0.2} Nb _{0.2} Ta _{0.2} Mo _{0.2} W _{0.2})C	27	585				[26]
(Ti _{0.2} Hf _{0.2} Nb _{0.2} Ta _{0.2} Mo _{0.2})C	27	480				[26]
(TiZrNbTaMo)C	31.3±2.5		3.28± 0.12			[27]
Hf _{0.2} Ta _{0.2} Ti _{0.2} Nb _{0.2} Zr _{0.2} C	25.7±3.5	473±37			5.6 ± 0.1	[29]
(Zr _{0.2} Hf _{0.2} Ti _{0.2} Nb _{0.2} Ta _{0.2})C				3.45 nén	0.39	[30]
(Hf, Zr, Ti, Ta, Nb)C	18.8					[31]
(Hf, Zr, Ti, Ta, Nb)C	15					[32]
Hf _{0.2} Ta _{0.2} Ti _{0.2} Nb _{0.2} Mo _{0.2} C	23.8±2.7	544±48			5.9±0.2	[29]

Vật liệu HEC bắt đầu nghiên cứu bởi Braice và các cộng sự nghiên cứu từ năm 2010 khi chế tạo thành công màng phủ (TiAlCrNbY)C bằng phun xạ phản ứng magnetron [10]. Trong những năm tiếp theo, nhóm nghiên cứu đã phát triển thêm các hệ HEC khác như: (TiZrNbHfTa)C [24], (CuSiTiYZr)C và (CrCuNbTiY)C [25]. Các hệ HEC này có các tính chất vượt trội khi so sánh với các loại màng phủ cacbit thông thường là TiN và TiC về độ cứng và khả năng chống mài mòn. Hơn nữa, nhóm nghiên cứu còn chỉ ra rằng độ cứng có thể đạt 31 GPa khi tăng tỉ lệ cacbon trong vật liệu HEC. Harrington và cộng sự [26] đã nghiên cứu các tính chất cơ học của hệ HEC có cấu trúc đơn pha FCC bao gồm: (Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})C, (Ti_{0.2}Hf_{0.2}V_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})C, (Ti_{0.2}V_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}W_{0.2})C, (Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Ta_{0.2}W_{0.2})C, (Ti_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}W_{0.2})C, (Ti_{0.2}V_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}Mo_{0.2})C, (Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Ta_{0.2}Mo_{0.2})C. Các hệ HEC này cho thấy độ cứng được nâng cao so với hệ cacbit hai nguyên. Wang và cộng sự [27] đã chế tạo mẫu khối (TiZrNbTaMo)C bằng phương pháp ép nóng hai bước, độ cứng tế vi của HEC thu được từ 25,3 GPa đến 31,3 GPa, giá trị

độ cứng này cao hơn nhiều so với vật liệu cacbit thông thường (15-18 GPa) do ảnh hưởng của thành phần và kích thước hạt. Tuy nhiên, vật liệu HEC này có độ dai phá hủy thấp $3,28 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ do không sử dụng chất kết dính. Zhang và cộng sự [28] đã tổng hợp $\text{B4}(\text{HfMo}_2\text{TaTi})\text{C} + \text{SiC}$ làm vật liệu gốm chịu nhiệt siêu cao bằng phương pháp thiêu kết dòng xung plasma. Theo tính toán giá trị độ cứng thông qua phương pháp mô phỏng, độ cứng của HEC đạt 23,2 GPa, thấp hơn 48% so với giá trị độ cứng theo thực nghiệm (35,4 GPa). Kết quả sai khác này được cho là do các hiệu ứng hóa cứng của vật liệu HEC. Ngoài ra, để nghiên cứu khả năng chống ôxi hóa của mẫu HEC tại nhiệt độ 1173 K (900 °C) với thời gian 50 giờ cho thấy khối lượng mẫu HEC mất đi chưa đến 1%. Moskovskikh và cộng sự [29] đã nghiên cứu các tính chất cơ và độ dẫn nhiệt của hai vật liệu HEC ($\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{C}$ và $\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{C}$) được chế tạo bằng phương pháp nghiền bi năng lượng cao và thiêu kết dòng xung plasma. Độ cứng và mô đun đàn hồi là $25,7 \pm 3,5 \text{ GPa}$, $473 \pm 37 \text{ GPa}$ và độ dẫn nhiệt là $5,6 \pm 0,1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ với hệ HEC $\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{C}$. Còn đối với hệ HEC $\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{C}$, độ cứng thu được là $23,8 \pm 2,7 \text{ GPa}$, mô đun đàn hồi $544 \pm 48 \text{ GPa}$ và độ dẫn nhiệt là $5,9 \pm 0,2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Rost và cộng sự [33] khảo sát độ dẫn nhiệt của HEC khi thay đổi hàm lượng cacbon. Nghiên cứu chỉ ra rằng khi hàm lượng cacbon tăng lên, cấu trúc của HEC chuyển từ trạng thái giả kim loại cùng với các liên kết kim loại sang trạng thái giả gốm cùng với các liên kết cộng hóa trị.

b) Tính chất chống oxy hóa

Hiện tượng oxy hóa của các vật liệu HEC đã được khảo sát qua một số nghiên cứu và chia theo hai dạng: oxy hóa nhanh (dạng tuyến tính phương trình 4) và oxy hóa chậm (dạng parabol phương trình 5) [34].

$$(\Delta W/A) = k_1 t \quad (4)$$

$$(\Delta W/A)^2 = k_p t \quad (5)$$

Trong đó, A là diện tích bề mặt, ΔW là khối lượng thay đổi, t là thời gian và k_1 và k_p lần lượt là hệ số góc của các đường biểu diễn tuyến tính và parabol [34]. Ye và các cộng sự [35] đã nghiên cứu khả năng oxy hóa của $(\text{TiZrHfNbTa})\text{C}$ tại các nhiệt độ khác nhau. Kết quả đã chỉ ra vật liệu HEC này oxy hóa chậm (dạng parabol) trong khoảng nhiệt độ từ 800 đến 1200 °C, trong đó, với nhiệt độ từ 800 đến 1000 °C thì tốc độ oxy hóa tăng và khi nhiệt độ tiếp tục tăng từ 1000 đến 1200 °C thì tốc độ oxy hóa có xu hướng giảm xuống. Trong một nghiên cứu khác, Ye đã khảo sát ở nhiệt độ cao hơn (1300-1400 °C), kết quả vẫn cho thấy khả năng chống oxy hóa tốt của mẫu $(\text{TiZrHfNbTa})\text{C}$ [34]. Tan và các cộng sự đã nghiên cứu đặc tính oxy hóa trên mẫu $(\text{ZrTiHfNbTa})\text{C}$ tại nhiệt độ 1200 °C trong môi trường không

khí với độ ẩm 90% để khảo sát khả năng ứng dụng của vật liệu này trong lò phản ứng hạt nhân. Kết quả cho thấy mẫu có đặc tính oxy hóa chậm (dạng parabol) và có giá trị k_p chỉ chưa đến một nửa giá trị này của ZrC [36]. Wang và cộng sự nghiên cứu khả năng chống oxy hóa của $(\text{HfZrTaNbTi})\text{C} + \text{SiC}$ (với 10, 20 và 30 % thể tích) trong khoảng nhiệt độ từ 1300 đến 1500 °C. Việc bổ sung SiC làm tăng khả năng chống oxy hóa của vật liệu do sự hình thành HfZrSiO_4 và HfZrTiO_4 có tác dụng như các lớp bảo vệ [37]. Mẫu có tỉ lệ SiC chiếm 20% thể tích cho thấy khả năng chống oxy hóa là tốt nhất. Việc bổ sung SiC không ảnh hưởng đến cơ chế oxy hóa nhưng nó làm ức chế sự khuếch tán ra bên ngoài của các nguyên tố bởi lớp oxit bảo vệ. Ngoài ra, tốc độ của quá trình oxy hóa được kiểm soát bởi sự khuếch tán ra bên ngoài của Ti đối với các mẫu phối trộn với SiC. Đặc tính oxy hóa của một số HEC được mô tả trong bảng 1.2.

Bảng 1.2. Đặc tính oxy hóa của HEC (ΔW và A lần lượt là sự thay đổi khối lượng và diện tích bề mặt).

Cacbit entropy cao	Hành vi oxy hóa	Nguồn
$(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{C}$	$(\Delta W/A)^2 \approx 2300 \text{ mg}^2\text{cm}^{-4}$ sau 60 phút ở 1500 °C $(\Delta W/A)^2 \approx 170 \text{ mg}^2\text{cm}^{-4}$ sau 120 phút ở 1300 °C	[34]
$(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{C}$	$(\Delta W/A)^2 \approx 1800 \text{ mg}^2\text{cm}^{-4}$ sau 120 phút ở 1000 °C $(\Delta W/A)^2 \approx 100 \text{ mg}^2\text{cm}^{-4}$ sau 120 phút ở 800 °C	[35]
$(\text{Ti,Zr,Hf,Nb,Ta})\text{C}$	21.25% khối lượng tăng ở 96 °C 22.5% khối lượng tăng ở 403 °C	[38]
$(\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2})\text{C-xSiC}$	$(\Delta W/A)^2 \approx 145 \text{ mg}^2\text{cm}^{-4}$ sau 120 phút ở 1500 °C với 10 % thể tích SiC $(\Delta W/A)^2 \approx 37 \text{ mg}^2\text{cm}^{-4}$ sau 120 phút ở 1300 °C với 30 % thể tích SiC	[37]
$(\text{Zr,Ti,Hf,Nb,Ta})\text{C}$	$(\Delta W/A)^2 \approx 22 +$ sau 70 phút ở 1000 °C $(\Delta W/A)^2 \approx 7 \text{ mg}^2\text{cm}^{-4}$ sau 70 phút ở 1200 °C	[36]

c) Tính tương thích sinh học

Khả năng tương thích sinh học của hệ vật liệu HEC là một trong những đặc tính mới được nghiên cứu trong thời gian gần đây. Một số lớp phủ cacbit cho thấy khả năng tương thích sinh học tuyệt vời như TiC, ZrC, NbC và TaC. Từ đó, hệ vật liệu HEC chế tạo từ các loại cacbit trên với các đặc tính vượt trội như: khả năng chịu ăn mòn và mài mòn tốt, cho thấy chúng là vật liệu tiềm năng cho lớp phủ trong các ứng dụng y sinh [39].

d) Tính hấp thụ sóng điện từ

Ngày nay, với sự phát triển mạnh mẽ của hệ thống thông tin liên lạc thông qua các thiết bị kết nối không dây, vật liệu hấp thụ sóng điện từ đang được sử dụng rộng rãi trong việc ngăn chặn rò rỉ thông tin cũng như giảm thiểu tác hại đối với môi trường và cơ thể con người. Do thiết bị liên lạc ngày càng có xu hướng nhỏ gọn hơn, các nghiên cứu về các loại gốm mới dạng tấm hoặc sợi có kích thước nano với hiệu suất hấp thụ sóng điện từ cao và độ ổn định tốt ngày càng được quan tâm. Nghiên cứu về vật liệu HEC hiện chưa nhiều công bố cũng như hiệu suất hấp thụ sóng điện từ chưa vượt trội hẳn so với các cacbit đơn nguyên, song HEC vẫn là một vật liệu đầy triển vọng trong lĩnh vực này [40].

1.3. Các phương pháp chế tạo vật liệu gốm entropy cao

Hiện nay, có ba phương pháp được sử dụng để chế tạo vật liệu gốm entropy cao gồm: phương pháp trạng thái rắn (ví dụ: nghiền bi năng lượng cao, thiêu kết, tự lan truyền nhiệt độ cao), phương pháp trạng thái lỏng (ví dụ: sol-gel, đốt cháy dung dịch, đông kết tủa và xử lý thủy nhiệt) và các phương pháp trạng thái khí (ví dụ: lắng đọng phún xạ, lắng đọng xung laser). Việc lựa chọn một phương pháp chế tạo phù hợp dựa trên một số các yếu tố như: độ ổn định pha, sự phân bố nguyên tố, hình dạng và kích thước sản phẩm, đặc tính mong muốn và khả năng ứng dụng. Ngoài ra, một số các thông số khác cũng cần được xem xét khi lựa chọn phương pháp chế tạo bao gồm: thời gian, nhiệt độ và độ phức tạp của quy trình chế tạo. Các phương pháp chế tạo vật liệu gốm entropy cao sẽ được trình bày chi tiết trong các phần tiếp theo.

1.3.1. Phương pháp tổng hợp thể khí

Phương pháp tổng hợp thể khí thường được sử dụng để chế tạo các lớp màng bảo vệ trên bề mặt các vật liệu khác nhằm tăng cường cơ tính, lý tính của vật liệu nền mà không cần chế tạo mẫu khối hoàn toàn bằng vật liệu bảo vệ. Phương pháp này có tính kinh tế cao trong trường hợp vật liệu phủ là loại vật liệu có giá thành đắt đỏ.

a) Phương pháp phún xạ

Phún xạ là một trong những phương pháp tổng hợp thể khí sử dụng trong chế tạo lớp phủ HEC. Phương pháp này được tiến hành trong môi trường chân không giống như một số phương pháp bốc bay khác. Vật liệu phủ được bốc bay từ một bia với kích thước tiêu chuẩn được gắn với một catot, lắng đọng lên một mặt phẳng để được gắn với anot. Môi trường phún xạ thường là môi trường chân không cao được nạp khí làm việc (thường là Ar hoặc Ne) ở áp suất thấp. Các nguyên tử khí dưới tác dụng của điện trường sẽ bắn phá bề mặt của bia làm thoát các nguyên tử ra khỏi bề mặt và lắng đọng lên bề mặt để hình thành lớp phủ. Đối với lớp phủ vật liệu HEC, bia phún xạ thường là vật liệu HEC dạng khối được chế tạo thông qua

phương pháp tổng hợp thể rắn. Đơn giản hơn, có thể chế tạo lớp phủ HEC bằng các sử dụng nhiều bia phun xạ là các loại vật liệu cacbit khác nhau để tạo lớp phủ.

b) Lắng đọng xung laser

Lắng đọng xung laser là một phương pháp đơn giản chủ yếu áp dụng trong sản xuất màng mỏng. Phương pháp này được sử dụng để tổng hợp các loại cacbit từ đơn giản đến phức tạp mang tính chất từ đặc trưng. Khác với phương pháp phun xạ, phương pháp lắng đọng xung laser sử dụng một tia laser công suất cao làm nóng chảy, bay hơi và ion hóa vật liệu ở bề mặt bia. Vật liệu bay hơi được lắng đọng và ngưng tụ tạo màng trên vật liệu nền. Quá trình lắng đọng xung laser có thể được thực hiện trong môi trường chân không hoặc khí oxy phản ứng tạo màng oxit. Một số nghiên cứu trước đây sử dụng phương pháp này như Meisenheimer [41] khi chế tạo màng $(Mg_{0,25(1-x)}Co_xNi_{0,25(1-x)}Cu_{0,25(1-x)}Zn_{0,25(1-x)})O$ và Kotsonis [42] trong nghiên cứu chế tạo màng $Mg_xNi_xCo_xCu_xZn_xSc_xO$. Trong cả hai nghiên cứu trên, bia phun xạ là các vật liệu HEC dạng khối được chế tạo thông qua phương pháp luyện kim bột.

1.3.2. Phương pháp tổng hợp thể lỏng

Tổng hợp thể lỏng là phương pháp được sử dụng chủ yếu trong chế tạo vật liệu ở dạng bột. Phương pháp này có khả năng chế tạo bột với kích thước hạt nano, hình dạng đồng đều và độ tinh khiết cao.

a) Phương pháp nhiệt phân bằng ngọn lửa

Nhiệt phân bằng ngọn lửa được sử dụng chủ yếu để chế tạo bột nano của các vật liệu oxit khác nhau từ đơn giản đến phức tạp. Kim loại được nấu chảy bởi ngọn lửa nhiệt độ cao kết hợp với oxy tạo bột oxit kim loại. Phương pháp này bao gồm bộ phận chứa và phun vật liệu phản ứng, bộ phận phun lửa và buồng phản ứng, hệ thống thu hồi bột sản phẩm và bộ phận tạo môi trường chân không. Phương pháp này có thời gian phản ứng ngắn và tạo ra sản phẩm đồng nhất hơn các phương pháp tổng hợp pha lỏng khác. Ngoài ra, có thể điều chỉnh kích thước hạt dễ dàng thông qua thay đổi các thông số chế tạo. Một số loại vật liệu gồm entropy cao được chế tạo bằng phương pháp này như $(Co_{0,2}Cu_{0,2}Mg_{0,2}Ni_{0,2}Zn_{0,2})O$ [43] và $(Co, Cu, Mg, Ni, Zn)O$ [44].

b) Phương pháp Sol-gel

Phương pháp Sol-gel là phương pháp hóa học sử dụng để tổng hợp HEC ở trạng thái lỏng hoặc ướt. Đây là một phương pháp có giá thành rẻ được ứng dụng nhằm chế tạo các hạt nano với độ tinh khiết và chất lượng cao ở ngay nhiệt độ thấp. Phương pháp này vô cùng phổ biến và được sử dụng trong đa dạng các loại vật liệu

gồm entropy cao như như $(Yb_{0.2}Y_{0.2}Lu_{0.2}Sc_{0.2}Gd_{0.2})_2Si_2O_7$, $4.5SiO_2-3Al_2O_3-1.5P_2O_5-4CaO-1CaF_2$ và $43SiO_2-24,5CaO-24,5Na_2O-6P_2O_5-2Fe_2O_3$ [45].

1.3.3. Phương pháp tổng hợp thể rắn

Phương pháp tổng hợp thể rắn là phương pháp phổ biến nhất cho chế tạo vật liệu gốm entropy cao dạng khối. Phương pháp tổng hợp thể rắn thường được sử dụng bằng phương pháp luyện kim bột, bao gồm các bước nghiền bi năng lượng cao (HEBM) kết hợp với các phương pháp thiêu kết [15].

a) Nghiền bi năng lượng cao

Nghiền bi năng lượng cao là kỹ thuật trộn và nghiền nhỏ các loại vật liệu nhờ sự va đập mạnh giữa bi với bi và giữa bi với cối nghiền với tốc độ quay rất cao (600 đến 1000 vòng/phút). Phản ứng ở trạng thái rắn trong quá trình nghiền bi phụ thuộc vào nhiệt độ nóng chảy của vật liệu nghiền. Với vật liệu có nhiệt độ nóng chảy thấp, các hiện tượng phản ứng này có thể xảy ra ngay tại nhiệt độ phòng. Tuy nhiên, với vật liệu có nhiệt độ nóng chảy cao, nghiền bi thường được sử dụng để nghiền trộn và quá trình khuếch tán chỉ xảy ra sau khi hỗn hợp bột được xử lý nhiệt [15]. Lưu ý rằng điểm nóng chảy không phải yếu tố duy nhất ảnh hưởng đến quá trình nghiền bi năng lượng cao mà còn nhiều các thông số quan trọng khác như: thời gian nghiền, tốc độ nghiền, môi trường nghiền,... Hỗn hợp bột của một số HEC: $TiZrHfVNbC_5$, $TiZrHfVTaC_5$, $TiZrHfNbTaC_5$, $TiZrVNbTaC_5$, $TiHfVNbTaC_5$ và $ZrHfVNbTaC_5$,... có thể được chế tạo trực tiếp bằng nghiền bi năng lượng cao bột nguyên liệu và không cần thêm bước xử lý nhiệt. Việc sử dụng bột của hợp kim nhiều thành phần hoặc liên kim làm nguyên liệu ban đầu cũng có thể giảm thời gian nghiền để tạo ra HEC. Sự kết hợp giữa nghiền bi và thiêu kết khá hiệu quả để chế tạo các mẫu khối. Ví dụ, hai vật liệu HEC, $Hf_{0.2}Ta_{0.2}Ti_{0.2}Nb_{0.2}Zr_{0.2}C$ và $Hf_{0.2}Ta_{0.2}Ti_{0.2}Nb_{0.2}Mo_{0.2}C$ được chế tạo bằng cách nghiền bi năng lượng cao hỗn hợp bột kim loại và các hạt than chì, sau đó thiêu kết dòng xung plasma đã được thực hiện bởi Moskovskikh và cộng sự [29]. Thêm vào đó, phương pháp nghiền bi đã được sử dụng trong 30 năm qua để xử lý một số vật liệu gồm: hợp kim, vật liệu tổng hợp, vật liệu liên kim và gốm để tạo ra vật liệu tinh thể nano hoặc vô định hình.

b) Các phương pháp thiêu kết

Thiêu kết là quá trình kết khối vật liệu thông qua nhiệt độ và áp lực ép mà không cần đạt đến nhiệt độ nóng chảy của vật liệu. Thiêu kết xảy ra bởi sự khuếch tán các phân tử thông qua cấu trúc tế vi. Có bốn cơ chế chung trong thiêu kết: khuếch tán bề mặt hạt, bốc bay và lắng đọng bề mặt, khuếch tán thể tích và dịch chuyển biên hạt (biến dạng hạt). Hiện nay, có nhiều phương pháp thiêu kết khác nhau được sử dụng trong chế tạo vật liệu khối HEC như: thiêu kết không áp lực, ép nóng (HP), ép

nóng đẳng tĩnh (HIP) và thiêu kết dòng xung plasma (SPS). Trong đó, SPS là một trong những phương pháp phổ biến nhất có thể áp dụng cho nhiều loại vật liệu gốm entropy cao. Ngoài ra, các phương pháp thiêu kết khác nhau có thể được kết hợp lại để làm tăng hiệu quả kết khối. Dưới đây sẽ trình bày chi tiết các phương pháp thiêu kết:

- **Thiêu kết không áp lực**

Thiêu kết không áp lực là phương pháp thiêu kết đơn giản trong kết khối vật liệu. Mẫu trước khi thiêu kết bắt buộc phải ép tạo hình trước, nhiệt độ thiêu kết của phương pháp này thường trong khoảng từ 65% đến 90% nhiệt độ nóng chảy của vật liệu. Thời gian thiêu kết có thể kéo dài từ 0,2 giờ đến 10 giờ tùy thuộc vào từng loại vật liệu. Thiết bị thiêu kết thường là lò điện trở trong môi trường bảo vệ khí trơ N₂, He, Ar; khí hoàn nguyên H₂, CO hoặc chân không. Tuy nhiên, vật liệu HEC rất khó chế tạo bằng phương pháp thiêu kết không áp lực do mẫu sau ép sơ bộ không đảm bảo đủ độ bền nếu không sử dụng chất kết dính và mật độ mẫu khối sau thiêu kết thường không cao. Do đó, quá trình kết khối vật liệu HEC thường được tiến hành bởi các phương pháp thiêu khác như ép nóng (HP), ép nóng đẳng tĩnh (HIP) hoặc thiêu kết dòng xung plasma (SPS).

- **Ép nóng (HP)**

Ép nóng là phương pháp yêu cầu nhiệt độ thiêu kết thấp với áp lực cao, được sử dụng để kết khối mẫu bột hoặc mẫu sau ép sơ bộ. Trong quá trình thiêu kết, nhiệt độ và lực ép được kết hợp đồng thời cho mẫu khối thiêu kết có độ xít chặt cao. Phương pháp ép nóng có thể kết khối vật liệu với mật độ tương đương ở nhiệt độ thấp hơn nhiều so với phương pháp thiêu kết không áp lực. Trong quá trình thiêu kết, áp lực cao tạo tiếp xúc tốt giữa các hạt, loại bỏ lỗ khí và các pha tạp. Với những ưu điểm này, ép nóng thường được dùng để nghiên cứu, chế tạo các vật liệu cứng hoặc sản xuất vật liệu HEC có tính chất đặc biệt và khó chế tạo bằng phương pháp thiêu kết không áp lực.

- **Ép nóng đẳng tĩnh**

Ép nóng đẳng tĩnh (HIP) là phương pháp không chỉ áp dụng cho kết khối vật liệu mà còn có tác dụng như một bước tiếp theo giúp giảm lỗ xốp, tăng mật độ xít chặt của vật liệu sau một phương pháp thiêu kết khác. Phương pháp sử dụng khí trơ áp suất cao vừa tạo lực ép, vừa tạo môi trường truyền nhiệt trong buồng lò. Lực ép trong phương pháp này được tác động lên mọi hướng đối với vật liệu, vì vậy HIP có thể áp dụng với cả các mẫu có hình dạng phức tạp với độ co ngót sau thiêu kết đồng đều trên mọi vị trí. Ngoài ra, vật liệu thiêu kết bằng phương pháp HIP thường có mật độ rất cao nhưng chi phí thực nghiệm lớn cùng với vận hành phức tạp khiến

phương pháp HIP chưa được áp dụng rộng rãi trong nhiều nghiên cứu. Để giảm chi phí vận hành, ép nóng đẳng tĩnh thường được thực hiện cho nhiều mẫu cùng một lúc và có thể kết hợp với phương pháp ép nóng hoặc thiêu kết không áp lực trước đó như là bước thiêu kết sơ bộ.

- **Phương pháp thiêu kết dòng xung plasma (SPS)**

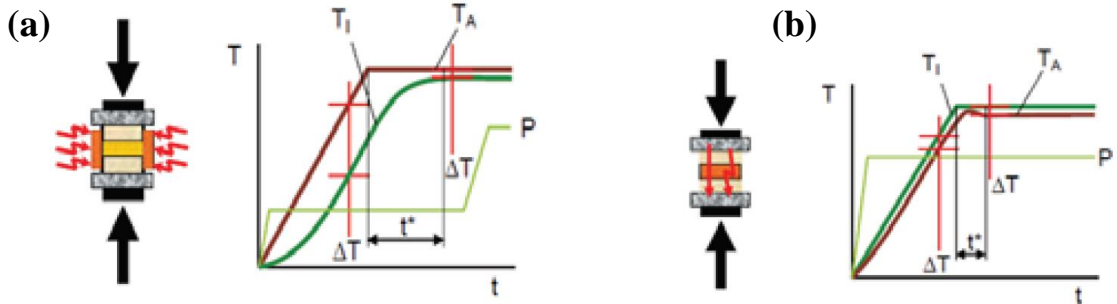
Bên cạnh các phương pháp thiêu kết kể trên, phương pháp thiêu kết dòng xung plasma (SPS) hiện đang được sử dụng rộng rãi trong nghiên cứu và được xem như là một phương pháp hiệu quả để chế tạo vật liệu HEC. Phương pháp này có tốc độ thiêu kết nhanh, nhiệt độ thiêu kết thấp hơn và dễ dàng trong vận hành cùng với chi phí hợp lý trong chế tạo ở điều kiện phòng thí nghiệm.

- ***Giới thiệu phương pháp thiêu kết dòng xung plasma***

Thiêu kết dòng xung plasma (SPS) hay còn có tên gọi khác là thiêu kết xung dòng điện (pulsed electric current sintering – PECS) là một phương pháp thiêu kết sử dụng đồng thời lực ép và dòng điện xung một chiều để thực hiện quá trình kết khối với tốc độ cao. Việc sử dụng dòng điện gia nhiệt trực tiếp trong mẫu (khác với gia nhiệt gián tiếp ở các phương pháp khác) khiến cho tốc độ nâng nhiệt và làm nguội rất nhanh. Tốc độ nâng nhiệt lớn kết hợp với lực ép tạo cơ chế khuếch tán cưỡng bức (khác với cơ chế khuếch tán phát triển hạt ở các phương pháp khác) giúp đẩy nhanh quá trình tăng mật độ và duy trì cấu trúc hạt nhỏ của hỗn hợp bột ban đầu.

Phương pháp SPS có nhiều ưu điểm so với một số phương pháp thiêu kết khác như ép nóng (HP), ép nóng đẳng tĩnh (HIP) và thiêu kết không áp lực. Phương pháp này dễ vận hành, tốc độ thiêu kết cao, an toàn và ổn định. Tốc độ nâng nhiệt trong phương pháp SPS phụ thuộc vào nguồn cung cấp điện, hình dạng, tính chất dẫn nhiệt, dẫn điện của cả khuôn và mẫu. Tốc độ nâng nhiệt có thể lên tới 500 °C/phút, vì vậy thời gian nâng nhiệt có thể chỉ trong khoảng vài phút. Mặt khác, trong các kỹ thuật thiêu kết còn lại, mẫu được làm nóng gián tiếp thông qua bức xạ nhiệt từ các bộ phận gia nhiệt hoặc đối lưu, truyền nhiệt trong khí bảo vệ. Do đó, tốc độ nâng nhiệt của các phương pháp này thường rất thấp khoảng 5 đến 10 °C/phút và quá trình thiêu kết có thể kéo dài hàng giờ đồng hồ. Ngoài ra, thất thoát nhiệt do việc làm nóng toàn bộ không gian trong buồng lò hoặc cân bằng nhiệt trong môi trường khiến các phương pháp này vô cùng tốn kém. Hơn nữa, sự đồng đều nhiệt trên mẫu khối trong quá trình thiêu kết cũng là một trong những thông số đáng lưu ý, ảnh hưởng đến tính chất của mẫu sau thiêu kết. Sự chênh lệch nhiệt độ giữa phần rìa (T_A) và phần tâm (T_I) của mẫu trong quá trình thiêu kết của hai phương pháp SPS và HP được mô tả trong hình 1.12. Phương pháp HP cho thấy sự chênh lệch rất lớn

về nhiệt độ ở những vị trí khác nhau trên mẫu. Sự chênh lệch nhiệt này có thể tạo ra ứng suất dư bên trong và tạo ra các vết nứt tế vi trong mẫu sau quá trình nguội. Đây là hiện tượng phổ biến trong các phương pháp thiêu kết gia nhiệt gián tiếp. Đối với SPS, chênh lệch nhiệt độ tại các điểm trên mẫu là vô cùng nhỏ trong suốt quá trình thiêu kết và đảm bảo loại bỏ ứng suất dư [46].

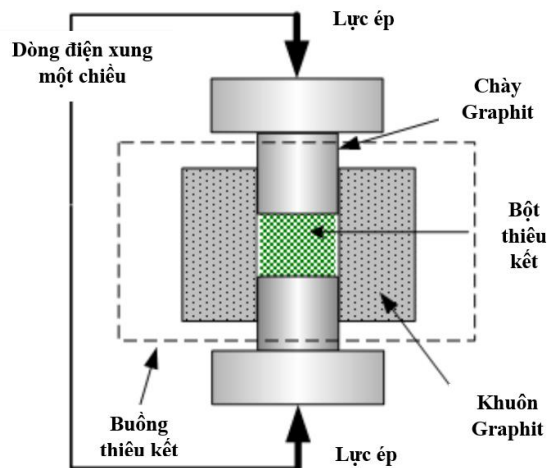


Hình 1.12. Sự chênh lệch nhiệt độ thiêu kết của phương pháp ép nóng (a) và phương pháp SPS (b) [46].

Ngoài ra, độ dẫn điện của vật liệu và khuôn cũng trong phương pháp SPS cũng là một thông số quan trọng. Dòng điện được truyền đi theo ba hướng chính là đi qua khuôn, đi qua điểm tiếp xúc giữa khuôn và mẫu và đi trực tiếp qua mẫu. Dòng điện đi theo mỗi hướng có cường độ và dạng xung khác nhau phụ thuộc vào tính dẫn điện của bột và khuôn. Do đó, gia nhiệt tại các điểm của mẫu sẽ có sự chênh lệch nhiệt độ nhất định phụ thuộc vào độ dày thành khuôn, tiếp xúc giữa khuôn với mẫu và tính dẫn điện của mẫu. Để mẫu khối có thể thiêu kết đồng nhất ở mọi điểm thì sự chênh lệch nhiệt này phải được giảm tối thiểu.

- Cơ chế của quá trình thiêu kết xung dòng điện

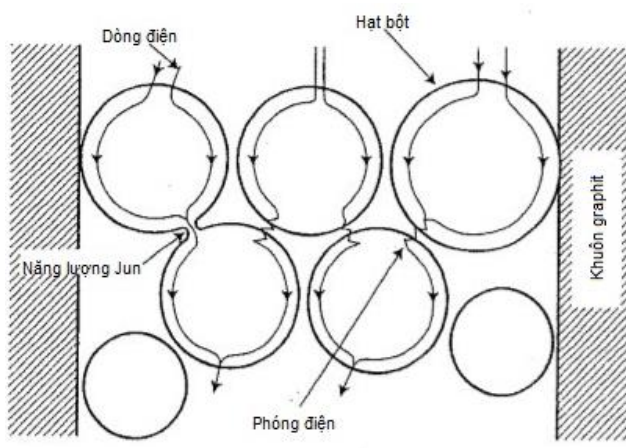
Thông qua ba tác động là cơ học, nhiệt và điện, các cơ chế trong quá trình SPS khiến cho phương pháp này có tốc độ nâng nhiệt rất cao và khả năng kết khối tốt. Hình 1.13 mô tả khái quát thiết bị thiêu kết dòng xung plasma.



Hình 1.13. Sơ đồ hệ thống thiêu kết dòng xung plasma (SPS) [47].

Đầu tiên, tác động cơ học ảnh hưởng chủ yếu bởi lực ép đẳng hướng. Lực ép đẳng hướng giới hạn bởi khả năng chịu lực thực tế của khuôn ở nhiệt độ cao và giới hạn tải của thiết bị SPS. Khuôn sử dụng trong chế tạo mẫu bằng phương pháp SPS được chế tạo chủ yếu từ graphit mật độ cao. Khuôn graphit mật độ cao có giới hạn lực ép trong khoảng từ 50 đến 60 MPa. Các loại vật liệu kết khối ở áp lực và nhiệt độ cao hơn đòi hỏi khuôn có khả năng chống biến dạng tốt hơn và độ dai phá hủy cao hơn. Một số vật liệu được sử dụng để chế tạo khuôn chịu áp lực cao là Si_3O_4 hoặc hợp kim cứng WC. Tuy nhiên vì có giá thành khá đắt đỏ nên khuôn graphit mật độ cao vẫn được sử dụng phổ biến nhất trong SPS. Quá trình thiêu kết với sự hỗ trợ của lực ép thúc đẩy các hạt bột sắp xếp lại và tăng hiệu quả liên kết ở nhiệt độ thấp. Từ đó, nhiệt độ thiêu kết giảm và mật độ mẫu sau thiêu kết cũng được cải thiện. Ngoài ra, sự thô hóa kích thước hạt cũng bị ảnh hưởng đáng kể bởi lực ép và thời gian thiêu kết.

Cơ chế tăng mật độ thông qua hóa dẻo của các hạt bột ở nhiệt độ cao là một cơ chế dưới tác động của nhiệt độ trong quá trình thiêu kết. Tốc độ nâng nhiệt nhanh có thể làm tăng mật độ và hạn chế sự phát triển kích thước hạt, do đó duy trì cấu trúc hạt nhỏ mịn trong thiêu kết SPS. Khi tốc độ nâng nhiệt nhanh và thời gian thiêu kết ngắn còn giảm thiểu tương tác giữa khuôn và mẫu, nhằm giảm sự hình thành của các pha không mong muốn. Vì vậy, tác động của nhiệt độ trong quá trình SPS là vô cùng quan trọng, ảnh hưởng trực tiếp đến cấu trúc và tính chất của mẫu. Trong khi đó, tác động của dòng điện trong quá trình SPS tạo ra các cơ chế đặc biệt, điều này sẽ không xuất hiện ở các phương pháp thiêu kết khác. Gia nhiệt Joule hay còn được gọi là gia nhiệt điện trở, là quá trình dòng điện đi qua một vật dẫn điện và sinh ra nhiệt. Hiệu ứng gia nhiệt Joule phát triển cực mạnh ở điểm tiếp xúc giữa các hạt bột do điểm này có điện trở suất cao nhất. Vùng tiếp xúc này có thể đạt đến nhiệt độ nóng chảy kết hợp với lực ép tạo điểm hàn giữa các hạt bột [39]. Hình 1.14 mô tả dòng xung một chiều chạy qua các hạt bột dẫn điện trong quá trình SPS.



Hình 1.14. Dòng điện xung đi qua các hạt bột [48].

Dòng xung điện một chiều ngoài hiệu ứng gia nhiệt Joule còn tạo ra các hiệu ứng khác là plasma tia lửa, áp lực tác động tia lửa và khuếch tán điện trường [48]. Trong quá trình SPS, bề mặt hạt bột dễ dàng loại bỏ tạp chất và linh hoạt hơn so với các quá trình thiêu kết khác. Bên cạnh đó, cơ chế khuếch tán ở cả cấp độ vi mô và vĩ mô được thúc đẩy, cho kết quả một quá trình thiêu kết hiệu quả ở nhiệt độ thấp và thời gian ngắn hơn. Tuy nhiên, các loại bột trong thiêu kết có thể là vật liệu dẫn điện hoặc cách điện. Đối với các loại bột dẫn điện, hiệu ứng gia nhiệt Joule và hiệu ứng plasma tia lửa do dòng điện chạy trực tiếp qua mẫu kết hợp với sự truyền nhiệt từ khuôn và hai điện cực trong quá trình thiêu kết. Mặt khác, các loại bột cách điện chỉ được gia nhiệt do truyền nhiệt từ khuôn và điện cực mà không có hoặc rất nhỏ hiệu ứng gia nhiệt Joule bởi hầu như không có dòng điện chạy trực tiếp qua mẫu. Trong trường hợp bột cách điện, hiệu ứng khuếch tán điện trường ảnh hưởng đến quá trình tăng mật độ của mẫu do việc dễ dàng hơn trong dịch chuyển biên hạt và khuếch tán.

Môi trường thiêu kết cũng là một trong những thông số ảnh hưởng đến các cơ chế trong quá trình thiêu kết đã nêu ở trên. Ví dụ, chân không hoặc khí trơ được sử dụng để tạo môi trường trong quá trình thiêu kết có thể nằm giữa khoảng trống giữa các hạt bột giúp tăng khả năng gia nhiệt Joule và hóa hơi của vật liệu từ đó thúc đẩy quá trình thiêu kết. Mặt khác, một số loại khí có độ hòa tan hoặc khuếch tán thấp trong một số hỗn hợp bột có thể mắc lại trong các lỗ xốp kín, chống lại các cơ chế thiêu kết làm giảm mật độ mẫu.

- ***Thiêu kết vật liệu cacbit entropy cao bằng phương pháp SPS***

Đối với việc chế tạo mẫu khối HEC đòi hỏi nhiệt độ thiêu kết cao và thời gian thiêu kết dài bởi vì các vật liệu gốm thường có hệ số khuếch tán thấp và độ bền liên kết cao [18]. Vì vậy, các phương pháp thiêu kết thông thường rất khó có thể thực hiện được việc chế tạo vật liệu HEC có mật độ xít chặt cao. Do đó, với các loại bột hỗn hợp HEC thường sử dụng phương pháp thiêu kết bằng kỹ thuật dòng xung plasma (SPS) hoặc phương pháp ép nóng đẳng tĩnh (HIP). Trong đó, phương pháp thiêu kết dòng xung plasma là phương pháp thiêu kết nhanh và đơn giản để chế tạo mẫu khối có mật độ xít chặt cao. Ngoài ra, đây cũng là phương pháp thiêu kết tạo sự chuyển pha nhanh và rất phù hợp cho việc thiêu kết vật liệu HEC [35]. Bảng 1.3 trình bày một số nghiên cứu trên thế giới trong 5 năm trở lại đây về chế tạo vật liệu HEC bằng phương pháp nghiền bi kết hợp với phương pháp thiêu kết SPS.

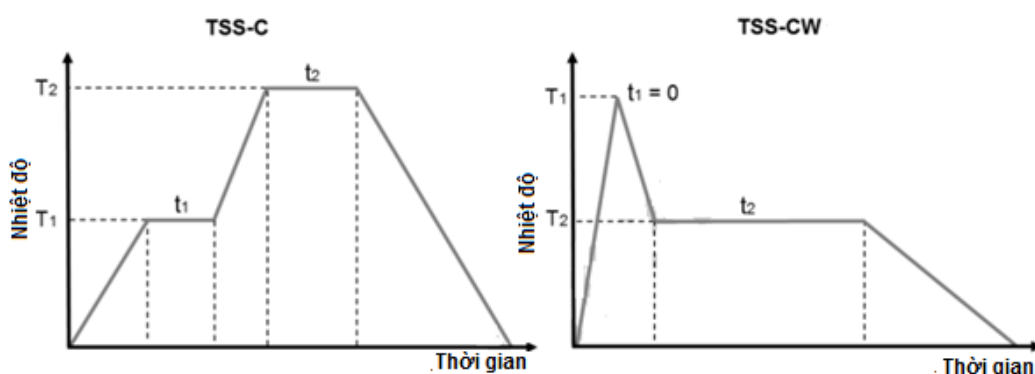
Bảng 1.3. Một số nghiên cứu về vật liệu HEC trong 5 năm trở lại đây.

Thành phần gồm	Hình dạng	Cấu trúc tinh thể	Phương pháp thiêu kết	Tài liệu
HfC/NbC/TaC/TiC/Mo ₂ C/V C/W ₂ C/ZrC	Khối	FCC	Nghiền bi và SPS	[49]
(Hf _{0.2} Zr _{0.2} Ta _{0.2} Nb _{0.2} Ti _{0.2})C	Khối	FCC	SPS	[32]
(Hf-Ta-Zr-Ti)C (Hf-Ta-Zr-Nb)C	Khối	FCC	Nghiền bi và SPS	[50]
(Ti,Zr,Hf,Nb,Ta)C	Bột	FCC	Nghiền bi và SPS	[38]
(Ti _{0.2} Zr _{0.2} Nb _{0.2} Ta _{0.2} W _{0.2})C	Khối	FCC	Nghiền bi và SPS	[51]
(Ta-Hf-Zr-Nb)C	Khối	FCC	Nghiền bi và SPS	[52]

- Phương pháp thiêu kết hai bước

Trong vật liệu gốm nói chung và vật liệu HEC nói riêng, quá trình khuếch tán là cơ chế vận chuyển vật chất không chỉ thúc đẩy quá trình tăng mật độ mà còn làm tăng quá trình thô hóa kích thước hạt. Do đó, muốn đạt được cấu trúc hạt nhỏ mịn với độ xít chặt cao sau thiêu kết cần phân tách hiệu ứng tăng mật độ và thô hóa kích thước hạt trong quá trình thiêu kết [53]. Các nghiên cứu trước đây đã chỉ ra tốc độ và thời gian thiêu kết có ảnh hưởng không nhỏ đến sự phân tách hiệu ứng này. Cụ thể, ở tốc độ thiêu kết nhanh và thời gian thiêu kết ngắn mật độ mẫu có thể tăng cao và hầu như bỏ qua quá trình thô hóa kích thước hạt. Nghiên cứu đầu tiên về việc kiểm soát cấu trúc vi mô trong quá trình thiêu kết được thực hiện vào năm 1965, kỹ thuật thiêu kết được thực hiện trong nghiên cứu này được gọi là thiêu kết kiểm soát tốc độ (rate-controlled sintering RCS) [54]. Đến năm 1990, Chu và các cộng sự [55] đã phát triển kỹ thuật này và giới thiệu dưới khái niệm mới là kỹ thuật thiêu kết hai bước (two step sintering – TSS). Theo kỹ thuật TSS – C này, giai đoạn giữ nhiệt của quá trình thiêu kết được chia làm hai giai đoạn. Ở giai đoạn đầu tiên, mẫu được giữ ở nhiệt độ thấp hơn so với nhiệt độ thiêu kết nhằm ổn định cấu trúc vi mô, loại bỏ các biến dạng và rỗ khí lớn. Giai đoạn tiếp theo mẫu được giữ ở nhiệt độ thiêu kết như đối với phương pháp một bước. Nghiên cứu đã chỉ ra phương pháp thiêu kết hai bước giúp mật độ mẫu cao hơn so với phương pháp một bước ở cùng nhiệt độ thiêu kết và đồng thời tính chất vật liệu cũng được cải thiện. Sau đó Chen và Wang lại đề xuất một quy trình thiêu kết hai bước khác được gọi là TSS – CW, kỹ thuật này ngăn chặn tốc độ thô hóa kích thước hạt nhưng vẫn cho phép quá trình kết khối diễn ra bình thường thông qua quá trình làm nguội nhanh với tốc độ không đổi [55,56].

Đối với gốm thông thường, Lin và cộng sự [58] đã giải thích tác dụng của bước giữ nhiệt đầu tiên trong thiêu kết ảnh hưởng đến tỉ trọng vật liệu và cấu trúc tế vi. Trong đó, tỉ trọng tương đối của mẫu tăng nhanh trong khoảng 70 - 80%, trong khi các hạt có kích thước nhỏ hơn được khuếch tán vào các hạt lớn hơn, khiến phân bố lỗ xốp đồng đều hơn. Tại bước thứ hai, quá trình kết khối được hoàn thành tăng tỉ trọng tương đối và hạn chế thô hóa kích thước hạt. Trong khi đó, An và các cộng sự [59] đã chế tạo gốm quang học lutetium oxide (Lu_2O_3) bằng SPS sử dụng phương pháp thiêu kết hai bước kết hợp nâng lực ép hai bước ở tốc độ nâng nhiệt thấp. Ở bước giữ nhiệt đầu tiên, nhiệt độ được tăng lên 600 °C với tốc độ 200 °C/phút và sau đó tăng lên 1200 °C với tốc độ 50 °C/phút và được giữ trong 5 phút với lực ép tăng từ 10 đến 100 MPa. Ở bước thứ hai, nhiệt độ được tăng lên 1450 °C với các tốc độ nâng nhiệt khác nhau (V_F) trong khoảng 1,8 đến 100 °C/phút và được giữ trong 45 phút. Nghiên cứu đã cho thấy sự kết hợp giữa tốc độ nâng nhiệt thấp và áp dụng lực ép hai bước dẫn đến ức chế sự hình thành khuyết tật và loại bỏ lỗ xốp.

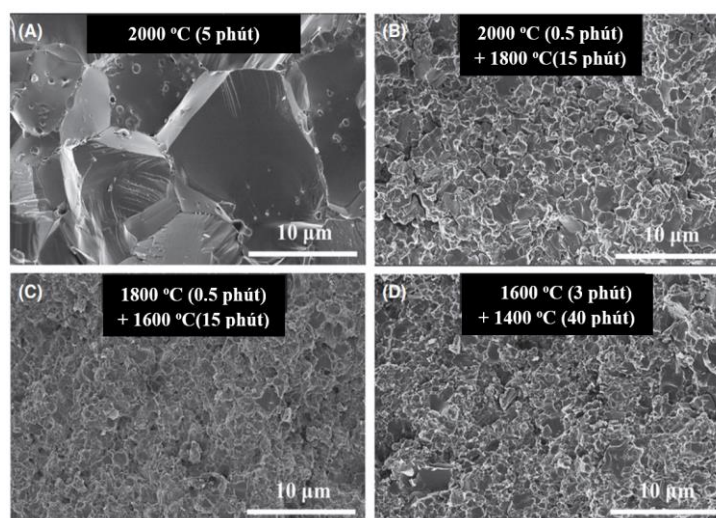


Hình 1.15. Đồ thị minh họa cho các quá trình thiêu kết TSS - C và TSS - CW [57].

Thêm vào đó, đã có một số nghiên cứu chế tạo về vật liệu HEC sử dụng thiêu kết hai bước cho thấy việc cải thiện được cơ tính và hạn chế được sự thô hóa kích thước hạt của mẫu khối. Trong nghiên cứu của Castle [50] đã thực hiện thiêu kết SPS hai bước trong chế tạo vật liệu cacbit chịu nhiệt cao đa thành phần (HfTaZrTi)C và (HfTaZrNb)C cho thấy cơ tính vượt trội so với các cacbit một nguyên thành phần. Wang [60] cũng đã sử dụng phương pháp thiêu kết SPS hai bước trong chế tạo hệ cacbit (HfZrTaNbTi)C cho kết quả kích thước hạt nhỏ hơn và cơ tính tốt hơn so với mẫu chế tạo bằng phương pháp thiêu kết SPS một bước (hình 1.16).

Như vậy, phương pháp SPS là kỹ thuật được sử dụng rộng rãi nhất để chế tạo mẫu khối HEC do những ưu điểm vượt trội như quy trình đơn giản, nhiệt độ thiêu kết thấp và thời gian thiêu kết ngắn. Tuy nhiên, việc chế tạo các mẫu có kích thước lớn là một trong những thách thức và là một hạn chế lớn đối với phương pháp SPS. Bằng cách sử dụng quá trình thiêu kết hai bước kết hợp với phương pháp SPS,

nghiên cứu dự đoán có thể thu được HEC với kích thước hạt đồng đều nhỏ và mật độ lớn, đáp ứng được các thông số kỹ thuật ứng dụng cho chế tạo dụng cụ cắt.



Hình 1.16. Ảnh SEM mẫu $(\text{HfZrTaNbTi})\text{C}$ được thiêu kết SPS một bước (a) và thiêu kết SPS hai bước (b,c,d) [60].

1.4. Tình hình nghiên cứu trong nước

Tại Việt Nam, hướng nghiên cứu chế tạo vật liệu cacbit chưa có nhiều các đơn vị nghiên cứu thực hiện do thiếu các thiết bị chế tạo mẫu tại nhiệt độ cao. Hầu hết các nghiên cứu được thực hiện dưới dạng hợp kim cứng trên cơ sở nền các bít vonfram (WC) như: Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, Viện Luyện kim đen, Viện Công nghệ, Tổng cục Công nghiệp Quốc phòng và Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàm lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Trong đó, phải kể đến là nhóm nghiên cứu của PGS. TS. Đoàn Đình Phương (Viện Khoa học vật liệu) đã thực hiện nhiều đề tài, dự án trọng điểm cấp nhà nước về nghiên cứu chế tạo hợp kim cứng WC-Co (Ni) ứng dụng làm lưỡi dao cắt, mũi khoan đá và làm lõi đạn xuyên ứng dụng trong lĩnh vực an ninh quốc phòng [61-62].

1.5. Một số ứng dụng của hệ cacbit entropy cao

Hiện nay, vật liệu HEC đang được chú ý như một vật liệu thay thế hoàn toàn các loại vật liệu cacbit truyền thống trong tương lai vì các đặc tính vượt trội của chúng. Tuy nhiên, các loại vật liệu cacbit và hợp kim cứng vẫn đang được sử dụng rộng rãi trong ngành dụng cụ cắt do chưa tìm được các loại vật liệu thay thế khác. Ngoài ra, chúng còn được ứng dụng rộng rãi trong các ngành công nghiệp truyền thống như chế tạo máy, ô tô, tàu thủy, đường sắt, khuôn mẫu, dệt may, v.v.

1.5.1. Vật liệu làm dụng cụ cắt

Vật liệu cacbit có thể được sử dụng để chế tạo nhiều loại công cụ gia công bao gồm dao tiện, dao phay, lưỡi máy bào, mũi khoan, v.v. Trong số các vật liệu cacbit hiện có, vật liệu WC hoặc hợp kim cứng của WC-Co, Ni thích hợp để gia công kim

loại đen, kim loại màu có phoi ngấn như đồng thau đúc và các vật liệu phi kim loại khác. Ngoài ra, hợp kim cứng cacbit vonfram-titan-coban thích hợp trong gia công cho thép và các kim loại đen khác. Trong số các hợp kim được đề cập ở trên, những hợp kim có hàm lượng coban nhiều hơn thích hợp để gia công thô và những hợp kim có hàm lượng coban ít hơn thích hợp để gia công tinh. Dụng cụ gia công chế tạo bởi hợp kim cứng đa năng trong việc gia công các vật liệu cứng như thép không gỉ và có tuổi thọ dài hơn nhiều so với các vật liệu khác.



Hình 1.17. Mũi phay hợp kim cứng.

1.5.2. Vật liệu làm khuôn

Hiện nay, vật liệu cacbit còn được sử dụng làm khuôn gia công nguội như khuôn dập nguội, khuôn dập đùn và khuôn ép nguội. Các vật liệu được sử dụng phổ biến là các loại hợp kim có hàm lượng coban và hạt thô cao, chẳng hạn như YG15C. Nói chung, độ bền mài mòn và độ dai của hợp kim cứng tỉ lệ nghịch với nhau: độ bền mài mòn tăng lên sẽ dẫn đến giảm độ dai và ngược lại. Việc lựa chọn vật liệu cần đáp ứng các yêu cầu cụ thể theo đối tượng gia công và điều kiện làm việc. Trong trường hợp vật liệu dễ bị nứt và hư hỏng trong quá trình sử dụng, nên chọn loại có độ dai cao hơn. Trường hợp vật liệu dễ bị mài mòn, nên thay bằng loại có độ cứng cao hơn và khả năng chống mài mòn tốt hơn. Các mác hợp kim cứng gồm: YG15C, YG18C, YG20C, YL60, YG22C, YG25C lần lượt có độ cứng, độ bền mài mòn giảm và độ dai phá hủy tăng lên.

Khuôn tạo hình là loại khuôn có độ cứng rất cao dùng để dát kim loại thành dạng sợi mỏng tùy theo từng mục đích khác nhau. Khuôn có hai đầu, một đầu vào lớn và một đầu ra nhỏ (là kích thước mong muốn của thành phẩm). Dưới đây là một số loại mác vật liệu hợp kim cứng WC.

Bảng 1.4. Tính chất và ứng dụng của các loại hợp kim cứng WC.

Các mác hợp kim cứng WC và ứng dụng				
Ký hiệu	K.lg riêng	Độ bền uốn	Độ cứng	Ứng dụng đề xuất
	g/cm ³	MPa	HRA	

YG11	14.4	≥ 3000	88,5	Khuôn tạo hình hoặc khuôn dập cho bột kim loại và bột phi kim loại
YG15	14	≥ 3400	87,5	Khuôn tạo hình các loại ống và que thép theo hệ số nén cao; dụng cụ đột, dập, rèn chịu ứng suất cao
YG20	13,5	≥ 3800	85,5	Khuôn dập các bộ phận đồng hồ, đĩa lò xo của nhạc cụ, pin, bi thép nhỏ, ốc vít, nắp vặn
YG15C	14	≥ 4000	86,5	Mũi khoan dầu, cắt đá cả mềm và cứng; Mài mòn và cắt vật liệu đông lạnh, gỗ mềm và gỗ nguyên bản
YG16C	13,9	≥ 3500	85,5	Khuôn dập rèn chống va đập
YG18C	13,7	≥ 3600	84,5	Khuôn rèn chống va đập, khuôn rèn nóng và con lăn cán
YG20C	13,5	≥ 3800	83,5	Khuôn dập cho các ứng dụng chống mài mòn hoặc chống va đập
YG22C	13.3	≥ 4000	83	Khuôn tạo hình đai ốc và khuôn rèn có khả năng chống va đập cao
GT55	13.1	≥ 4250	82,5	Khuôn bu lông và con lăn không gỉ

1.5.3. Dụng cụ đo lường và các bộ phận chống mài mòn

Vật liệu cacbit được sử dụng cho các bộ phận chịu mài mòn như lớp phủ bề mặt chịu mài mòn và các bộ phận của dụng cụ đo lường, ổ trục chính xác của máy mài, tấm dẫn hướng và thanh dẫn hướng của máy mài không tâm và tâm máy tiện.

Kết luận chương 1

- Đã trình bày tổng quan các vấn đề liên quan đến vật liệu HEC như: khái niệm, lịch sử phát triển cũng như cấu trúc của vật liệu gốm entropy cao.

- Đã nêu một số phương pháp chế tạo vật liệu gốm entropy cao. Trong đó, các nghiên cứu trước đã chỉ ra phương pháp thiêu kết dòng xung plasma (SPS) là phương pháp phổ biến nhất và được lựa chọn để chế tạo vật liệu HEC (HfTaTiZrNb)C trong luận văn này. Đây là phương pháp có tốc độ thiêu kết nhanh, dễ dàng trong vận hành và chi phí hợp lý trong chế tạo ở điều kiện phòng thí nghiệm. Ngoài ra, quy trình thiêu kết hai bước đã được chứng minh hiệu quả hơn quy trình thiêu kết một bước trong kết khối vật liệu gốm ở các nghiên cứu trước.

- Tại Việt Nam, hướng nghiên cứu chế tạo vật liệu cacbit chưa có nhiều các đơn vị nghiên cứu thực hiện do thiếu điều kiện về thiết bị chế tạo ở nhiệt độ cao.

- Vật liệu HEC cho thấy tiềm năng ứng dụng trong tương lai, có thể thay thế cho các vật liệu hợp kim cứng truyền thống vì những ưu điểm nổi trội như độ bền cao, độ dẻo dai cao, độ cứng cao, độ bền nhiệt tốt và độ cứng nhiệt.

CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM

2.1. Phương pháp chế tạo vật liệu cacbit entropy cao

2.1.1. Lựa chọn thành phần hỗn hợp bột

Để chế tạo hỗn hợp bột cacbit entropy cao, các bột cacbit kim loại ban đầu được sử dụng trong nghiên cứu gồm: HfC, TaC, TiC, ZrC và NbC. Thông số kỹ thuật của các loại bột cacbit kim loại được chỉ ra trong bảng 2.1.

Bảng 2.1. Các thông số bột nguyên liệu đầu vào.

TT.	Vật liệu	Độ sạch (%)	Kích thước hạt (μm)	Xuất xứ
1	HfC	99,5	< 10	Hàn Quốc
2	TiC	99,5	< 5	Hàn Quốc
3	TaC	99,5	< 5	Hàn Quốc
4	ZrC	99,5	< 5	Hàn Quốc
5	NbC	99	< 5	Hàn Quốc

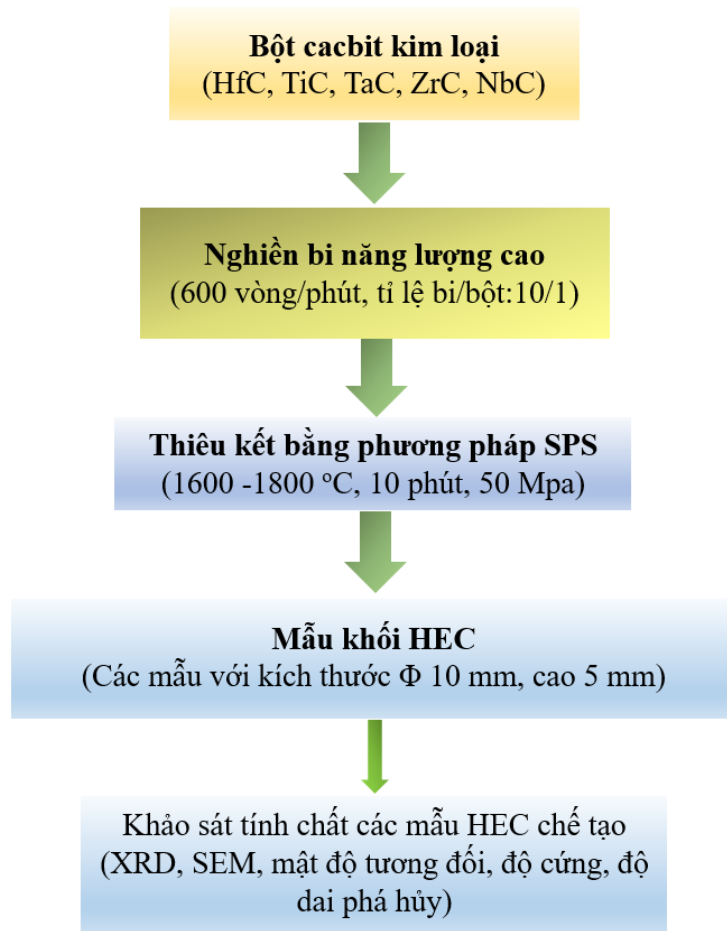
Qua tham khảo và phân tích các công bố đã được thực hiện trong những năm gần đây [32,38,49]. Trong nghiên cứu này, thành phần hỗn hợp bột (HfTiTaZrNb)C được phối liệu theo tỉ lệ % khối lượng nguyên tử bằng nhau. Chi tiết thành phần phối trộn hỗn hợp bột được trình bày trên bảng 2.2.

Bảng 2.2. Thành phần phối trộn hỗn hợp bột

	HfC	TiC	TaC	ZrC	NbC	Hỗn hợp bột
% theo khối lượng nguyên tử	1	1	1	1	1	(HfTiTaZrNb)C
% theo khối lượng	29,2	9,2	29,6	15,9	16,1	

2.1.2. Chế tạo mẫu khối cacbit entropy cao

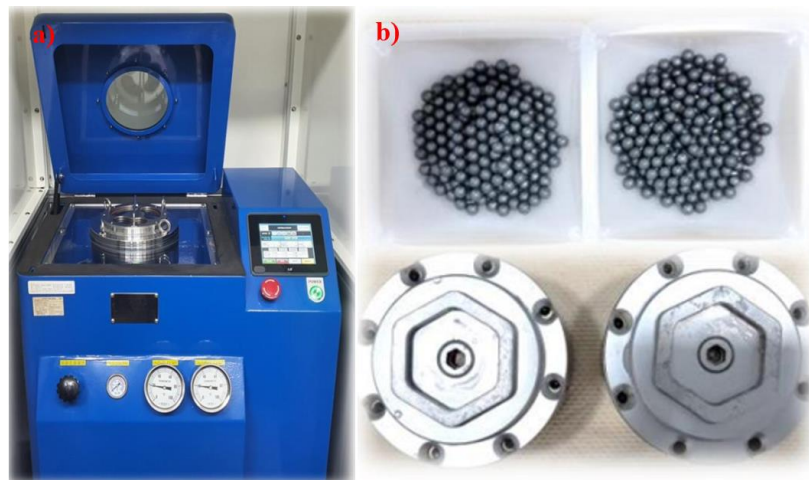
Như đã đề cập trong phần tổng quan, có 3 phương pháp chính được sử dụng để chế tạo vật liệu HEC. Trong đó, chế tạo các loại vật liệu khối HEC thường sử dụng phương pháp trạng thái rắn [15]. Do vậy, trong nghiên cứu này, việc chế tạo vật liệu khối HEC sẽ được thực hiện qua các bước: 1) nghiền bi năng lượng cao; 2) kết khối hỗn hợp bột bằng phương pháp thiêu kết dòng xung plasma (SPS). Trong đó, mục đích của quá trình nghiền bi năng lượng cao là tạo sự đồng đều về thành phần và làm nhỏ kích thước hạt, còn quá trình thiêu kết SPS để kết khối cho vật liệu HEC (HfTiTaZrNb)C. Sơ đồ chế tạo vật liệu khối HEC (HfTiTaZrNb)C được đưa ra trong hình 2.1.



Hình 2.1. Sơ đồ chế tạo mẫu khối HEC (HfTaTiZrNb)C.

a) Phương pháp chuẩn bị hỗn hợp bột (HfTaTiZrNb)C

Để xác định các thông số chế tạo hỗn hợp bột tối ưu cho quá trình kết khối vật liệu HEC, các loại bột ban đầu với kích thước và hình dạng khác nhau được trộn sơ bộ bằng tay trước khi đưa vào thiết bị nghiền bi năng lượng cao để tạo hỗn hợp bột HEC.



Hình 2.2. (a) Ảnh thiết bị nghiền năng lượng cao, (b) bi và cối nghiền hợp kim cứng.

Thiết bị nghiền bi năng lượng cao sử dụng trong luận văn này gồm 2 cối nghiền (Hình 2.2.a) với thể tích mỗi cối nghiền là 100 cm^3 và bi nghiền có đường kính $\phi 5 \text{ mm}$. Vật liệu cối nghiền và bi nghiền được làm từ hợp kim cứng WC (Hình 2.2.b). Để tạo hỗn hợp bột HEC, quá trình nghiền bi năng lượng cao được thực hiện với tốc độ nghiền 600 vòng/phút và tỉ lệ bi/bột là 10/1 trong môi trường không khí. Trong khi đó, thời gian nghiền hỗn hợp bột được khảo sát tại các mốc thời gian 0; 15 và 60 phút nghiền. Trong quá trình nghiền trộn, cối nghiền được làm mát bằng nước để tránh sự bám dính giữa các hạt bột và ngăn ngừa các phản ứng nhiệt không mong muốn có thể xảy ra. Cụ thể, các thông số chế tạo hỗn hợp bột bằng phương pháp nghiền bi năng lượng cao được trình bày trong bảng 2.3.

Bảng 2.3. Thông số chế tạo hỗn hợp bột bằng phương pháp nghiền năng lượng cao.

Các thông số chế tạo bột hỗn hợp (HfTaTiZrNb)C	
Cối nghiền / thể tích	WC / 100 cm^3
Bi nghiền / kích thước	WC / $\phi 5 \text{ mm}$
Tỉ lệ bi : bột (BPR)	10 : 1
Tốc độ (vòng/phút)	600
Thời gian nghiền (phút)	0; 15; 60
Môi trường nghiền	Trong không khí

b) Kết khối hỗn hợp bột bằng phương pháp thiêu kết dòng xung plasma

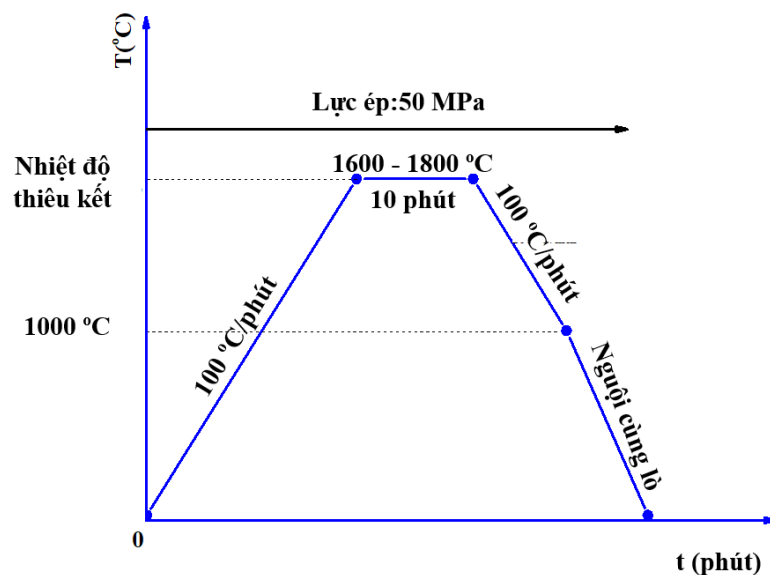
Sau khi kết thúc quá trình nghiền bi năng lượng cao, hỗn hợp bột HEC được lấy ra cho quá trình chế tạo mẫu khối HEC trong thiết bị thiêu kết dòng xung plasma (SPS). Để thực hiện kết khối hỗn hợp bột HEC, khuôn graphite mật độ cao tiêu chuẩn được lựa chọn trong thí nghiệm này (Hình 2.3)



Hình 2.3. Các khuôn graphite mật độ cao.

Quá trình kết khối vật liệu HEC từ hỗn hợp bột có thể được tiến hành như sau: ban đầu, hỗn hợp bột HEC được đưa trực tiếp vào khuôn graphite mật độ cao mà

không cần ép sơ bộ trước để tạo mẫu khối. Nhằm hạn chế sự bám dính giữa mẫu HEC với thành khuôn graphite, trước khi đưa hỗn hợp bột HEC vào khuôn graphite, bề mặt thành khuôn phía trong được bọc lớp giấy cacbon hoặc phủ lớp màng BN. Công đoạn tiếp theo sẽ đưa khuôn graphite đã được điền bột HEC vào buồng lò thiết bị SPS (Model 350 instrument, Sinter Land Inc. Spark plasma system), sau đó hút chân không đạt 5.10^{-3} Pa và tiến hành gia nhiệt. Đầu tiên, mẫu được gia nhiệt từ nhiệt độ phòng đến nhiệt độ thiêu kết 1600°C với tốc độ gia nhiệt $100^{\circ}\text{C}/\text{phút}$. Sau đó giữ nhiệt trong 10 phút tại nhiệt độ thiêu kết SPS. Trong suốt quá trình thiêu kết, lực ép được duy trì tại 50 MPa, trong khi đó nhiệt độ thiêu kết được khảo sát tại các nhiệt độ 1600, 1700, 1800°C . Sau khi kết thúc thời gian giữ nhiệt, nhiệt độ sẽ được giảm xuống với tốc độ làm nguội $100^{\circ}\text{C}/\text{phút}$ cho đến nhiệt độ 1000°C . Cuối cùng, mẫu được làm nguội tự nhiên cùng với buồng thiêu kết, mẫu sau thiêu kết có đường kính $\phi 10 \times 5$ mm. Giản đồ kết khối cho hỗn hợp bột HEC được chỉ ra trên Hình 2.4.



Hình 2.4. Giản đồ thiêu kết hỗn hợp bột HEC bằng phương pháp SPS.

Trước khi xác định một số tính chất đặc trưng của mẫu HEC, bề mặt bên ngoài của các mẫu HEC thiêu kết được mài sơ bộ trên đĩa mài kim cương 600 grit để loại bỏ các tạp chất. Sau đó mẫu tiếp tục được đánh bóng bằng máy đánh bóng trên tấm ni và bột kim cương có kích thước $1 \mu\text{m}$.

2.2. Thiết bị chế tạo mẫu và phương pháp đánh giá tính chất đặc trưng

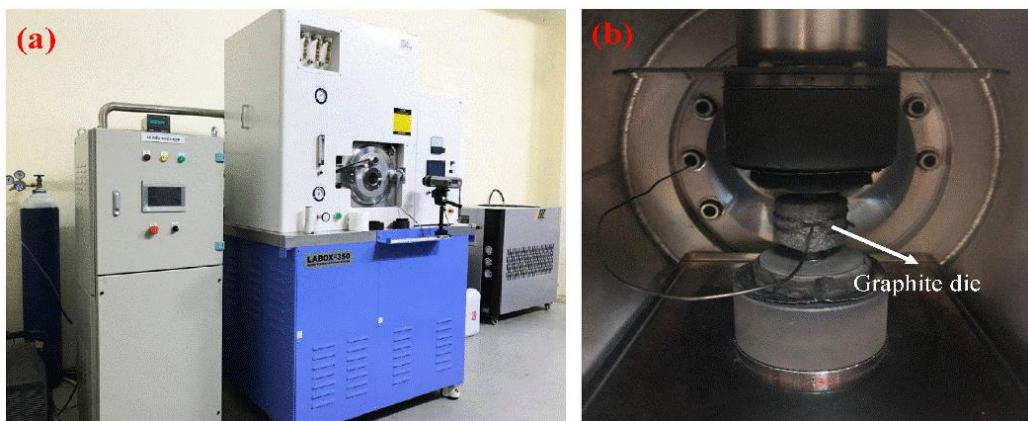
2.2.1. Thiết bị chế tạo mẫu

Thiết bị thiêu kết dòng xung plasma được sử dụng để chế tạo các mẫu khối HEC trong nghiên cứu này. Thông số cơ bản của thiết bị được trình bày dưới đây:

Hệ máy: The LABOX™ Model-350 (SINTER LAND INC.)

- Thể tích buồng lò: 43.96 dm^3

- Đường kính chày trên và dưới: 75mm
- Nhiệt độ tối đa: 2500°C (nhiệt độ làm việc tối đa: 2200°C)
- Lực ép: 0.1~30kN {10.2~3060kgf}
- Khoảng cách chày tối thiểu: 80mm (tối đa: 200mm)
- Chân không tối đa: 5×10^{-3} Pa (Có thể tạo môi trường khí trơ trong quá trình thiêu kết)
- Tốc độ nâng nhiệt: 1~500 K/phút
- Thiết bị đọc nhiệt độ: 2 hệ đọc nhiệt
 - Hỏa quang kế: Phạm vi đo nhiệt từ 600 đến 3000°C
 - Can nhiệt (Loại K): Phạm vi đo nhiệt từ 0 đến 1000°C



Hình 2.5. a) Hệ thiêu kết dòng xung Plasma; b) Bên trong buồng lò SPS.

2.2.2. Phương pháp nghiên cứu tính chất đặc trưng mẫu HEC

a) Phương pháp nghiên cứu cấu trúc

➢ Phương pháp nhiễu xạ tia X

Cấu trúc pha của các mẫu được phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD). Giảm đồ nhiễu xạ tia X có thể cho ta biết một số dữ liệu liên quan đến tinh thể học vật liệu:

- Tính toán hằng số mạng tinh thể thông qua vị trí đỉnh nhiễu xạ của góc 2 theta.
- Kích thước tinh thể tính toán thông qua độ rộng của đỉnh nhiễu xạ.
- Phần trăm tinh thể, phần trăm vô định hình, phần trăm thành phần hoặc mật độ khuyết tật mạng được tính toán thông qua độ cao và diện tích của các đỉnh nhiễu xạ.

Để có thể tính toán khối lượng riêng theo lý thuyết của mẫu HEC (HfTaTiZrNb)C nhằm phục vụ cho tính toán tỉ trọng tương đối của mẫu khối sau thiêu kết. Do đó, hằng số mạng (Lattice constant) sẽ được tính toán thông qua khoảng cách giữa hai mặt mạng của phương trình Bragg:

$$\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin\theta_{hkl} \quad (6)$$

Trong đó, λ là bước sóng của tia X, d là khoảng cách giữa các mặt và θ là góc nhiễu xạ. Từ kết quả d , ta có thể tính toán hằng số mạng tinh thể thông qua các

dạng tinh thể Bravais. Một số phương trình tính toán hằng số mạng tinh thể a, b, c thông qua dạng tinh thể:

$$\text{Cubic:} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (7)$$

$$\text{Tetragonal:} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (8)$$

$$\text{Hexagonal:} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (9)$$

$$\text{Orthorhombic:} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (10)$$

Trong luận văn, các mẫu hỗn hợp bột và mẫu khối sau khi chế tạo được phân tích trên thiết bị nhiễu xạ tia X, PANalytical (hình 2.6).



Hình 2.6. Thiết bị nhiễu xạ tia X PANalytical.

➤ Phương pháp hiển vi điện tử quét



Hình 2.7. Kính hiển vi điện tử quét HITACHI S-4800.

Cấu trúc tế vi của bột nghiền và bề mặt của mẫu quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét trường phát xạ (FE-SEM) có khả năng chụp ảnh độ phân giải cao. Việc tạo ảnh của mẫu vật được thực hiện thông qua việc ghi nhận và phân tích các bức xạ phát ra từ tương tác của chùm điện tử với bề mặt mẫu vật. Xác định thành phần hóa học của mẫu HEC bằng phương pháp phổ phân tán năng lượng tia X. Ngoài ra, dựa trên ảnh SEM, sự phân bố kích thước cũng được xác định bằng phần mềm ImageJ.

Các phép đo và phân tích SEM trong luận văn được thực hiện trên thiết bị kính hiển vi điện tử quét HITACHI S-4800 tại Viện Khoa học vật liệu và Viện KITECH, Hàn Quốc.

b) Khối lượng riêng của mẫu HEC

Khối lượng riêng của mẫu HEC được xác định bằng phương pháp Archimedes trên thiết bị AND GR-202 của Nhật Bản tại Viện Khoa học vật liệu.

Khối lượng riêng của mẫu khi đó được xác định qua công thức:

$$\gamma = m_1 / (m_1 - m_2) \gamma' \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

Trong đó:

- γ (g/cm³) là khối lượng riêng của vật liệu
- m_1 (g) là giá trị khối lượng của mẫu khi cân khô trong không khí
- m_2 (g) là giá trị khối lượng của mẫu khi cân trong nước tinh khiết
- γ' (g/cm³) là giá trị khối lượng riêng của nước tinh khiết bằng 1.

Tỉ trọng tương đối của vật liệu tính theo công thức:

$$\rho = \gamma / \gamma_{lt}$$

- ρ : tỉ trọng tương đối của vật liệu (%)
- γ_{lt} (g/cm³): Khối lượng riêng lý thuyết của vật liệu. Để tính toán tỉ trọng tương đối của các mẫu HEC, khối lượng riêng lý thuyết được xác định là 9,3 g/cm³.

c) Cơ tính của mẫu HEC

- Để đánh giá cơ lý tính của mẫu khối HEC như là độ cứng, độ dai, thiết bị đo độ cứng AKV-C/Mitutiyo tại Viện Khoa học vật liệu được sử dụng để thực hiện các phép đo.

+ Độ cứng HV được tính theo công thức

$$HV = 1,854 * F / d^2 \text{ (kg/mm}^2\text{)} \quad [63]$$

Trong đó: - F tải trọng đặt (30 kgf.)

- $d = (d_1 + d_2) / 2$ với d_1, d_2 là đường chéo của vết đâm

+ Độ dai của hợp kim được xác định theo phương pháp Palmqvist. Theo đó, chỉ số K_{IC} – đặc trưng cho độ dai của vật liệu được xác định dựa vào tổng chiều dài các vết nứt xuất hiện tại 4 góc của vết đâm khi đo độ cứng Vickers.

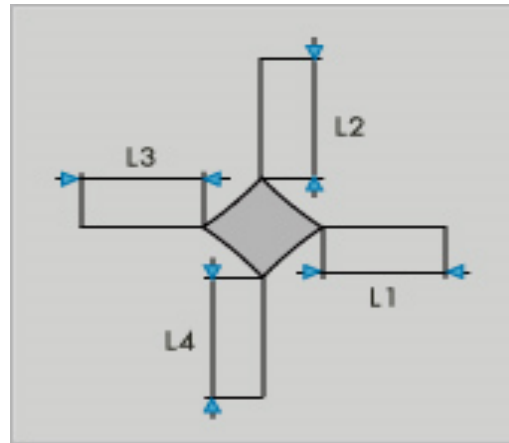
Độ dai phá hủy K_{IC} được tính theo công thức:

$$K_{IC} = 0,0889 \left(\frac{HP}{L} \right)^{1/2} \text{ [MPa.m}^{1/2}\text{]} \quad [64]$$

Trong đó: - H: độ cứng Vickers đo được, GPa

- P: Tải trọng đặt khi đo độ cứng HV, P = 296 N (30 kGf).

- L: Tổng chiều dài các vết nứt (l_1, l_2, l_3, l_4), mm



Hình 2.8. Mô hình vết nứt tại các góc vết đâm độ cứng.

Kết luận chương 2

- Đã lựa chọn nguyên liệu ban đầu và thành phần của hỗn hợp bột HEC (HfTaTiZrNb)C.

- Đưa ra sơ đồ chế tạo HEC (HfTaTiZrNb)C trong đó:

+ Điều kiện nghiền bi năng lượng cao: tốc độ nghiền 600 vòng/phút, tỉ lệ bi/bột: 10/1 trong môi trường không khí. Còn thời gian nghiền trộn thay đổi với các mốc thời gian 0, 15 và 60 phút.

+ Điều kiện thiêu kết SPS: Tốc độ nâng nhiệt 100 °C/phút, áp lực ép 50 MPa, thời gian thiêu kết 10 phút và nhiệt độ thiêu kết thay đổi từ 1600 đến 1800°C.

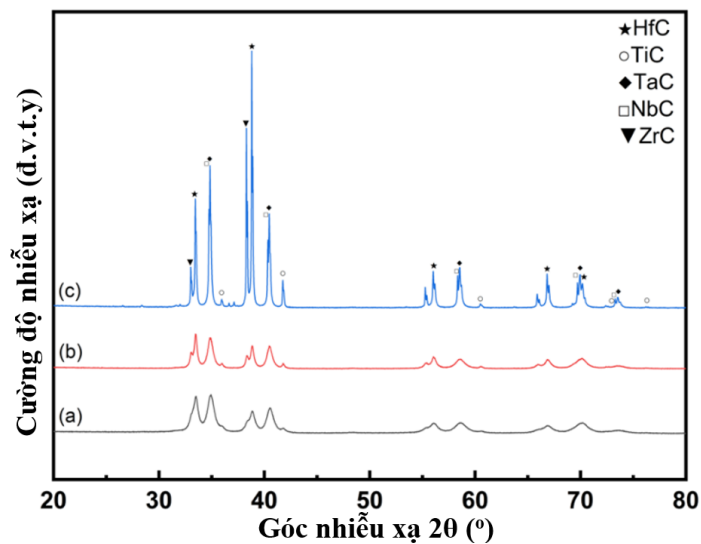
- Đã trình bày các phương pháp nghiên cứu tính chất đặc trưng của mẫu HEC chế tạo.

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của thời gian nghiền đến cấu trúc hạt bột cacbit entropy cao

Trong công nghệ chế tạo mẫu bằng phương pháp luyện kim bột, công đoạn chuẩn bị hỗn hợp bột là bước công nghệ quan trọng, liên quan đến việc lựa chọn các thông số cho quá trình kết khối và ảnh hưởng đến tính chất của vật liệu chế tạo. Do đó, đã có nhiều nghiên cứu được thực hiện để chuẩn bị hỗn hợp bột như: Feng và cộng sự đã nghiên cứu chế tạo bột (HfZrTiTaNb)C bằng phương pháp nghiền bi năng lượng cao với thời gian nghiền 2 giờ, sau đó sử dụng sàng có kích thước mắt lưới 150 μm và loại bỏ các hạt bột kích thước lớn [65]. Zhou và cộng sự đã chuẩn bị hỗn hợp bột (HfZrTiTaNb)C bằng phương pháp nghiền bi trong môi trường cồn với thời gian nghiền 24 giờ [38]. Yan và cộng sự đã chế tạo vật liệu HEC (HfZrTiTaNb)C bằng phương pháp nghiền hành tinh năng lượng cao, sử dụng các loại bột cacbit thương mại có kích thước $< 45 \mu\text{m}$, tốc độ 250 vòng/phút và thời gian nghiền 6 giờ [32]. Các kết quả nghiên cứu trên đều chỉ ra khi kích thước hạt của hỗn hợp bột nhỏ mịn thì có thể giảm được nhiệt độ thiêu kết cho mẫu HEC.

Do đó, trong luận văn này, thời gian nghiền hỗn hợp bột trong máy nghiền năng lượng cao sẽ được khảo sát tại các mốc thời gian 0, 15 và 60 phút. Kết quả giản đồ nhiễu xạ Ronghen của hỗn hợp bột HEC tại các thời gian nghiền khác nhau được trình bày trên hình 3.1.

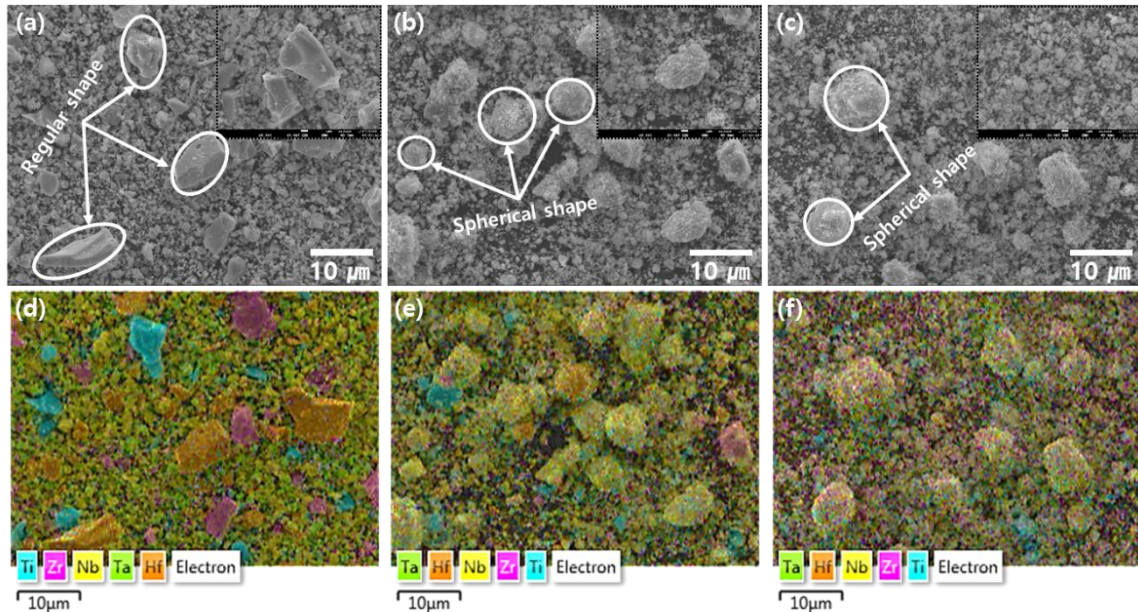


Hình 3.1. Nhiễu xạ tia X mẫu hỗn hợp bột (HfTaTiZrNb)C tại các thời gian nghiền khác nhau: (a) 0 phút, (b) 15 phút, (c) 60 phút.

Hình 3.1 cho thấy, mẫu hỗn hợp được trộn sơ bộ bằng tay (tương ứng với mẫu nghiền 0 phút) chỉ xuất hiện đỉnh nhiễu xạ của một số bột cacbit ban đầu là HfC, TaC. Khi thời gian nghiền tăng lên 15 phút, bắt đầu có sự thay đổi về số lượng và cường độ đỉnh nhiễu xạ. Trong mẫu hỗn hợp bột HEC này đã xuất hiện thêm các

đỉnh nhiễu xạ của ZrC và TiC. Nếu thời gian nghiền tiếp tục tăng lên 60 phút, mẫu hỗn hợp bột HEC thu được xuất hiện thêm nhiều đỉnh nhiễu xạ của các bột cacbit ban đầu. Kết quả này có thể cho thấy sự đồng đều trong hỗn hợp bột thu được với thời gian nghiền 60 phút.

Hình 3.2 trình bày kết quả ảnh FE-SEM và EDS mapping của các mẫu bột HEC (Hf-Ta-Ti-Zr-Nb)C được nghiền tại các thời gian khác nhau.



Hình 3.2. Ảnh FE-SEM và kết quả EDS của hỗn hợp bột (Hf-Ta-Ti-Zr-Nb)C sau nghiền (a,d) 0 phút, (b,e) 15 phút và (c,e) 60 phút.

Hỗn hợp bột sau khi được trộn sơ bộ bằng tay (0 phút nghiền) cho thấy các hạt bột cacbit ban đầu có sự phân tán không đồng đều về thành phần và kích thước hạt. Xuất hiện một số các hạt bột với hình dạng góc cạnh và có kích thước khoảng 10 μm (Hình 3.2 a, d). Sau khi tăng thời gian nghiền lên 15 phút, các hạt cacbit lớn có xu hướng cầu hóa và kích thước hạt bột giảm xuống, nhưng vẫn chưa có sự phân tán đồng đều về thành phần (Hình 3.2 b, e). Tại mẫu hỗn hợp bột với 60 phút nghiền thu được kích thước hạt bột tương đối nhỏ mịn và có sự phân tán đồng đều thành phần (Hình 3.2 c, f). Cụ thể, tại 0 phút nghiền, các hạt cacbit kích thước lớn được xác định là các hạt TiC, HfC, ZrC và hỗn hợp bột cho thấy có sự thiên tích lớn. Sau 15 phút nghiền, hỗn hợp bột cho thấy sự đồng đều hơn, tuy nhiên vẫn xuất hiện các vùng thiên tích với sự có mặt của TiC, ZrC lớn. Quan sát trên các hạt có kích thước lớn, một số hạt vẫn là các hạt cacbit ban đầu, còn một số các hạt khác là do sự tụ đám của các hạt bột nhỏ với sự có mặt của cả 5 thành phần bột. Khi tăng thời gian nghiền lên 60 phút, hỗn hợp bột đồng đều về thành phần và kích thước được giải thích là do các hiệu ứng của quá trình nghiền bi năng lượng cao. Trong giai đoạn từ 0 đến 15 phút nghiền, hiện tượng nghiền nhỏ các hạt cacbit ban đầu là

hiện tượng chủ yếu xảy ra trong hỗn hợp bột. Ở giai đoạn tiếp theo từ 15 đến 60 phút nghiền, các hạt bột cacbit thành phần liên tục kết dính lại với nhau tạo hạt lớn và lại được nghiền nhỏ sau va đập. Quá trình này lặp đi lặp lại tạo ra sự phân bố thành phần đồng đều và kích thước hạt của hỗn hợp bột giảm xuống đáng kể. Nói chung, phương pháp nghiền bi năng lượng cao nhằm mục đích cung cấp năng lượng cho hỗn hợp bột nguyên liệu ban đầu đến khi trở thành hỗn hợp đồng đều về thành phần và nhỏ mịn về kích thước hạt. Năng lượng cần thiết để đạt được hỗn hợp bột với kích thước hạt mong muốn thông qua phương pháp nghiền bi năng lượng cao được biểu thị bằng phương trình Charles như sau:

$$E = g \left(\frac{1}{D_F^a} - \frac{1}{D_I^a} \right) \quad (11)$$

Trong đó, D_I là kích thước hạt ban đầu, E là năng lượng tác dụng và D_F là kích thước hạt cuối cùng, g là hằng số, liên quan đến vật liệu, cấu trúc của máy nghiền bi và điều kiện nghiền bi và số mũ a thường có giá trị từ 1 đến 2. Theo phương trình (11), năng lượng cần thiết cho quá trình nghiền hỗn hợp bột phụ thuộc vào sự khác nhau giữa kích thước hạt ban đầu và kích thước hạt cuối cùng. Năng lượng này được quyết định bởi tốc độ quay N của máy nghiền và một số các thông số phụ khác. Trong đó, N là số vòng quay trên một đơn vị thời gian và được biểu thị theo phương trình dưới đây:

$$t = C \frac{d^2}{N^{1/2}} \quad (12)$$

Trong đó: d là đường kính của bi nghiền

C là hằng số thực nghiệm, thay đổi tùy thuộc vào quy trình nghiền.

Theo phương trình (12), thời gian cần thiết để đạt được kích thước hạt mong muốn tỉ lệ nghịch với tốc nghiền. Khi tốc độ nghiền càng cao thì thời gian nghiền để thu được kích thước hạt yêu cầu sẽ ngắn lại bởi vì khả năng cung cấp năng lượng lớn ngay lập tức. Ví dụ, để nghiền mịn (vài chục μm) bột silic thô bằng phương pháp nghiền bi năng lượng thấp thông thường, quá trình nghiền sẽ cần một khoảng thời gian lên đến hàng chục giờ đồng hồ, nhưng khi sử dụng phương pháp nghiền bi năng lượng cao, thời gian nghiền sẽ giảm xuống đáng kể, có khi chỉ mất dưới một giờ đồng hồ là đã đạt được kích thước hạt vài chục μm . Vì vậy, nghiền bi năng lượng cao có thể được sử dụng để nghiền mịn một cách hiệu quả các vật liệu khó nghiền như các loại bột thô, cứng hoặc cacbit trong một khoảng thời gian ngắn. Điều này phù hợp với nghiên cứu chế tạo hỗn hợp bột HEC (HfTaTiZrNb)C đã được thực hiện của Song và các cộng sự [66].

Thêm vào đó, khi thực hiện nghiền hỗn hợp bột HEC với thời gian > 60 phút, lúc này hỗn hợp bột thu được có kích thước rất nhỏ mịn, năng lượng bề mặt lớn, sẽ

đễ gây ra các phản ứng cháy khi tiếp xúc với ô xi trong không khí (Hình 3.3). Do đó, thời gian nghiền hỗn hợp bột HEC nên được chọn 60 phút nghiền để đảm bảo sự đồng đều về kích thước và thành phần hóa học, không xảy ra các phản ứng cháy trong quá trình thao tác.



Hình 3.3. Hỗn hợp bột được nghiền > 60 phút sẽ dễ gây ra phản ứng cháy khi thao tác.

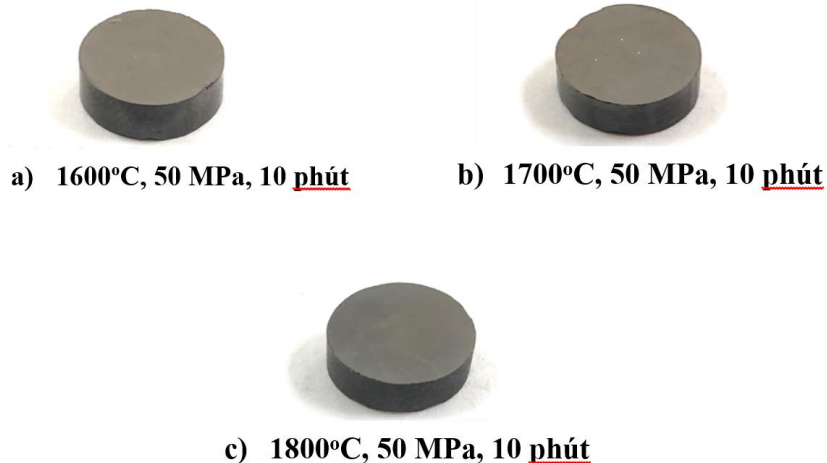
3.2. Kết khối hỗn hợp bột HEC (HfTaTiZrNb)C bằng phương pháp SPS một bước

Trong phương pháp thiêu kết dòng xung plasma (SPS), tính chất của vật liệu thiêu kết sẽ được quyết định bởi các thông số như: nhiệt độ, áp lực ép hay thời gian thiêu kết. Thông thường, các khuôn làm bằng graphit sẽ chịu được áp lực ép tối đa khoảng 50-55 MPa, do đó để đảm bảo cho khuôn graphit không bị vỡ nứt hoặc biến dạng tại nhiệt độ thiêu kết, thông số áp lực ép được lựa chọn và giữ cố định tại 50 MPa cho tất cả các mẫu HEC (HfTaTiZrNb)C chế tạo. Bên cạnh đó, thông số về nhiệt độ cũng ảnh hưởng lớn đến cấu trúc và tính chất của vật liệu thiêu kết. Đã có nhiều nghiên cứu về ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết được thực hiện: Zhou và các cộng sự [38] đã khảo sát nhiệt độ thiêu kết của hệ HEC (TiZrHfNbTa)C với khoảng nhiệt độ thiêu kết từ 1000 °C đến 1950 °C, mà không sử dụng áp lực ép. Kết quả cho thấy mẫu sau thiêu kết có cấu trúc đơn pha FCC tại nhiệt độ 1950 °C. Chen và các cộng sự [30] đã nghiên cứu độ co ngót của mẫu gốm xốp HEC (Zr_{0.2}Hf_{0.2}Ti_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})C chế tạo bằng phương pháp thiêu kết không áp lực trong môi trường khí bảo vệ. Kết quả chỉ ra việc co ngót của hệ HEC (Zr_{0.2}Hf_{0.2}Ti_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})C kết thúc tại nhiệt độ 1600 °C.

Trong nghiên cứu này, nhiệt độ thiêu kết SPS sẽ được khảo sát tại các nhiệt độ 1600, 1700 và 1800 °C. Chi tiết các thông số của quá trình thiêu kết SPS được trình bày trên bảng 3.1.

Bảng 3.1. Điều kiện kết khối bằng phương pháp SPS của các mẫu chế tạo từ hỗn hợp bột (Hf-Ta-Ti-Zr-Nb)C sau nghiền bi năng lượng cao 60 phút.

Mẫu	Lực ép (MPa)	Nhiệt độ (°C)	Tốc độ nâng nhiệt (°C/phút)	Thời gian thiêu kết (phút)	Chân không (Pa)
a	50	1600	100	10	10^{-3}
b	50	1700	100	10	10^{-3}
c	50	1800	100	10	10^{-3}

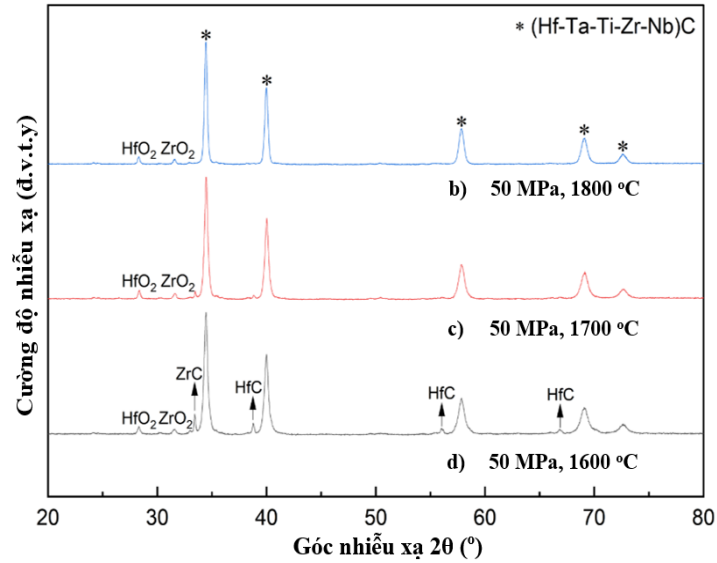


Hình 3.4. Ảnh mẫu khối HEC (Hf-Ta-Ti-Zr-Nb)C được thiêu kết SPS tại các nhiệt độ khác nhau: (a) 1600 °C, (b) 1700 °C và (c) 1800 °C.

Các thông số chính của hỗn hợp bột sau nghiền năng lượng cao liên quan đến quá trình thiêu kết SPS bao gồm kích thước của các hạt bột, tính đồng nhất của hỗn hợp bột, và hình dạng hạt liên quan đến tính linh động và khả năng khuếch tán trong quá trình thiêu kết [67]. Đối với các vật liệu có nhiệt độ nóng chảy cao, chẳng hạn như HEC, kích thước hạt ban đầu càng nhỏ thì có thể giảm được nhiệt độ thiêu kết xuống thấp hơn so với kích thước hạt bột lớn [68]. Trên thực tế, trong một số các nghiên cứu gần đây về chế tạo HEC, quá trình thiêu kết được thực hiện ở nhiệt độ cao, trên 2000 °C. Tuy nhiên, trong nghiên cứu này, nhiệt độ thiêu kết SPS được khảo sát là thấp hơn, trong khoảng từ 1600 đến 1800 °C với mục đích để kiểm tra hành vi thiêu kết của hỗn hợp bột và xác định mối quan hệ giữa chế độ nghiền bi năng lượng cao với điều kiện thiêu kết.

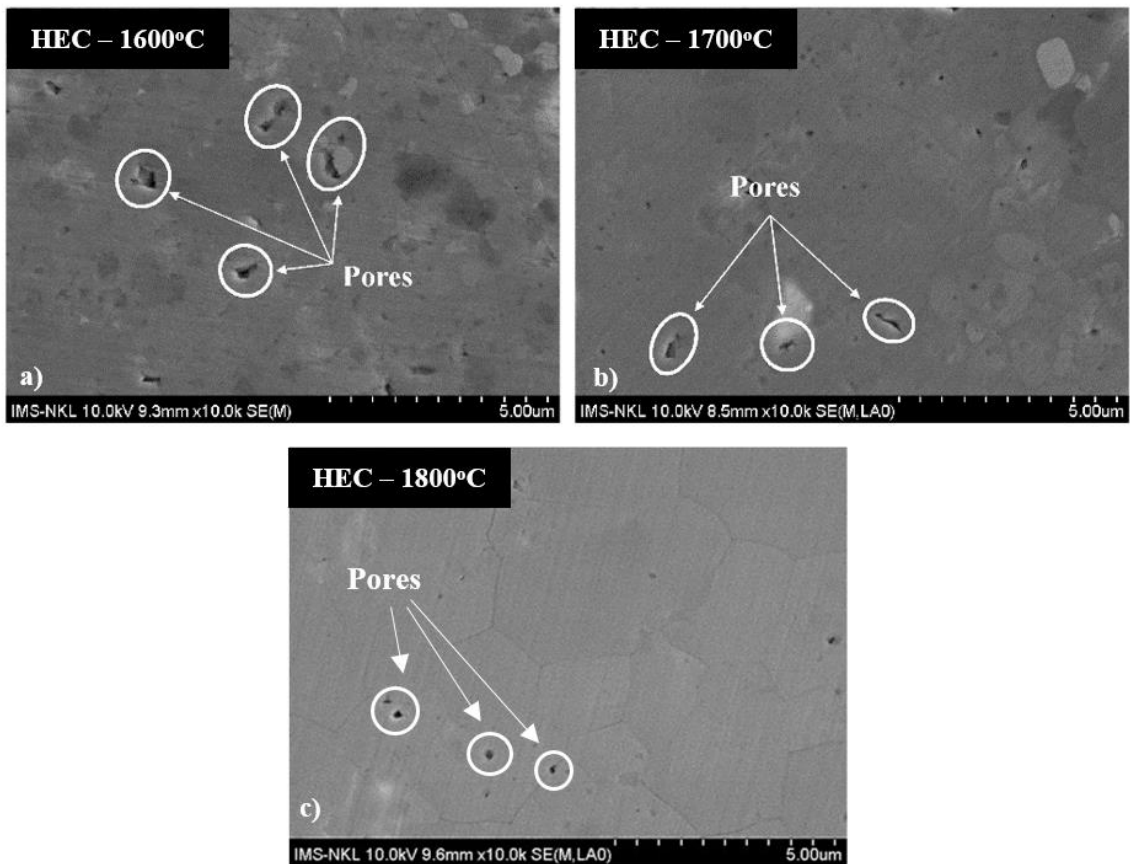
Kết quả nhiễu xạ tia X của mẫu khối HEC (HfTaTiZrNb)C tại các nhiệt độ khác nhau được chỉ ra trên hình 3.5. Trên giản đồ nhiễu xạ cho thấy, tất cả các mẫu sau thiêu kết SPS tại nhiệt độ từ 1600 đến 1800 °C đã xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ của HEC (HfTaTiZrNb)C, tương ứng với cấu trúc lập phương tâm mặt (FCC). Riêng mẫu khối (HfTaTiZrNb)C thiêu kết tại 1600 °C, ngoài các đỉnh nhiễu xạ của

(HfTaTiZrNb)C, vẫn tồn tại các đỉnh nhiễu xạ của bột cacbit ban đầu là HfC, ZrC và các đỉnh nhiễu xạ của các ôxít HfO₂ và ZrO₂ có cường độ thấp. Thêm vào đó, các đỉnh nhiễu xạ có độ rộng phổ lớn chỉ ra cấu trúc tinh thể chưa hoàn chỉnh của vật liệu HEC (HfTaTiZrNb)C. Khi nhiệt độ thiêu kết tăng lên 1700 và 1800 °C, trên giản đồ nhiễu xạ tia X không còn xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ của ZrC và HfC. Tuy nhiên, vẫn thấy sự có mặt các đỉnh nhiễu xạ của ôxít HfO₂ và ZrO₂ với cường độ thấp, tương tự như mẫu HEC thiêu kết tại 1600 °C. Sự có mặt của các pha tạp ôxít trong các mẫu khối HEC có thể được hình thành trong quá trình nghiền năng lượng cao. Kết quả này cũng đã được chỉ ra trong nghiên cứu của Moskovskikh và các cộng sự [29] khi chế tạo mẫu khối (Hf-Ta-Ti-Zr-Nb)C đã cho thấy sự tồn tại của các pha tạp oxit HfO₂, ZrO₂ và ZrHfO_x. Theo các tài liệu đã được công bố trước đây, khả năng tự khuếch tán của kim loại không phụ thuộc vào khả năng tự khuếch tán của C trong cacbit; vì tốc độ tự khuếch tán C phụ thuộc vào nồng độ C, trong khi tốc độ tự khuếch tán của kim loại trong cacbit không phụ thuộc vào nồng độ C [69]. Quá trình tự khuếch tán C gồm hai bước, nguyên tử C sẽ chiếm một vị trí tứ diện trống trước khi di chuyển vào vị trí C trống gần nhất. Vì vậy, đối với sự tự khuếch tán C, quá trình xảy ra khi chỉ cần cung cấp năng lượng cho sự dịch chuyển của nguyên tử. Mặt khác, sự khuếch tán của kim loại chỉ xảy ra khi hình thành một vị trí trống kim loại gần nhất; do đó quá trình khuếch tán xảy ra khi cung cấp đủ năng lượng cho cả sự hình thành vị trí trống và cả sự dịch chuyển của nguyên tử kim loại. Như vậy, hệ số tự khuếch tán C đo được có xu hướng cao hơn so với hệ số tự khuếch tán của kim loại trong cacbit [70]. Điều này giải thích khả năng thiêu kết của vật liệu HEC xảy ra ở nhiệt độ thấp hơn rất nhiều so với nhiệt độ nóng chảy của các cacbit thành phần (HfC: 3900 °C; ZrC: 3532 °C; TaC: 3880 °C; TiC: 3160 °C; NbC: 3490 °C). Như vậy, có thể nhận xét rằng cấu trúc của HEC (HfTaTiZrNb)C phụ thuộc vào nhiệt độ thiêu kết, với nhiệt độ thiêu kết từ 1700 °C trở lên, mẫu khối HEC (HfTaTiZrNb)C đã thu được cấu trúc hoàn chỉnh. Ngoài ra, hình 3.5 còn cho thấy các đỉnh nhiễu xạ của mẫu (HfTaTiZrNb)C trở nên nhọn hơn khi nhiệt độ thiêu kết tăng lên. Điều này có thể giải thích là do hiện tượng làm thô hóa kích thước hạt [71]. Một đặc điểm khác của HEC là sự biến dạng mạng tinh thể được tạo ra trong mạng FCC của các cation bằng cách sắp xếp ngẫu nhiên năm ion kim loại làm cho các anion bị dịch chuyển ra khỏi vị trí lý tưởng của chúng để điều chỉnh sự biến dạng [72,73]. Hành vi biến dạng mạng tinh thể của HEC cho thấy ở nhiệt độ thiêu kết càng cao thì sự giãn nở mạng tinh thể càng lớn. Điều này được thể hiện qua việc tăng hằng số mạng từ 0,3 đến 0,75 Å khi nhiệt độ thiêu kết tăng từ 1600 lên 1800 °C (trong đó hằng số mạng được tính toán dựa trên công thức (6) và (7)).



Hình 3.5. Giải đồ nhiễu xạ tia X của mẫu khối (HfTaTiZrNb)C bằng phương pháp SPS một bước tại các nhiệt độ: (a) 1600 °C, (b) 1700 °C và (c) 1800 °C.

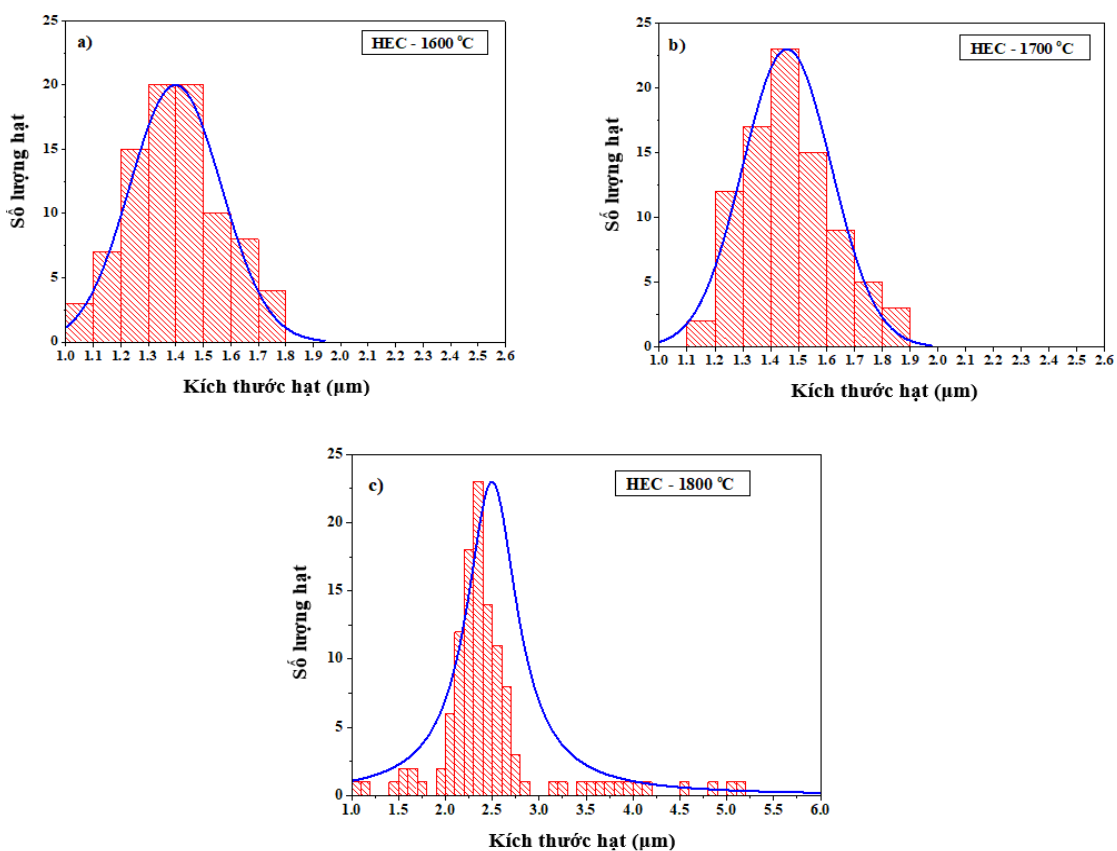
Ảnh SEM bề mặt của các mẫu (HfTiTaZrNb)C thiêu kết SPS ở các nhiệt độ khác nhau được trình bày trong hình 3.6.



Hình 3.6. Ảnh SEM bề mặt của các mẫu HEC (HfTiTaZrNb)C được kết khối ở nhiệt độ (a) 1600 °C, (b) 1700 °C và (c) 1800 °C.

Quan sát trên ảnh SEM với mẫu thiêu kết ở 1600 °C (Hình 3.6a), có sự xuất hiện của một vài hạt sáng màu. Dựa trên kết quả phân tích XRD (Hình 3.5) có thể dự đoán đây là các hạt của vật liệu cacbit ban đầu như HfC hoặc ZrC. Khi nhiệt độ thiêu kết SPS tăng lên thì các hạt này có xu hướng giảm dần và không thấy xuất hiện ở nhiệt độ thiêu kết SPS 1800 °C (Hình 3.6c). Ngoài ra, trên bề mặt mẫu khối HEC thiêu kết SPS tại nhiệt độ từ 1600 đến 1800 °C, có sự tồn tại của các lỗ xốp. Khi nhiệt độ thiêu kết SPS tăng lên thì số lượng và kích thước lỗ xốp cũng giảm đi đáng kể.

Sự phân bố kích thước hạt của mẫu (HfTiTaZrNb)C được xác định bằng phần mềm ImageJ trên hình 3.7.

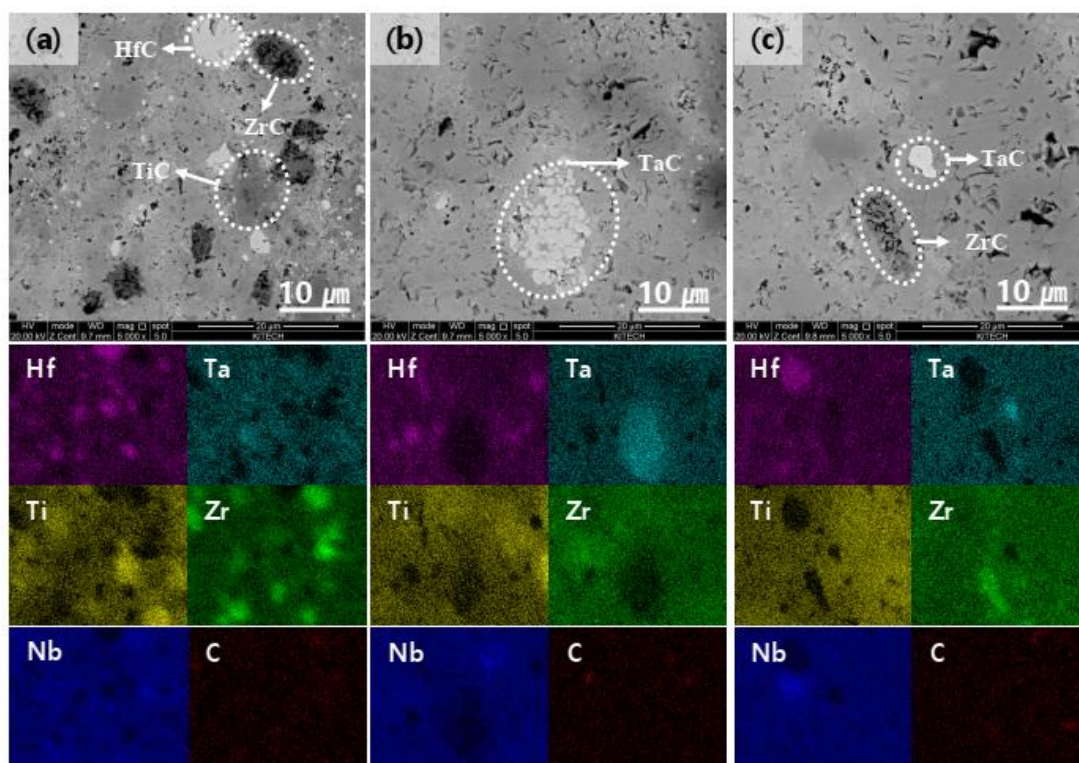


Hình 3.7. Biểu đồ phân bố kích thước hạt của các mẫu (HfTiTaZrNb)C được kết khối ở nhiệt độ (a) 1600 °C, (b) 1700 °C và (c) 1800 °C.

Khi nhiệt độ thiêu kết SPS tăng thì kích thước hạt có xu hướng tăng theo. Cụ thể, với nhiệt độ thiêu kết SPS từ 1600 đến 1700 °C, kích thước hạt trung bình của mẫu (HfTiTaZrNb)C là $1,5 \pm 0,2 \mu\text{m}$ và tăng lên $2,3 \pm 0,3 \mu\text{m}$ khi mẫu được thiêu kết tại 1800 °C. Tuy nhiên, có thể thấy việc tăng là không đáng kể khi vẫn giữ được kích thước hạt khoảng 1 – 2,5 µm nhưng số lượng và kích thước lỗ xốp đã giảm nhiều, điều này làm tăng mật độ xít chặt cho mẫu khối HEC. Theo các nghiên cứu trước đã chỉ ra, kích thước hạt trung bình của mẫu (HfZrTiTaNb)C nằm trong khoảng 0,9 µm - 16 µm, tùy thuộc vào điều kiện thiêu kết và kích thước bột ban đầu. Feng và

cộng sự [65] đã chế tạo các mẫu HEC (HfZrTiTaNb)C bằng phương pháp ép nóng tại nhiệt độ 1900 °C, mẫu thu được có kích thước hạt trung bình là 0,9 μm . Zhou và cộng sự [38] đã kết khối mẫu HEC (HfZrTiTaNb)C từ bột cacbit thương mại thông qua phương pháp SPS tại nhiệt độ 1950 °C cho kích thước hạt trung bình khoảng 2 μm . Yan và cộng sự [32] đã nghiên cứu chế tạo HEC (Hf, Zr, Ti, Ta, Nb)C bằng phương pháp nghiền năng lượng cao kết hợp SPS ở 2000 °C. Các mẫu thu được có kích thước hạt trung bình là $16,4 \pm 0,5 \mu\text{m}$. Tương tự, Sarker và các cộng sự [50] cũng đã chế tạo HEC (HfZrTiTaNb)C từ bột cacbit thương mại thông qua phương pháp SPS ở 2200 °C cho kết quả kích thước hạt trung bình hơn 10 μm . Như vậy, trong nghiên cứu này, kích thước hạt của mẫu HEC thu được tương đối nhỏ mịn ($\sim 1 \mu\text{m}$) tại nhiệt độ 1800°C, thấp hơn so với đa số các nghiên cứu trước đây.

Kết quả ảnh SEM mặt cắt ngang và EDS mapping của các mẫu (HfTiTaZrNb)C sau thiêu kết SPS được thể hiện trong Hình 3.8.



Hình 3.8. Ảnh FE-SEM mặt cắt và kết quả phổ EDS mapping các mẫu khối HEC (Hf-Ta-Ti-Zr-Nb)C được kết khối ở các nhiệt độ (a) 1600 °C, (b) 1700 °C và (c) 1800 °C.

Tương tự như kết quả đã chỉ ra trên ảnh SEM bề mặt hình 3.6, kết quả ảnh SEM mặt cắt ngang và phổ EDS mapping mẫu HEC cho thấy mẫu thiêu kết SPS tại 1600 °C vẫn tồn tại các hạt cacbit HfC, ZrC, TiC và một số lỗ xốp với kích thước nhỏ. Khi nhiệt độ thiêu kết SPS tăng lên 1700 và 1800 °C, vẫn thấy xuất hiện một số hạt cacbit của TaC, HfC và ZrC. Tuy nhiên, đã có sự phân bố đồng đều hơn và số lượng

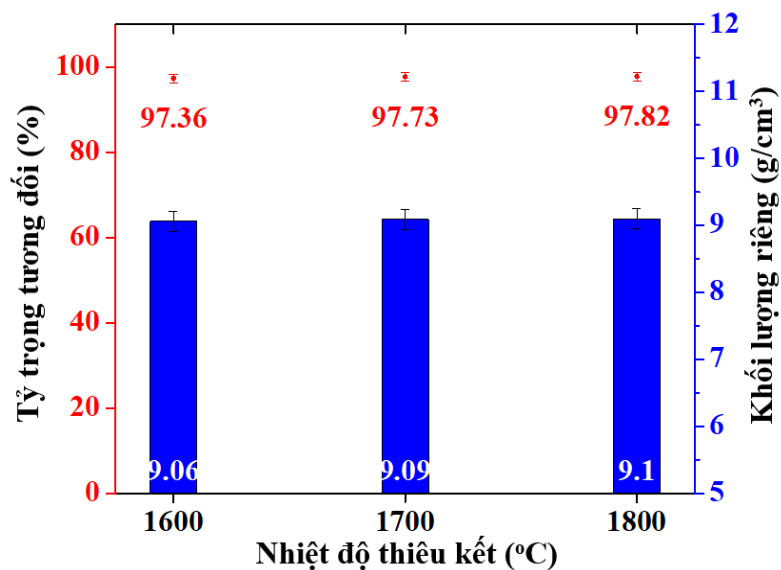
các hạt cacbit này cũng giảm đi đáng kể so với mẫu thiêu kết ở 1600 °C. Hơn nữa, quan sát thấy số lượng và kích thước lỗ xốp đã giảm xuống tại nhiệt độ thiêu kết này.

Việc hỗn hợp bột sau nghiền có kích thước nhỏ và có sự phân bố đồng đều giúp tăng diện tích bề mặt tiếp xúc thúc đẩy quá trình khuếch tán và giảm nhiệt độ thiêu kết SPS. Qua đó, có thể khẳng định rằng quá trình thiêu kết của bột HEC có liên quan chặt chẽ đến quá trình chế tạo bột trước quá trình thiêu kết mà cụ thể ở đây là quá trình nghiền bi năng lượng cao. Điều này có thể được giải thích bằng cách sử dụng mối quan hệ ứng suất – biến dạng dưới đây:

$$\dot{\epsilon} = A \left(\frac{DGb}{kT} \right) \left(\frac{\sigma}{G} \right)^n \quad (13)$$

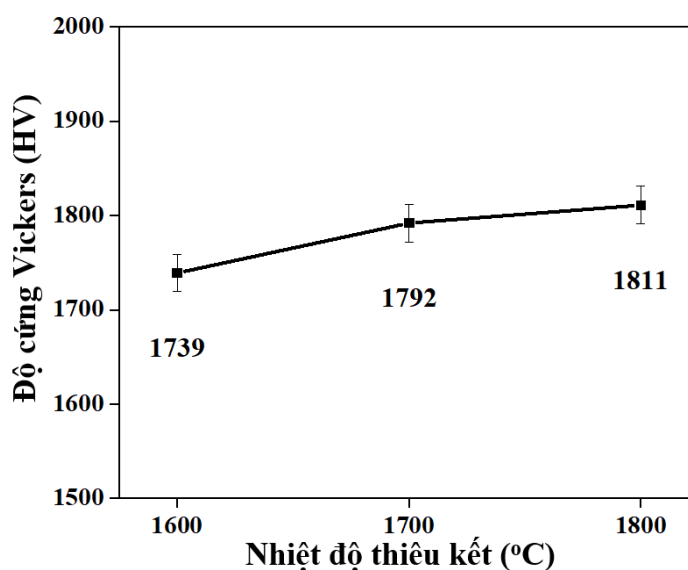
Ở đây, D là hệ số khuếch tán, k là hằng số Boltzmann và n là chỉ số ứng suất (n là số mũ tương ứng với 1/m khi m là độ nhạy tốc độ biến dạng). G là môđun trượt động học, b là vectơ Burgers, A là hàm vi cấu trúc (biểu thị ảnh hưởng của kích thước hạt và mật độ lệch), và T là nhiệt độ tuyệt đối. Kích thước hạt (A) của hỗn hợp bột sau nghiền và hệ số khuếch tán D bị ảnh hưởng bởi nhiệt độ thiêu kết, có xu hướng tăng khi nhiệt độ thiêu kết tăng. Do đó, theo mối quan hệ ở trên, kích thước hạt nhỏ làm tăng biến dạng cuối cùng (ϵ), nâng cao tốc độ kết khối vi mô.

Trong ngành công nghiệp chế tạo dụng cụ cắt hiện nay đòi hỏi vật liệu cacbit vừa có độ cứng cao, vừa đảm bảo độ dai phá hủy do những đặc tính này liên quan trực tiếp đến hiệu suất cắt gọt và tuổi thọ của dụng cụ. Để đảm bảo độ ổn định về cơ tính trong chế tạo, mật độ xít chặt cao của mẫu sau quá trình thiêu kết là yêu cầu bắt buộc. Hình 3.9 trình bày khối lượng riêng và tỉ trọng tương đối của các mẫu HEC được thiêu kết tại các nhiệt độ khác nhau.



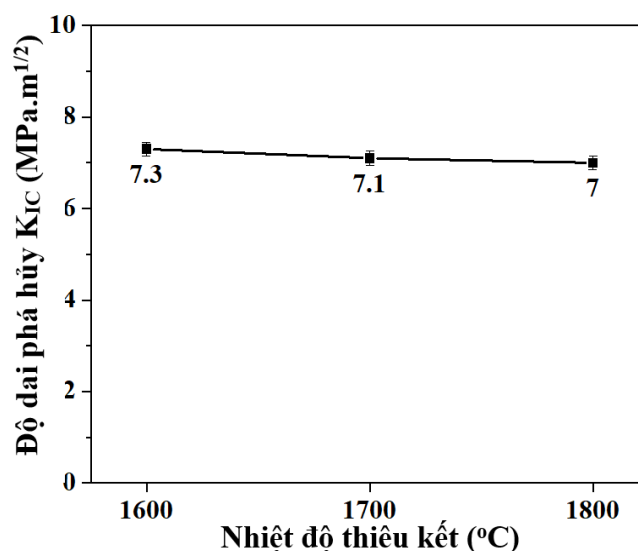
Hình 3.9. Khối lượng riêng và tỉ trọng tương đối của các mẫu khối (Hf-Ta-Ti-Zr-Nb)C tại các nhiệt độ thiêu kết SPS 1600 °C, 1700 °C và 1800 °C.

Kết quả cho thấy tỉ trọng tương đối của mẫu (HfZrTiTaNb)C tăng từ 97,36 % lên 97,73 và cao nhất là 97,8 % tỉ lệ thuận với sự tăng của nhiệt độ thiêu kết từ 1600 đến 1800 °C. Kết quả thu được này phù hợp với các kết quả đã được chỉ ra trên hình 3.6 và 3.8. So sánh với các kết quả nghiên cứu trước, Yan và các cộng sự [32] đã chế tạo mẫu khối (HfZrTiTaNb)C bằng phương pháp SPS ở 2000 °C và đạt tỉ trọng tương đối 93 %. Wang và cộng sự [60] đã chế tạo mẫu HEC (Hf, Zr, Ti, Ta, Nb)C với tỉ trọng tương đối từ 92,7 % đến 94,9 % bằng phương pháp SPS ở 2000 °C. Nhóm nghiên cứu sau đó thực hiện kết khối mẫu (Hf, Zr, Ti, Ta, Nb)C từ bột cacbit thương mại có kích thước hạt < 3 μm bằng phương pháp HP ở 1800 °C cho kết quả tỉ trọng tương đối đạt 95,3 % [74]. Hỗn hợp bột sau nghiền với độ đồng đều thành phần cao và kích thước hạt nhỏ tạo điều kiện khuếch tán tốt trong quá trình thiêu kết là nguyên nhân chính giúp cho mẫu khối trong nghiên cứu đạt mật độ cao ngay ở nhiệt độ thiêu kết thấp 1600 °C. Bên cạnh đó, điều kiện nhiệt độ và áp lực trong quá trình SPS cũng là nguyên nhân tác động đến khả năng khuếch tán tốt tạo độ xít chặt của mẫu [75]. Sự khuếch tán sẽ xảy ra chậm hơn khi phân bố thành phần đồng đều hơn, khi mật độ xít chặt cao đạt được trong quá trình thiêu kết, cùng với sự hình thành cấu trúc đơn pha entropy cao, cơ chế khuếch tán chậm sẽ xảy ra ngăn chặn quá trình khuếch tán thể tích trong vật liệu. Do đó, ngay cả khi nhiệt độ thiêu kết tăng cao hơn cũng sẽ không làm tăng mật độ xít chặt của vật liệu. Hơn nữa, trong trường hợp cacbit có điểm nóng chảy rất cao, nhiệt độ thiêu kết sẽ thấp hơn nhiều so với điểm nóng chảy, từ đó rất khó đạt được mật độ lý thuyết. Mật độ 96-98 % được coi là mật độ cao đối với vật liệu khối cacbit không chất kết dính [76].



Hình 3.10. Kết quả độ cứng Vickers của các mẫu khối (HfTaTiZrNb)C tại các nhiệt độ 1600 °C, 1700 °C và 1800 °C.

Hình 3.10 trình bày kết quả giá trị độ cứng trung bình mẫu khối (HfTaTiZrNb)C thiêu kết SPS ở các nhiệt độ khác nhau. Kết quả chỉ ra rằng độ cứng của mẫu khối tăng khi tăng nhiệt độ thiêu kết, độ cứng của mẫu khối HEC (HfTaTiZrNb)C đạt các giá trị 1739, 1792 và 1811 HV tương ứng với nhiệt độ thiêu kết là 1600, 1700 và 1800 °C. Kết quả này có thể được giải thích là do các nguyên tử tại nhiệt độ cao có tính linh động tốt, trong quá trình làm nguội nhanh từ nhiệt độ cao này dễ gây ra các khuyết tật mạng tinh thể hơn [77]. Ngoài ra, sự đồng đều về thành phần, đồng nhất về cấu trúc hoặc mật độ xít chặt cao hơn cũng là nguyên nhân làm tăng độ cứng cho mẫu HEC chế tạo. Khi mẫu HEC có cấu trúc đơn pha FCC chiếm tỉ lệ cao sẽ làm tăng cường các hiệu ứng entropy cao của vật liệu dẫn đến việc cải thiện cơ tính. Trong nghiên cứu của Wang và các cộng sự [60] đã chỉ ra độ cứng Vickers mẫu HEC (HfZrTiTaNb)C đạt giá trị là 16,2-17,1 GPa khi chế tạo mẫu bằng phương pháp SPS ở nhiệt độ 2000 °C và áp lực ép 9,8 N. Feng và cộng sự [65] đã chế tạo HEC (HfZrTiTaNb)C bằng phương pháp nghiền bi năng lượng cao, kết hợp với ép nóng ở 1850 °C đã cho mẫu sau khi thiêu kết có giá trị độ cứng Vickers là 24,8 GPa. Harrington và cộng sự [27] đã chỉ ra độ cứng của mẫu HEC (Hf-Ta-Zr-Nb-Ti)C có độ cứng 32 ± 2 GPa.



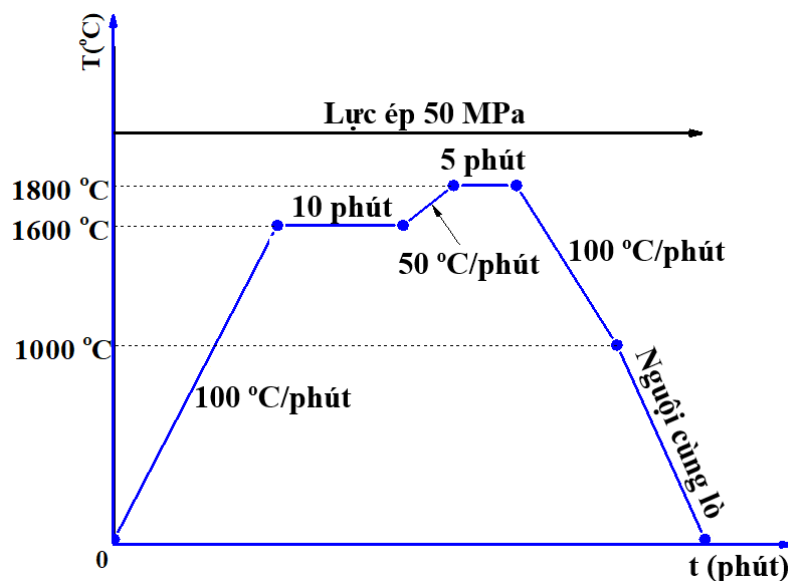
Hình 3.11. Độ dai phá hủy (K_{1C}) của các mẫu khối HEC (HfTaTiZrNb)C được kết khối ở các nhiệt độ (A) 1600 °C, (B) 1700 °C và (C) 1800 °C.

Hình 3.11 trình bày kết quả độ dai phá hủy của các mẫu HEC thiêu kết ở các nhiệt độ khác nhau. Giá trị độ dai phá hủy không có sự thay đổi nhiều khi tăng nhiệt độ thiêu kết SPS, mẫu khối (HfTaTiZrNb)C tại nhiệt độ thiêu kết 1600 °C có giá trị độ dai là 7,3 MPa·m^{1/2}. Khi nhiệt độ thiêu kết SPS tăng lên thì độ dai có xu hướng giảm xuống, cụ thể tại nhiệt độ thiêu kết SPS 1700 °C, độ dai của mẫu (HfTaTiZrNb)C thu được 7,1 MPa · m^{1/2}, giảm xuống còn 7 MPa · m^{1/2} tại nhiệt độ

thiêu kết SPS 1800 °C. Kết quả này có thể là do ảnh hưởng bởi mật độ xít chặt, khi nhiệt độ thiêu kết SPS tăng, mật độ xít chặt tăng theo. Hay nói cách khác là làm giảm số lượng lỗ xốp, dẫn tới mẫu có tính liên tục và đồng nhất, tạo điều kiện để vết nứt phát triển làm giảm độ dai phá hủy. Điều này cũng phù hợp với kết quả nghiên cứu đã được thực hiện bởi Pötschke và nhóm nghiên cứu [80]. Ngoài ra, trong nghiên cứu của T. Kuo-Ming [76] đã chỉ ra độ dai của mẫu khối WC khi không sử dụng chất kết dính có giá trị $6,56 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, giá trị này thấp hơn 10 % so với mẫu khối $(\text{HfTaTiZrNb})\text{C}$ chế tạo. Kết quả thu được này cũng gợi ý tiềm năng ứng dụng và thay thế cho vật liệu cacbit WC truyền thống trong ngành dụng cụ cắt và khuôn mẫu.

3.3. Kết khối hỗn hợp bột cacbit entropy cao bằng phương pháp SPS hai bước

Như đã trình bày ở phần tổng quan, khi phương pháp thiêu kết hai bước được sử dụng để kết khối vật liệu gốm sẽ cho kết quả mật độ xít chặt cũng như cơ tính cao hơn so với phương pháp thiêu kết một bước ở cùng điều kiện. Do đó, trong nghiên cứu này, quy trình thiêu kết SPS hai bước đã được thực hiện nhằm nâng cao mật độ xít chặt và độ cứng của mẫu HEC $(\text{HfZrTiTaNb})\text{C}$. Giản đồ thiêu kết SPS hai bước được đưa ra trên hình 3.12.



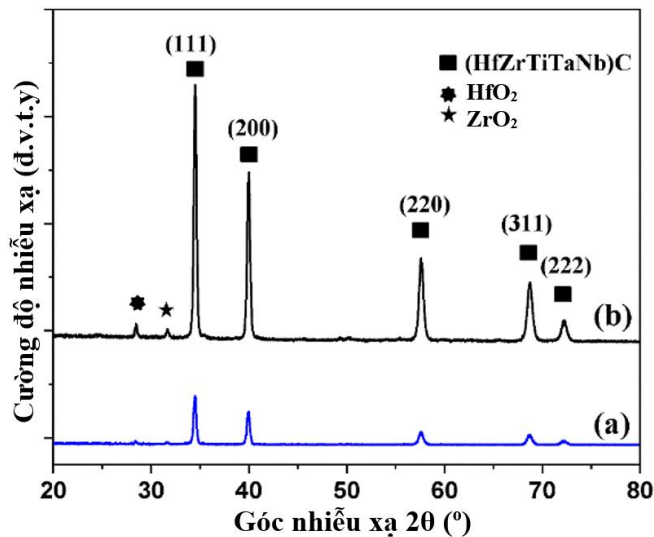
Hình 3.12. Giản đồ thiêu kết hai bước kết khối vật liệu HEC $(\text{HfZrTiTaNb})\text{C}$.

Ở bước đầu tiên, mẫu được gia nhiệt đến 1600 °C với tốc độ giống như quy trình thiêu kết SPS một bước và giữ tại nhiệt độ này trong 10 phút. Ở bước tiếp theo, tiếp tục tăng nhiệt độ lên 1800 °C với tốc độ nâng nhiệt giảm xuống còn 50 °C/phút và giữ ở nhiệt độ này trong 5 phút. Sau khi thời gian giữ nhiệt kết thúc, nhiệt độ sẽ giảm xuống 1000 °C với tốc độ nguội là 100 °C/phút và sau đó nguội cùng lò. Các điều kiện thiêu kết khác như: độ chân không, áp lực ép đẳng trục (50

MPa) vẫn được giữ như trong trường hợp thiêu kết một bước. Mẫu sau khi thiêu kết SPS cũng được mài và đánh bóng để đi kiểm tra một số tính chất đặc trưng.

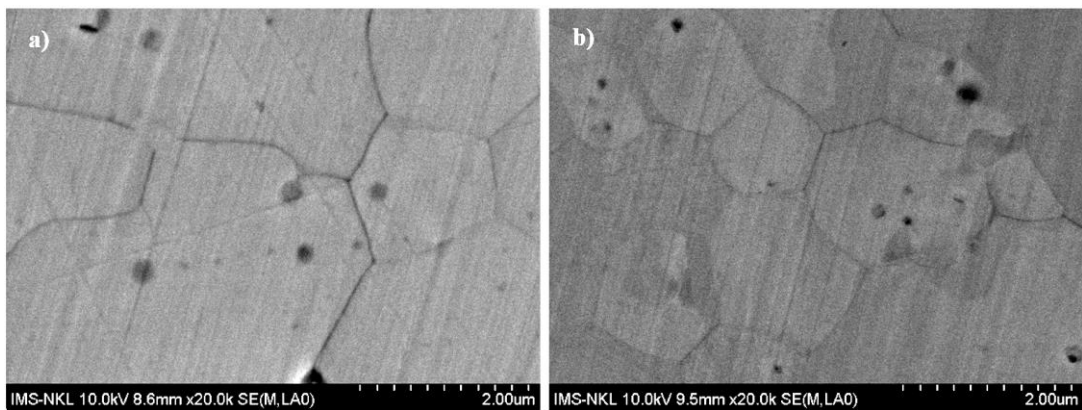
3.3.1. Cấu trúc mẫu khối (HfZrTiTaNb)C thiêu kết SPS hai bước

Gián đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu (HfZrTiTaNb)C kết khối bằng phương pháp thiêu kết SPS hai bước và so sánh với phương pháp thiêu kết SPS một bước được thể hiện trong hình 3.13. Kết quả cho thấy, mẫu (HfZrTiTaNb)C thiêu kết SPS hai bước cũng có cấu trúc đơn pha FCC và có sự xuất hiện đỉnh nhiễu xạ của các ôxít như trong mẫu thiêu kết SPS một bước. Tuy nhiên, các đỉnh nhiễu xạ của các pha tạp chất ôxít này có cường độ thấp hơn, hay nói cách khác là có hàm lượng tạp chất ôxít không đáng kể. Nguyên nhân hình thành các pha tạp ôxít là do được hình thành trong quá trình nghiền năng lượng cao như đã trình bày trong phần kết quả XRD của mẫu thiêu kết SPS một bước.



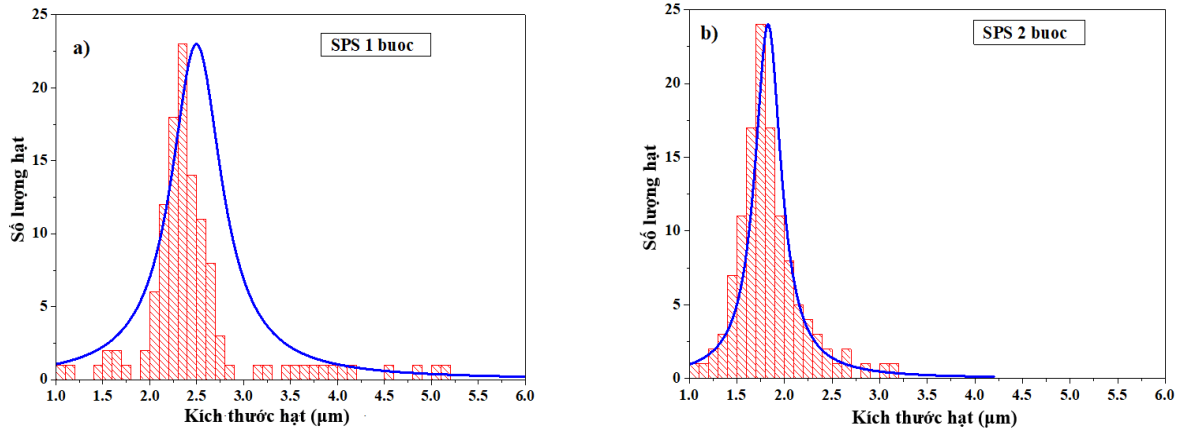
Hình 3.13. Kết quả XRD của mẫu khối (HfZrTiTaNb)C: (a) Thiêu kết hai bước; (b) thiêu kết một bước.

Ảnh SEM của các mẫu HEC (HfZrTiTaNb)C được chế tạo ra bằng thiêu kết SPS hai bước và thiêu kết SPS một bước được trình bày trên hình 3.14.



Hình 3.14. Ảnh SEM của các mẫu HEC (HfZrTiTaNb)C (a) Thiêu kết SPS một bước; (b) Thiêu kết SPS hai bước.

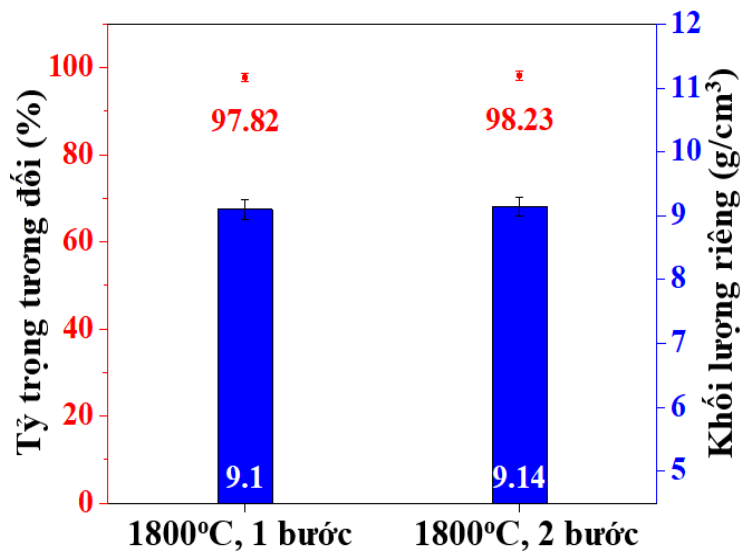
Để dàng quan sát thấy mẫu thiêu kết SPS hai bước và một bước đều có hình dạng đa cạnh. Tuy nhiên, kích thước hạt của mẫu thiêu kết SPS hai bước có thích thước $1,7 \pm 0,2 \mu\text{m}$ nhỏ hơn và đồng đều hơn so với thiêu kết SPS một bước như được trình bày trong hình 3.15.



Hình 3.15. Biểu đồ phân bố kích thước hạt của các mẫu $(\text{HfTiTaZrNb})\text{C}$ được kết khối bằng phương pháp (a) một bước và (b) hai bước.

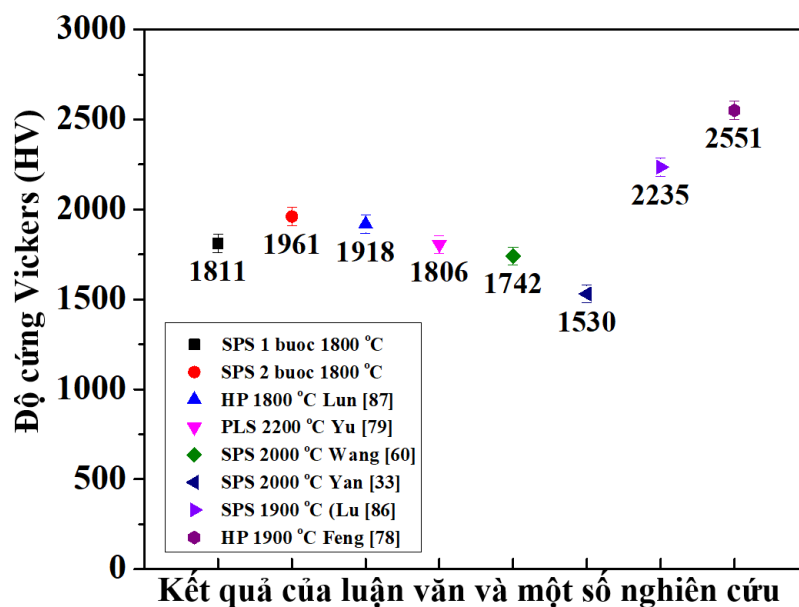
Kết quả thu được có thể là do thời gian giữ nhiệt lâu hơn (10 phút) tại nhiệt độ thiêu kết cao (1800°C) của mẫu thiêu kết SPS một bước đã tạo điều kiện cho sự sát nhập các hạt cacbit lại với nhau, hay nói cách khác thời gian giữ nhiệt dài sẽ làm tăng khả năng khuếch tán giữa các hạt, dẫn đến làm thô hóa kích thước hạt. Ngoài ra, quan sát trên ảnh SEM của cả hai loại mẫu vẫn thấy có mặt của các lỗ xốp. Điều này là do việc thiêu kết vật liệu gốm rất khó đạt được mật độ xít chặt tuyệt đối.

Khối lượng riêng và tỉ trọng tương đối của mẫu $(\text{HfZrTiTaNb})\text{C}$ thiêu kết SPS một bước và thiêu kết SPS hai bước được thể hiện trên hình 3.16.



Hình 3.16. Khối lượng riêng và tỉ trọng tương đối của mẫu $(\text{HfZrTiTaNb})\text{C}$ thiêu kết SPS một bước và thiêu kết SPS hai bước.

Kết quả đo khối lượng riêng của mẫu (HfZrTiTaNb)C thiêu kết SPS một bước và thiêu kết SPS hai bước có giá trị lần lượt là 9,1 và 9,14 g/cm³, tương ứng với tỉ trọng tương đối của các mẫu HEC là 97,82 % và 98,23 %. Như vậy, có thể thấy với phương pháp thiêu kết SPS hai bước có mật độ xít chặt cao hơn so với mẫu thiêu kết SPS một bước. Kết quả này là do mẫu HEC thiêu kết SPS hai bước có thời gian thiêu kết dài hơn trong khoảng nhiệt độ từ 1600 đến 1800 °C, do đó các hạt cacbit có sự khuếch tán vào nhau tốt hơn, làm giảm mật độ lỗ xốp và loại bỏ các khuyết tật cho mẫu thiêu kết, đồng thời không làm tăng nhiều về kích thước hạt. Kết quả thu được này cũng phù hợp với kết quả nghiên cứu đã được chỉ ra trong tài liệu tham khảo số [58].

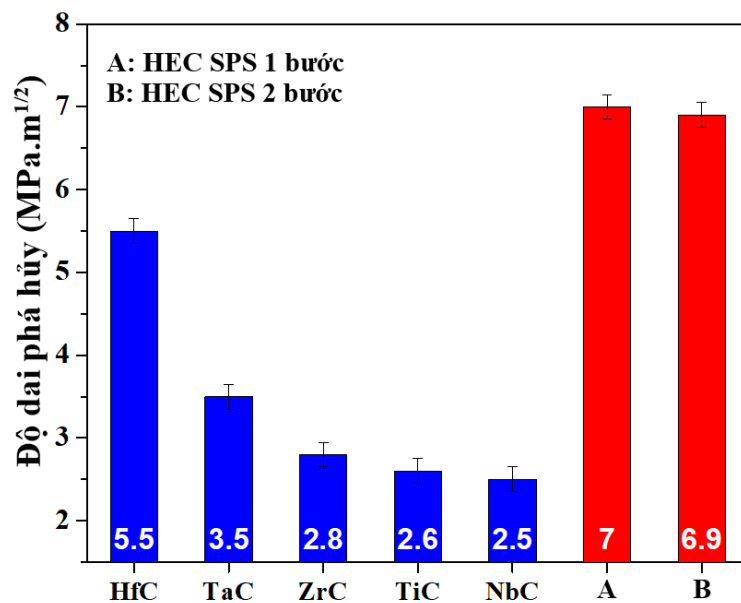


Hình 3.17. Độ cứng Vickers của mẫu HEC (HfZrTiTaNb)C chế tạo và so sánh với các nghiên cứu trước.

Độ cứng của vật liệu ảnh hưởng bởi các thông số như kích thước hạt, mật độ xít chặt và phương pháp phân tích [78]. Trong nghiên cứu này, kết quả đo độ cứng Vicker của mẫu HEC (HfZrTiTaNb)C chế tạo và so sánh với độ cứng của các nghiên cứu trước đây được thể hiện trên hình 3.17. Có thể thấy, mẫu HEC thiêu kết SPS hai bước có độ cứng (~ 1961 HV) cao hơn so với mẫu thiêu kết SPS một bước là 7,65 %. Kết quả thu được có thể giải thích thông qua sự ảnh hưởng của kích thước hạt. Khi mẫu có kích thước nhỏ sẽ càng có nhiều biên hạt, sự cản trở chuyển động của lệch càng lớn hay khả năng chống lại sự xô lệch mạng càng cao, dẫn đến sự tăng độ bền và độ cứng cho vật liệu. Điều này hoàn toàn phù hợp với các kết quả ảnh SEM đã được chỉ ra trên hình 3.14, với chế độ thiêu kết SPS hai bước, mẫu có kích thước hạt nhỏ hơn và mật độ xít chặt cao hơn. Ngoài ra, trong nghiên cứu của Wang và các cộng sự [60] cũng đã chỉ ra khi mẫu (HfZrTaNbTi)C chế tạo bằng

phương pháp SPS có kích thước hạt thô thì độ cứng Vickers đạt được là 16,21 GPa (1654 HV) và 17,07 GPa (1742 HV) với kích thước hạt mịn. Yu và cộng sự [79] sử dụng phương pháp thiêu kết không áp lực ở 2200 °C chế tạo mẫu (TiZrHfNbTa)C cho kết quả độ cứng Vickers đạt 17,7 GPa (1806 HV). Lun và đồng nghiệp [86] cũng đã chế tạo mẫu (HfZrTiTaNb)C bằng phương pháp ép nóng (HP) ở cùng nhiệt độ 1800 °C, mẫu thu được có độ cứng đạt 19 GPa (1918 HV).

Đối với dụng cụ cắt, ngoài việc quan tâm đến giá trị về độ cứng thì giá trị về độ dai phá hủy cũng là một thông số đáng chú ý, bởi dụng cụ cắt thường làm việc trong điều kiện chịu va đập cao. Kết quả độ dai phá hủy của mẫu (HfZrTiTaNb)C chế tạo và vật liệu cacbit thành phần được trình bày trên hình 3.18.



Hình 3.18. So sánh độ dai phá hủy K_{IC} giữa các mẫu HEC (HfZrTiTaNb)C chế tạo trong luận văn với các loại gốm cacbit thành phần.

Dựa trên kết quả đo và tính toán theo tổng độ dài vết nứt, độ dai phá hủy của mẫu HEC thiêu kết SPS hai bước là $6,95 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ và không có sự chênh lệch nhiều so với kết quả độ dai phá hủy của mẫu HEC thiêu kết một bước. Ngoài việc ảnh hưởng bởi mật độ xít chặt thì kích thước hạt cũng là một yếu tố ảnh hưởng đến độ dai phá hủy của vật liệu. Wang [72] đã nghiên cứu ảnh hưởng của kích thước hạt đến độ dai phá hủy của mẫu HEC. Trong đó, đã khảo sát độ dai phá hủy của các mẫu thiêu kết ở cùng nhiệt độ 2000 °C với kích thước hạt 16,5 và 0,6 μm cho kết quả độ dai phá hủy lần lượt là 4,9 và 5,9 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$. Thời gian giữ nhiệt ngắn tại nhiệt độ thiêu kết cao (1800 °C) của phương pháp thiêu kết SPS hai bước trong luận văn đã cho kết quả kích thước hạt nhỏ hơn, từ đó tăng số lượng biên hạt giúp ngăn chặn sự phát triển của vết nứt, cải thiện độ dai của vật liệu. Tuy nhiên, việc tăng mật độ xít chặt cũng là nguyên nhân làm giảm độ dai cho mẫu HEC chế tạo. Do đó, giá trị độ dai trong nghiên cứu này không có sự thay đổi đáng kể nào. Như vậy, có thể

thấy với phương pháp thiêu kết SPS hai bước đã làm tăng độ cứng của mẫu khối (HfZrTiTaNb)C mà không làm thay đổi giá trị độ dai phá hủy nhiều. Bên cạnh đó, nghiên cứu còn cho thấy độ dai phá hủy vượt trội hơn so với các vật liệu cacbit ban đầu. Cụ thể, độ dai phá hủy của vật liệu cacbit HfC có giá trị cao nhất là $5,5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, tiếp đó đến TaC có giá trị là $3,5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ và các vật liệu cacbit khác như ZrC, TiC và NbC đều có giá trị độ dai thấp hơn [81-85]. So sánh với giá trị độ dai của mẫu (HfZrTiTaNb)C thiêu kết SPS một bước và hai bước thì độ dai phá hủy của vật liệu cacbit ban đầu là thấp hơn. Ngoài ra, so sánh với các nghiên cứu gần đây đã được công bố về nghiên cứu chế tạo HEC (HfZrTiTaNb)C cho thấy kết quả về cơ lý tính của mẫu HEC chế tạo có giá trị tương đương nhưng thiêu kết ở nhiệt độ thấp hơn. Bảng số liệu so sánh với các công bố trước được trình bày trong bảng 3.2.

Bảng 3.2. Một số nghiên cứu về cơ tính vật liệu HEC (HfZrTiTaNb)C.

TT	Phương pháp chế tạo	Tỉ trọng tương đối (%)	Độ cứng Vickers (HV)	Độ dai phá hủy ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)
Luận văn	SPS 2 bước ở $1800 \text{ }^\circ\text{C}$	98,23	1961	6,9
Yan [32]	SPS ở $2000 \text{ }^\circ\text{C}$	93	1530	
Wang [60]	SPS ở $2000 \text{ }^\circ\text{C}$	92,7	1742	5,9
Lu [86]	SPS ở $1900 \text{ }^\circ\text{C}$	98,6	2235	4,5
Lun [87]	HP ở $1800 \text{ }^\circ\text{C}$	95,3	1918	3,0
Feng [78]	HP ở $1900 \text{ }^\circ\text{C}$	>99	2551	3,5
Yu [79]	PLS ở $2200 \text{ }^\circ\text{C}$	94,8	1806	4,3

Đối với dụng cụ cắt yêu cầu vật liệu không chỉ độ cứng cao mà độ dai phá hủy cũng phải đạt giá trị nhất định để đảm bảo tránh nứt vỡ trong quá trình gia công nhằm nâng cao tuổi thọ của dụng cụ. Các kết quả trên cho thấy, mẫu (HfZrTaNbTi)C chế tạo bằng phương pháp thiêu kết SPS hai bước trong luận văn không chỉ thu được độ dai phá hủy vượt trội mà còn cho độ cứng cao hơn so với một số vật liệu cacbit thành phần, điều này có thể thấy tiềm năng ứng dụng và thanh thế các loại vật liệu cacbit truyền thống.

Kết luận chương 3:

- Đã nghiên cứu chế tạo vật liệu (HfZrTiTaNb)C bằng phương pháp nghiền bi năng lượng cao kết hợp với thiêu kết SPS, trong đó:

+ Chế tạo hỗn hợp bằng phương pháp nghiền bi năng lượng với các điều kiện được lựa chọn: tốc độ nghiền 600 vòng/phút, thời gian nghiền 60 phút, tỉ lệ bi/bột:10/1 trong môi trường không khí. Mẫu hỗn hợp bột thu được có sự phân bố đồng đều về thành phần và kích thước hạt.

+ Kết khối hỗn hợp bột bằng phương pháp thiêu kết SPS một bước với các điều kiện được lựa chọn: nhiệt độ thiêu kết 1800 °C, thời gian 10 phút, áp lực ép 50 MPa. Kết quả chỉ ra, độ cứng và độ dai của mẫu (HfZrTiTaNb)C đạt giá trị lần lượt là 1811 HV và $7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, đồng thời khối lượng riêng thu được là $9,1 \text{ g/cm}^3$ tương đương với tỉ trọng tương đối 97,82 %.

+ Đã tiến hành khảo sát chế độ thiêu kết SPS hai bước cho hỗn hợp bột (HfZrTiTaNb)C với các điều kiện: thời gian giữ nhiệt 1600 °C là 10 phút và 1800 °C là 5 phút, áp lực ép được duy trì 50 MPa. Kết quả cho thấy, mẫu khối (HfZrTiTaNb)C đã cải thiện được độ cứng và mật độ xít chặt so với mẫu khối HEC thiêu kết SPS một bước.

KẾT LUẬN CHUNG

Trong luận văn này, các mẫu khối HEC (HfZrTiTaNb)C đã được chế tạo thành công bằng phương pháp nghiền bi năng lượng cao kết hợp phương pháp thiêu kết dòng xung plasma (SPS), một số kết luận được rút ra như sau:

- Mẫu hỗn hợp bột được chuẩn bị trên nghiền bi năng lượng cao với tốc độ nghiền 600 vòng/phút, tỉ lệ bi/bột là 10/1 vào thời gian nghiền 60 phút cho hỗn hợp bột mịn và phân tán đồng đều. Khi hỗn hợp bột có kích thước hạt càng mịn và sự phân tán đồng đều sẽ làm giảm được nhiệt độ thiêu kết SPS.

- Ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết trong chế tạo mẫu khối (HfZrTiTaNb)C bằng phương pháp SPS một bước được nghiên cứu. Kết quả cho thấy nhiệt độ thiêu kết SPS một bước tại 1800 °C thu được mật độ xít chặt và độ cứng cao nhất.

- Đã cải thiện được mật độ xít chặt và cơ tính của mẫu khối (HfZrTiTaNb)C thông qua phương pháp thiêu kết SPS hai bước. Cụ thể, độ cứng của mẫu khối (HfZrTiTaNb)C đạt 1961 HV, độ dai phá hủy đạt 6,9 MPa · m^{1/2} và tỉ trọng tương đối đạt 98,23 % cao hơn so với thiêu kết bằng phương pháp SPS một bước.

- Kết quả thu được cho thấy tiềm năng ứng dụng lớn của vật liệu cacbit entropy (HfZrTiTaNb)C trong ngành gia công cơ khí xác và khuôn mẫu, đồng thời có thể thay thế các vật liệu cacbit truyền thống trong tương lai gần.

DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH CỦA TÁC GIẢ

1. J. Song, Luong Van Duong, Nguyen Ngoc Linh, Doan Dinh Phuong, Jinwoo Seok, Song-Yi Kim, Junhee Han, Hyoseop Kim, *Characteristics and Sintering Behavior of (Hf-Ta-Ti-Zr-Nb)C High-entropy Carbides Fabricated by High Energy Ball Milling and Subsequent Spark Plasma Sintering Process, submitted to Journal of Ceramic Science and Technology (under review).*

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] J.W. Yeh, S.K. Chen, S.J. Lin, J.Y. Gan, T.S. Chin, T.T. Shun, C.H. Tsau, S.Y. Chang, *Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes*, Adv. Eng. Mater. 6 (2004) 299-303.
- [2] B. Cantor, I. Chang, P. Knight, A. Vincent, *Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys*, Mater. Sci. Eng. A 375 (2004) 213-218.
- [3] D.B. Miracle, O.N. Senkov, *A critical review of high entropy alloys and related concepts*, Acta Mater. 122 (2017) 448-511.
- [4] C.S. Smith, *Four Outstanding Researches in Metallurgical History*, first ed., American Society for Testing and Materials, USA (1963).
- [5] A.L. Greer, *Confusion by design*, Nature 366 (1993) 303-304.
- [6] B. Cantor, *Stable and metastable multicomponent alloys*, Ann. Chem.-Sci. Mater. 32 (2007) 245-256.
- [7] Q. He, Z. Ding, Y. Ye, Y. Yang, *Design of high-entropy alloy: a perspective from nonideal mixing*, JOM 69 (2017) 2092-2098.
- [8] Y. Zhang, *High-Entropy Materials*, first ed., Springer (2019).
- [9] S. Akrami, P. Edalati, M. Fuji and K. Edalati, *High-Entropy Ceramics: Review of Principles, Production and Applications*, Materials Science and Engineering R 146 (2021) 100644.
- [10] M. Braic, V. Braic, M. Balaceanu, C. Zoita, A. Vladescu, E. Grigore, *Characteristics of (TiAlCrNbY)C films deposited by reactive magnetron sputtering*, Surf. Coat. Technol. 204 (2010) 2010-2014.
- [11] S.Y. Chang, S.Y. Lin, Y.C. Huang, *Microstructures and mechanical properties of multi-component (AlCrTaTiZr)_{Nx}Cy nanocomposite coatings*, Thin Solid Films 519 (2011) 4865-4869.
- [12] A. Sarkar, B. Breitung, H. Hahn, *High entropy oxides: the role of entropy, enthalpy and synergy*, Scr. Mater. 187 (2020) 43-48.
- [13] J.W. Yeh, S.J. Lin, T.S. Chin, J.Y. Gan, S.K. Chen, T.T. Shun, C.H. Tsau, S.-Y. Chou, *Formation of simple crystal structures in Cu-Co-Ni-Cr-Al-Fe-Ti-V alloys with multiprincipal metallic elements*, Metall. Mater. Trans. A 35 (2004) 2533-2536.
- [14] A.J. Wright, Q. Wang, C. Huang, A. Nieto, R. Chen, J. Luo, *From high-entropy ceramics to compositionally-complex ceramics: a case study of fluorite oxides*, J. Eur. Ceram. Soc. 40 (2020) 2120- 2129.
- [15] R.Z. Zhang, M.J. Reece, *Review of high entropy ceramics: design, synthesis, structure and properties*, J. Mater. Chem. A 7 (2019) 22148-22162.

- [16] S. Jiang, L. Shao, T.W. Fan, J.M. Duan, X.T. Chen, B.Y. Tang, Elastic and thermodynamic properties of high entropy carbide (HfTaZrTi)C and (HfTaZrNb)C from ab initio investigation, *Ceram. Int.* 46 (2020) 15104-15112.
- [17] Anthony R. West, *Basic Solid State Chemistry*, (1999).
- [18] J. Potschke, M. Dahal, M. Herrmann, A. Vornberger, B. Matthey, A. Michaelis, Preparation of high- entropy carbides by different sintering techniques, *J. Mater. Sci.* (2021) 56:11237–11247.
- [19] T.J. Harrington, J. Gild, P. Sarker, C. Toher, C.M. Rost, O.F. Dippo, C. McElfresh, K. Kaufmann, E. Marin, L. Borowski, P.E. Hopkins, J. Luo, S. Curtarolo, D.W. Brenner, K.S. Vecchio, Phase stability and mechanical properties of novel high entropy transition metal carbides, *Acta Mater.* 166 (2019) 271-280.
- [20] Z. Zhao, H. Chen, H. Xiang, F.-Z. Dai, X. Wang, W. Xu, K. Sun, Z. Peng, Y. Zhou, $(Y_{0.25}Yb_{0.25}Er_{0.25}Lu_{0.25})_2(Zr_{0.5}Hf_{0.5})_2O_7$: a defective fluorite structured high entropy ceramic with low thermal conductivity and close thermal expansion coefficient to Al_2O_3 , *J. Mater. Sci. Technol.* 39 (2020) 167-172.
- [21] R. Witte, A. Sarkar, R. Kruk, B. Eggert, R.A. Brand, H. Wende, H. Hahn, High-entropy oxides: an emerging prospect for magnetic rare-earth transition metal perovskites, *Phys. Rev. Mater.* 3 (2019) 034406.
- [22] F. Li, L. Zhou, J.X. Liu, Y. Liang, G.J. Zhang, High-entropy pyrochlores with low thermal conductivity for thermal barrier coating materials, *J. Adv. Ceram.* 8 (2019) 576-582.
- [23] D. Wang, Z. Liu, S. Du, Y. Zhang, H. Li, Z. Xiao, W. Chen, R. Chen, Y. Wang, Y. Zou, Low- temperature synthesis of small-sized high-entropy oxides for water oxidation, *J. Mater. Chem. A* 7 (2019) 24211-24216.
- [24] V. Braic, A. Vladescu, M. Balaceanu, C.R. Luculescu, M. Braic, Nanostructured multi-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C hard coatings, *Surf. Coat. Technol.* 211 (2012) 117-121.
- [25] V. Braic, A.C. Parau, I. Pana, M. Braic, M. Balaceanu, Effects of substrate temperature and carbon content on the structure and properties of (CrCuNbTiY)C multicomponent coatings, *Surf. Coat. Technol.* 58 (2014) 996-1005.
- [26] M.R. Chellali, A. Sarkar, S.H. Nandam, S.S. Bhattacharya, B. Breitung, H. Hahn, L. Velasco, On the homogeneity of high entropy oxides: an investigation at the atomic scale, *Scr. Mater.* 166 (2019) 58-63.
- [27] K. Wang, L. Chen, C. Xu, W. Zhang, Z. Liu, Y. Wang, J. Ouyang, X. Zhang, Y. Fu, Y. Zhou, Microstructure and mechanical properties of (TiZrNbTaMo)C high-entropy ceramic, *J. Mater. Sci. Technol.* 39 (2020) 99-105.

- [28] H. Zhang, D. Hedman, P. Feng, G. Han, F. Akhtar, A high-entropy $B_4(\text{HfMo}_2\text{TaTi})\text{C}$ and SiC ceramic composite, *Dalton Trans.* 48 (2019) 5161-5167.
- [29] D.O. Moskovskikh, S. Vorotilo, A.S. Sedegov, K.V. Kuskov, K.V. Bardasova, P.V. Kiryukhantsev- korneev, M. Zhukovskyi, A.S. Mukasyan, High-entropy $(\text{HfTaTiNbZr})\text{C}$ and $(\text{HfTaTiNbMo})\text{C}$ carbides fabricated through reactive high-energy ball milling and spark plasma sintering, *Ceram. Int.* 46 (2020) 19008-19014.
- [30] H. Chen, H. Xiang, F.Z. Dai, J. Liu, Y. Lei, J. Zhang, Y. Zhou, High porosity and low thermal conductivity high entropy $(\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{C}$, *J. Mater. Sci. Technol.* 35 (2019) 1700-1705.
- [31] S. Jiang, L. Shao, T. Fan, J.M. Duan, X.T. Chen, B.Y. Tang, Mechanical behavior of high entropy carbide $(\text{HfTaZrTi})\text{C}$ and $(\text{HfTaZrNb})\text{C}$ under high pressure: ab initio study, *Int. J. Quantum Chem.* 121 (2020) e26509.
- [32] X. Yan, L. Constantin, Y. Lu, J.F. Silvain, M. Nastasi, B. Cui, $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{C}$ high- entropy ceramics with low thermal conductivity, *J. Am. Ceram. Soc.* 101 (2018) 4486-4491.
- [33] C.M. Rost, T. Borman, M.D. Hossain, M. Lim, K.F. Quiambao-Tomko, J.A. Tomko, D.W. Brenner, J.P. Maria, P.E. Hopkins, Electron and phonon thermal conductivity in high entropy carbides with variable carbon content, *Acta Mater.* 196 (2020) 231-239.
- [34] B. Ye, T. Wen, Y. Chu, High-temperature oxidation behavior of $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{C}$ high- entropy ceramics in air, *J. Am. Ceram. Soc.* 103 (2020) 500-507.
- [35] B. Ye, T. Wen, D. Liu, Y. Chu, Oxidation behavior of $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{C}$ high-entropy ceramics at 1073-1473 K in air, *Corros. Sci.* 153 (2019) 327-332.
- [36] Y. Tan, C. Chen, S. Li, X. Han, J. Xue, T. Liu, X. Zhou, H. Zhang, Oxidation behaviours of high- entropy transition metal carbides in 1200° C water vapor, *J. Alloys Compd.* 816 (2020) 152523.
- [37] H. Wang, Y. Cao, W. Liu, Y. Wang, Oxidation behavior of $(\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2})\text{C}$ -x SiC ceramics at high temperature, *Ceram, Int.* 46 (2020) 11160-11168.
- [38] J. Zhou, J. Zhang, F. Zhang, B. Niu, L. Lei, W. Wang, High-entropy carbide: a novel class of multicomponent ceramics, *Ceram. Int.* 44 (2018) 22014-22018.
- [39] A. Vladescu, I. Titorencu, Y. Dekhtyar, V. Jinga, V. Pruna, M. Balaceanu, M. Dinu, I. Pana, V. Vendina, M. Braic, In vitro biocompatibility of Si alloyed multi-principal element carbide coatings, *Plos One* 11 (2016) e0161151.

- [40] Y. Zhou, B. Zhao, H. Chen, H. Xiang, F.Z. Dai, S. Wu, W. Xu, Electromagnetic wave absorbing properties of TMCs (TM=Ti, Zr, Hf, Nb and Ta) and high entropy (Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})C, *J. Mater. Sci. Technol.* 74 (2021) 105-118.
- [41] P.B. Meisenheimer, T.J. Kratochvil, J.T. Heron, Giant enhancement of exchange coupling in entropy- stabilized oxide heterostructures, *Sci. Rep.* 7 (2017) 13344.
- [42] G.N. Kotsonis, C.M. Rost, D.T. Harris, J.P. Maria, Epitaxial entropy-stabilized oxides: growth of chemically diverse phases via kinetic bombardment, *MRS Commun.* 8 (2018) 1371-1377.
- [43] A. Sarkar, L. Velasco, D. Wang, Q. Wang, G. Talasila, L. de Biasi, C. Kübel, T. Brezesinski, S.S. Bhattacharya, H. Hahn, B. Breitung, High entropy oxides for reversible energy storage, *Nat. Commun.* 9 (2018) 3400.
- [44] A. Sarkar, R. Djendjic, N.J. Usharani, K.P. Sanghvi, V.S. Chakravadhanula, A.S. Gandhi, H. Hahn, S.S. Bhattacharya, Nanocrystalline multicomponent entropy stabilised transition metal oxides, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 747-754.
- [45] N. Shankhwar, A. Srinivasan, Evaluation of sol-gel based magnetic 45S5 bioglass and bioglass– ceramics containing iron oxide, *Mater. Sci. Eng. C* 62 (2016) 190-196.
- [46] M. W.R., "Spark plasma sintering (SPS) - an advanced sintering technique for structural nanocomposite materials," *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy* (2016).
- [47] L. R. L. A. v. c. s. Orrù R., "Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering," *Materials Science and Engineering: R: Reports* (2009).
- [48] B. Castro R. và Benthem K. van, *Sintering: Mechanisms of Conventional Nanodensification and Field Assisted Processes* (2013).
- [49] P. Sarker, T. Harrington, C. Toher, C. Oses, M. Samiee, J.P. Maria, D.W. Brenner, K.S. Vecchio, S. Curtarolo, High-entropy high-hardness metal carbides discovered by entropy descriptors, *Nat. Commun.* 9 (2018) 4980.
- [50] E. Castle, T. Csanádi, S. Grasso, J. Dusza, M. Reece, Processing and properties of high-entropy ultra- high temperature carbides, *Sci. Rep.* 8 (2018) 8609.
- [51] X.F. Wei, J.X. Liu, F. Li, Y. Qin, Y.C. Liang, G.J. Zhang, High entropy carbide ceramics from different starting materials, *J. Eur. Ceram. Soc.* 39 (2019) 2989-2994.

- [52] X.F. Wei, J.X. Liu, W. Bao, Y. Qin, F. Li, Y. Liang, F. Xu, G.J. Zhang, High-entropy carbide ceramics with refined microstructure and enhanced thermal conductivity by the addition of graphite, *J. Eur. Ceram. Soc.* 41 (2021) 4747–4754.
- [53] M. M.J., Processing of nanocrystalline ceramics from ultrafine particles, *International Materials Reviews* (1996).
- [54] H. P. M. Hare, Rate Controlled Sintering Revisited, *Sintering'85*, (1965).
- [55] X. H. Wang, P. L. Chen, I. W. Chen, Two-Step Sintering of Ceramics with Constant Grain-Size, I. Y2O3, *Journal of the American Society* (2005).
- [56] I. W. Chen, X. H. Wang, Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth, *Nature* (2000).
- [57] N. J. Lóh, L. Simão, C. A. Faller, A. De Noni Jr, O. R. K. Montedo, A review of two-step sintering for ceramics, *Ceramics International* (2016).
- [58] Frank J. T. Lin, Lutgard C. de Jonghe, Mohamed N. Rahaman, Microstructure Refinement of Sintered Alumina by a Two-Step Sintering Technique, *Journal of the American Society*, (1997).
- [59] L. An, A. Ito, T. Goto, Two-step pressure sintering of transparent lutetium oxide by spark plasma sintering, *Journal of the European Ceramic Society* (2011).
- [60] F. Wang, X. Zhang, X.L. Yan, Y F Lu, M Nastasi, Y Chen, B Cui, The effect of submicron grain size on thermal stability and mechanical properties of high-entropy carbides ceramics. *J Am Ceram Soc.* (2020) 1–10.
- [61] Doan Dinh Phuong, Tran Bao Trung, Le Danh Chung, Tran Ba Hung, Effect of binder composition and sintering temperature on the Microstructure and mechanical properties of WC-7(Ni,Fe) hard alloys prepared by free capsule HIP technique, *Acta Metallurgica Slovaca* (2019) No. 2.
- [62] Doan Dinh Phuong, Pham Van Trinh, Luong Van Duong, Le Danh Chung; Influence of sintering temperature on microstructure and mechanical properties of WC-8Ni cemented carbide produced by vacuum sintering; *Ceramics International* (2016).
- [63] ISO 6507-1: Metallic materials – Vickers hardness test – Part 1: Test method.
- [64] A. MORADKHANI, H. BAHARVANDI, M. TAJDARI, H. LATIFI, J. MARTIKAINEN, Determination of fracture toughness using the area of micro-crack tracks left in brittle materials by Vickers indentation test, *Journal of Advanced Ceramics* (2013) 2(1): 87–102
- [65] L. Feng, W.G. Fahrenholtz, G.E. Hilmas, Low-temperature sintering of singlephase, high-entropy carbide ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 102 (2019) 7217-7224.

- [66] J. Song, J. Han, S.-Y. Kim, J. Seok, and H. Kim, Preparation and Refinement Behavior of (Hf-Ti-Ta-Zr-Nb)C High-Entropy Carbide Powders by Ultra High Energy Ball Milling Process, *Journal of Korean Powder Metallurgy Institute*, 29 (2022) 34-40.
- [67] A. A. Buravleva, A. N. Fedorets, A. A. Vornovskikh, A. V. Ognev, V. A. Nepomnyushchaya, V. N. Sakhnevich, A. O. Lembikov, Z. E. Kornakova, O. V. Kapustina, A. E. Tarabanova, V. P. Reva, and I. Y. Buravlev, Spark Plasma Sintering of WC-Based 10wt%Co Hard Alloy: A Study of Sintering Kinetics and Solid-Phase Processes, *Materials (Basel)*, 15 (2022).
- [68] M. R. Rumman, Z. Xie, S.-J. Hong, and R. Ghomashchi, Effect of spark plasma sintering pressure on mechanical properties of WC–7.5wt% Nano Co, *Materials & Design*, 68 (2015) 221-227.
- [69] Sarian, S. Carbon self-diffusion in disordered V₆C₅. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 33 (1972) 1637–1643.
- [70] Demaske, B. J., Chernatynskiy, A. & Phillpot, S. R. First-principles investigation of intrinsic defects and self-diffusion in ordered phases of V₂C. *Journal of Physics: Condensed Matter* 29 (2017) 245-403.
- [71] C. Oses, C. Toher, and S. Curtarolo, High-entropy ceramics, *Nature Reviews Materials*, 5 (2020) 295-309.
- [72] A. Navrotsky and O. Kleppa, The thermodynamics of cation distributions in simple spinels, *Journal of Inorganic and nuclear Chemistry*, 29 (1967) 2701-2714.
- [73] A. Navrotsky and O. Kleppa, Thermodynamics of formation of simple spinels, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 30 (1968) 479-498.
- [74] B. L. Ye, T. Q. Wen, K H Huang, C. Z. Wang, Y. H. Chu. First-principles study, fabrication, and characterization of (Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})C high-entropy ceramic. *J. Am Ceram Soc.* (2019) 1–9.
- [75] D. Liu, A. Zhang, J. Jia, J. Meng, and B. Su, Phase evolution and properties of (VNbTaMoW)C high entropy carbide prepared by reaction synthesis, *Journal of the European Ceramic Society*, 40 (2020) 2746-2751.
- [76] K.M. Tsai, C.Y. Hsieh, and H.-H. Lu, Sintering of binderless tungsten carbide, *Ceramics International*, 36 (2010) 689-692.
- [77] K. Sun, Z. Yang, R. Mu, S. Niu, Y. Wang, and D. Wang, Densification and joining of a (HfTaZrNbTi)C high-entropy ceramic by hot pressing, *Journal of the European Ceramic Society*, 41 (2021) 3196-3206.

- [78] L. Feng, W. Chen, W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas, Strength of single-phase high-entropy carbide ceramics up to 2300°C, *Journal of the American Ceramic Society*. (2020) 1-9.
- [79] D. Yu, J. Yin, B. Zhang, X. Liu, M.J. Reece, W. Liu, Z. Huang, Pressureless sintering and properties of (Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})C high-entropy ceramics: the effect of pyrolytic carbon, *J. Eur. Ceram. Soc.* 41 (2021) 3823–3831.
- [80] J. Pötschke, M. Dahal, A. Vornberger, M. Herrmann, A. Michaelis, Production and Properties of High Entropy Carbide Based Hardmetals. *Metals* 11 (2021) 271.
- [81] Y. Katoh, G. Vasudevamurthy, T. Nozawa, L. L. Snead, Properties of zirconium carbide for nuclear fuel applications, *Journal of Nuclear Materials*, (2013).
- [82] Hao W, Ni N, Guo F, High fracture toughness of HfC through nano-scale templating and novel sintering aids, *J Am Ceram Soc.* (2018); 00:1–13.
- [83] Zhang, Hilmas, Fahrenholtz, Densification and mechanical properties of TaC-based ceramics, *Materials Science and Engineering: A* 501(1-2) (2009) 37–43.
- [84] Maerky, Guillou, Henshall, Hooper, Indentation hardness and fracture toughness in single crystal TiC_{0.96}, *Materials Science and Engineering: A* 209(1-2) (1996) 329–336.
- [85] X. Zhao, M. Togaru, Q. Guo, C. R. Weinberger, L. Lamberson, G. B. Thompson, Carbon influence on fracture toughness of niobium carbides, *J. Eur. Ceram. Soc.* 39 (2019) 5167-5173.
- [86] K. Lu, J.X. Liu, X.F. Wei, W. Bao, Y. Wu, F. Li, F. Xu, G.J. Zhang, Microstructures and mechanical properties of high-entropy (Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})C ceramics with the addition of SiC secondary phase, *J. Eur. Ceram. Soc.* 40 (2020) 1839–1847.
- [87] Lun HL, Zeng Y, Xiong X, Ye ZM, Qian TX, Sun W, Synthesis of carbide solid solution with multiple components using elemental powder. *Adv Powder Technol.* (2020) 31:505–9.