

Peixun Wang^{1,2}, Jiuyang Li^{1,2}, Luyu Yang^{1,2}, Yi Wu^{1,2,*}

¹Key Laboratory of New Processing Technology for Nonferrous Metal & Materials, Ministry of Education, Guilin, Guangxi, P.R. China

²College of Materials Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi, P.R. China
wuyimail@sohu.com

Вплив часу витримки на властивості високоентропійної нітридної кераміки (Ti_{0,25}V_{0,25}Cr_{0,25}Nb_{0,25})N_{0,825} з дифузією N-вакансії

Для отримання високоентропійної кераміки було використано вихідний TiN_{0,3} з аніонними вакансіями як допоміжний матеріал для спікання, еквімолярно змішаний з VN, CrN та NbN. Показано, що високоентропійну нітридну кераміку з однією фазою кам'яної солі було успішно синтезовано протягом 5 хв, зразки досягли максимальних значень твердості, міцності на вигин та в'язкості руйнування – 21,51±1,50 ГПа, 1271±24 МПа та 3,63±0,35 МПа·м^{1/2} відповідно, у разі витримки протягом 15 хв.

Ключові слова: високоентропійні нітриди, вакансії азоту, міцність на вигин, в'язкість руйнування, іскрове плазмове спікання.

ВСТУП

Оскільки попит на матеріали з підвищеними експлуатаційними характеристиками зростає, однокомпонентних керамічних матеріалів вже недостатньо. Це спонукало до розробки нових керамічних матеріалів, здатних витримувати екстремальні умови.

Нещодавною і популярною темою досліджень у цій галузі є використання високоентропійної кераміки на основі перехідних металів, що не містять оксидів. Високоентропійні кераміки привертають значну увагу завдяки своїй унікальній мікроструктурі, бажаним властивостям і величезній кількості композицій. Така кераміка поєднує принципи розробки високоентропійних сплавів і її застосовують в традиційних ультрависокотемпературних складних керамічних системах [1–3]. Оскільки розробку високоентропійної кераміки здійснюють відносно недавно, сучасні дослідження зосереджені на вивченні нових композиційних систем [4].

Дослідження високоентропійних нітридів все ще перебувають на ранніх стадіях. У 2004 році команда Єха [5] провела перші дослідження тонкоплівкових матеріалів з високоентропійних сплавів і виявила, що високоентропійні нітриди демонструють виняткові механічні властивості у вигляді тонких плівок. Згодом кілька досліджень були зосереджені на високоентропійних нітридних плівках, в основному обмежуючись тонкоплівковими матеріалами [5–8]. Однак лише у 2018 році Джин та ін. [9] повідомили про синтез високоентропійної нітридної кераміки. Вони розробили новий підхід з використанням

методу м'якої сечовини для приготування порошків та успішно синтезували порошки нітриду (VCrZrNbMo)N за температури $800\text{ }^\circ\text{C}$ з використанням хлориду металу та сечовини як прекурсорів. Ці порошки продемонстрували чудові електрохімічні властивості. Зовсім недавно команда Лу Юйцзюня [10] запропонувала "м'який механохімічний метод термічного відновлення нітридів" для отримання високоентропійної нітридної кераміки з використанням оксидів металів, які можуть бути перетворені у відповідні нітриди металів за допомогою реакції з Si_3N_4 , та успішно отримати високоентропійні порошки (HfZrTiNbTa)N в повному твердому розчині. Незважаючи на те, що це дослідження знаходиться на ранній стадії, воно є перспективним для механічного та електрохімічного застосування високоентропійних нітридів, і в подальшому сприятиме вдосконаленню методів отримання, оптимізації властивостей та сфер застосування високоентропійних нітридів.

Крихкість і труднощі спікання нітридів перехідних металів обмежують їхнє широке застосування, підкреслюючи необхідність підвищення в'язкості та активності спікання. Дотепер для поліпшення активності спікання цих матеріалів використовують спікальні добавки. Ці добавки створюють рідку фазу за більш низьких температур завдяки включенню речовин з низькими температурами плавлення, тим самим знижуючи загальну температуру спікання [11, 12].

Наявність вакансійних дефектів у тугоплавких сполуках перехідних металів може покращити транспорт речовини за високих температур, що приводить до зниження температури спікання і помітного покращення власної крихкості ковалентно зв'язаних матеріалів. Крім того, вакансійні дефекти можуть збільшувати конформаційну ентропію, зменшувати ентальпію змішування і мінімізувати вільну енергію Гіббса твердої фази. Отже, введення вакансійних дефектів пропонує універсальний синтетичний підхід для низькотемпературного синтезу однофазних мультиметалічних сполук, особливо тих, що включають різні структурні прекурсори [13].

У представлений роботі автори прагнули використати переваги нестехіометричних властивостей TiN_x , які призводять до утворення численних дефектних структур з N вакансій у його ґратці. У більшості матеріалів міграція атомів і обмін речовиною відбуваються переважно через вакансійний механізм. В разі підвищених температур ці вакансійні дефекти значно збільшують швидкість дифузії атомів, що сприяє екстенсивній дифузії. Отже, це сприяє утворенню твердих розчинів між атомами розчинника і розчиненої речовини та уможливорює розробку високоентропійної нітридної кераміки. Для дослідження впливу різного часу витримки на структуру та властивості зразків готували вихідну нестехіометричну суміш $\text{TiN}_{0,3}$ в еквімолярному співвідношенні з VN, CrN та NbN. Крім того, використали метод іскрового плазмового спікання для синтезу високоентропійної нітридної кераміки зі складом $(\text{Ti}_{0,25}\text{V}_{0,25}\text{Cr}_{0,25}\text{Nb}_{0,25})\text{N}_{0,825}$. Процес спікання проводили за температури $1700\text{ }^\circ\text{C}$. Проведення цього дослідження дало можливість отримати уявлення про те, як різний час витримки під час процесу спікання впливає на структуру та властивості зразків високоентропійної нітридної кераміки, що утворюються в результаті.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Вихідні матеріали та синтез зразків

В якості вихідних матеріалів для експерименту були обрані порошки Ti, TiN, VN, CrN і NbN з чистотою $> 99\%$ і розміром частинок 1–3 мкм (отримані від Shanghai Nano Technology Co., Ltd., Китай). Для отримання вихідної

сировини $TiN_{0,3}$ та порошки VN, CrN, NbN були зважені в еквімолярному співвідношенні 1:1:1:1, загальною вагою 25 г. Механічне легування проводили з використанням кульок WC та спирту в якості середовища, за співвідношення кульок до порошку 10:1 та в процесі перемішування зі швидкістю 200 об/хв протягом 10 год. Отриману суміш висушували. Після просіювання змішані порошки поміщали в графітові форми.

В подальшому процес спікання проводили з використанням печі іскрового плазмового спікання (SPS-10T-5, Shanghai Chenhua Science and Technology Co., Ltd., Китай) в атмосфері вакууму за тиску 50 МПа. Температуру підвищували зі швидкістю $50\text{ }^\circ\text{C/хв}$ і досягали температури спікання $1700\text{ }^\circ\text{C}$. Використовували різний час витримки: 5, 10, 15, 20 і 25 хв, отримані зразки були позначені як N4-5, N4-10, N4-15, N4-20 і N4-25 відповідно.

Характеристики

Після спікання зразки $(Ti_{0,25}V_{0,25}Cr_{0,25}Nb_{0,25})N_{0,825}$ шліфували та полірували на алмазному полірувальному верстаті. Фазовий склад $(Ti_{0,25}V_{0,25}Cr_{0,25}Nb_{0,25})N_{0,825}$ аналізували методом рентгенівської дифракції. Крім того, спостерігали мікроморфологію зрізів $(Ti_{0,25}V_{0,25}Cr_{0,25}Nb_{0,25})N_{0,825}$ за допомогою польового емісійного скануючого електронного мікроскопа мод. S-4800 (Hitachi High-Tech/Oxford Instruments, Японія/Великобританія). Для характеристики розподілу елементів на поверхні зламу зразків використовували енергодисперсійний спектрометр (ЕДС).

Крім того, були проведені різні випробування для оцінки властивостей спечених зразків. Міцність зразків на вигин визначали за допомогою універсальної механічної випробувальної машини (AG-150 KN, Shimadzu, Японія). Для оцінки мікротвердості за Вікерсом використовували мікротвердомір (EV-1000L, Shanghai Hengyi Precision Instrument Co., Ltd., Китай) з навантаженням 3 кг і часом вдавлювання 10 с. В'язкість руйнування оцінювали за допомогою вимірювання довжини індукованої вдавлюванням тріщини. Розрахунок проводили за емпіричною формулою [14], виконавши необхідні підстановки:

$$K_{Ic} = 0,0725 Pa^{-1,5},$$

де P – значення навантаження вдавлювання; a – довжина діагональної тріщини.

Експерименти були проведені з використанням методу триточкового вигину для перевірки міцності на вигин спечених зразків на універсальній механічній випробувальній машині (AG-150 KN, Shimadzu, Японія), а міцність на триточковий вигин розраховували за наступною формулою:

$$\sigma_f = \frac{3FL}{2Bh^2},$$

де σ_f , МПа – границя міцності на вигин; L , мм – довжина прольоту; F , Н – сила навантаження; h , мм – товщина зразка; B , мм – діаметр зразка.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Рентгеноструктурний аналіз $(Ti_{0,25}V_{0,25}Cr_{0,25}Nb_{0,25})N_{0,825}$

На рис. 1 показано рентгенівські дифрактограми високоентропійної нітридної кераміки $(Ti_{0,25}V_{0,25}Cr_{0,25}Nb_{0,25})N_{0,825}$ з різним часом витримки. Можна спостерігати, що високоентропійна нітридна кераміка $(Ti_{0,25}V_{0,25}Cr_{0,25}Nb_{0,25})N_{0,825}$ має ізотропну гранецентровану кубічну структуру в разі спікання за температури $1700\text{ }^\circ\text{C}$ протягом різного часу витримки. Зі збільшенням часу витримки

дифракційні піки стають гострішими, що свідчить про покращення кристалічності зразків. Це покращення можна пояснити збільшенням часу витримки, що сприяє зростанню зерен та оптимізації меж зерен, у такий спосіб покращуються кристалічні властивості матеріалу. Крім того, ширина дифракційних піків зменшується зі збільшенням часу витримки, що пояснюється збільшенням розміру зерен за температури спікання 1700 °С. За високих температур поверхнева енергія зерен стає вищою, що полегшує дифузію атомів на поверхні. Коли відстань між зернами залишається малою або коли є контакт між зернами, атоми на границях зерен можуть рости на сусідніх зернах через дифузію, що призводить до збільшення кристалографічного розміру зерен.

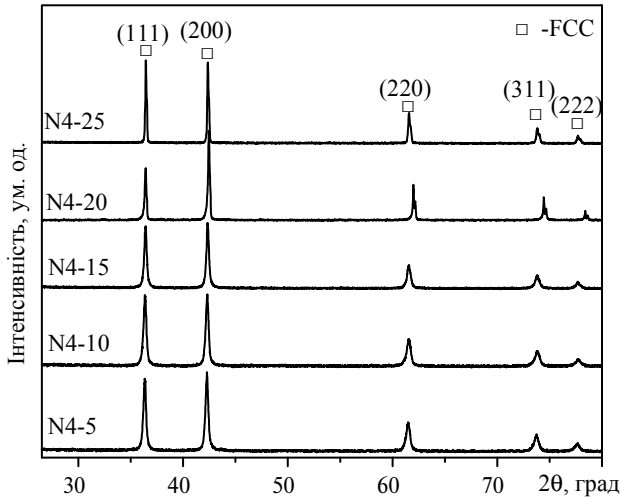


Рис. 1. Рентгенограми високоентропійної нітридної кераміки $(\text{Ti}_{0.25}\text{V}_{0.25}\text{Cr}_{0.25}\text{Nb}_{0.25})\text{N}_{0.825}$, витриманої за температури 1700 °С протягом 5, 10, 15, 20 та 25 хв.

Вакансійні дефекти відіграють значну роль у полегшенні обміну матеріалами у випадку підвищених температурах, а введення нестехіометричних сполук TiN індукує модифікації структури, які сприяють процесу спікання. Наявність дефектів збільшує енергію, пов'язану з дифузійним масообміном, і підвищує ймовірність виникнення атомної дифузії. Отже, наявність дефектів з N вакансій прискорює взаємодифузію між атомами Ti, Cr, V і Nb [15], яка сприяє швидкому формуванню високоентропійної нітридної кераміки $(\text{Ti}_{0.25}\text{V}_{0.25}\text{Cr}_{0.25}\text{Nb}_{0.25})\text{N}_{0.825}$ з повністю ОЦК-структурою твердого розчину, навіть за короткого часу витримки.

Мікроморфологічний аналіз $(\text{Ti}_{0.25}\text{V}_{0.25}\text{Cr}_{0.25}\text{Nb}_{0.25})\text{N}_{0.825}$

Для подальшого аналізу структури $(\text{Ti}_{0.25}\text{V}_{0.25}\text{Cr}_{0.25}\text{Nb}_{0.25})\text{N}_{0.825}$ використовували скануючу електронну мікроскопію (СЕМ) для вивчення мікроскопічної морфології поперечних зрізів за температури спікання 1700 °С (рис. 2). Очевидно, що за витримки від 5 до 25 хв зразки мали рівномірно щільну внутрішню структуру без будь-яких видимих повітряних отворів. Більш того, зв'язок між зернами виявився міцним, що привело до загальної щільної структури спеченого тіла. Ущільнення в першу чергу досягалося за рахунок таких механізмів, як пластична деформація зерен, ковзання між зернами та поверхнева дифузія під час процесу спікання [16, 17]. Крім того, розмір зерен, зображений на рис. 2, виявився відносно рівномірним по всьому матеріалу.

Міграція та дифузія речовин у кристалічних матеріалах відбувається переважно через вакансійні механізми. Мікроскопічна композиційна неоднорідність порошку TiN_x створює хімічний потенціал, який стимулює міграцію вакансій і атомів. За підвищених температур концентрація дефектів N-вакансій в TiN_x збільшується під впливом цього хімічного потенціалу. Це явище значно підвищує міграційну та дифузійну здатність атомів, і тим самим сприяє процесу спікання. Наявність кристалічних дефектів ефективно знижує потенційні бар'єри для міграції атомів та додатково покращує дифузійну здатність [18, 19]. Обмін речовин відбувається під час спікання TiN_x , який утворюється в результаті реакції механічного легування за наявності кристалічних дефектів. Крім того, наявність N-вакансій приводить до утворення металевих зв'язків Ti–Ti між сусідніми атомами Ti в межах TiN_x . Це зменшує характер сильного ковалентного зв'язку в TiN_x [20, 21]. Порушення міцних ковалентних зв'язків у TiN_x приводить до зниження його температури плавлення і збільшення здатності до спікання.

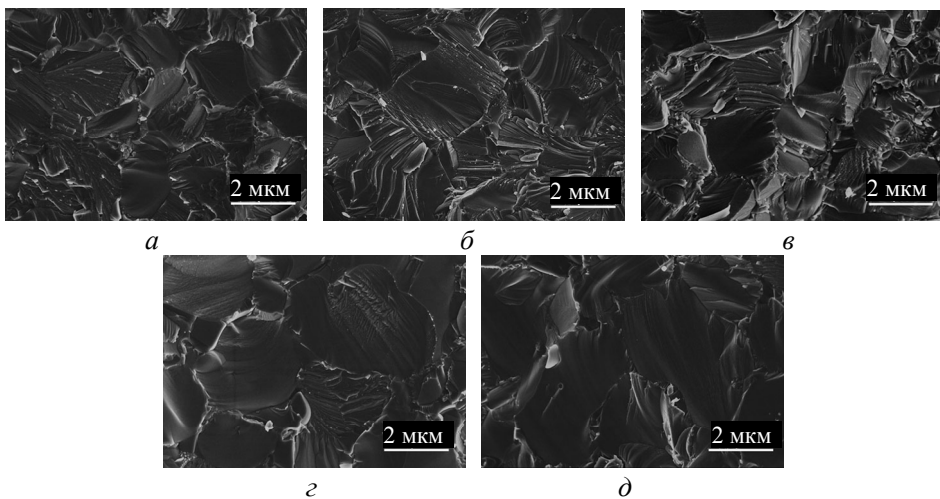


Рис. 2. Поперечний переріз зразка після спікання за різного часу витримки: 5 (а), 10 (б), 15(в), 20 (г) та 25 (д) хв.

Для досягнення максимальної ентропії ідеальної конфігурації бажано, щоб зразок був однорідною сумішшю з рівними пропорціями атомів елементів на кожній підгратці [22]. Карти енергодисперсійної спектроскопії (рис. 3), демонструють хімічну однорідність обраних композицій і вказують на розподіл елементів Ti, Cr, V та Nb. На рис. 3 видно, що сигнали металів демонструють дуже однорідний розподіл на мікрометровому рівні в межах кожної частинки, і немає жодних ознак локальної сегрегації елементів. Це свідчить про те, що тверді розчини $(Ti_{0,25}V_{0,25}Cr_{0,25}Nb_{0,25})N_{0,825}$ з однорідним розподілом елементів були успішно сформовані за температури спікання 1700 °С, незважаючи на варіації часу витримки.

Для подальшого дослідження кристалічної структури високоентропійної нітридної кераміки зразки N-15 було проаналізовано на нанорівні за допомогою скануючої трансмісійної електронної мікроскопії (СТЕМ) [13]. На рис. 4, а показано зображення трансмісійної електронної мікроскопії у висококутовому кільцевому темному полі (ВКТП) синтезованого зразка N-15. Зображення показує розмір зерен ~ 450 нм, що вказує на те, що зразок має мінімальну пористість і кристалічну агрегацію на нанорівні. Зображення просвічу-

ючої електронної мікроскопії з високою роздільною здатністю (ПЕМВРЗ) на рис. 4, б демонструє смуги кристалічної ґратки в зразку N-15. Електронні дифракційні картини (дифракція електронів у вибраній області, ДЕВО) були отримані від зразка N-15 на осі зони $[0, \bar{1}, \bar{1}]$ (див. рис. 4, в). Ці дифракційні картини підтверджують, що N-15 має гранецентровану кубічну структуру, що узгоджується з результатами РФА, представленими на рис. 1. На рис. 4, з, д показано відповідне обернене перетворення Фур'є (ОПФ) і перетворення Фур'є (ПФ) для квадратної області, позначеної на рис. 4, б. Діаграма ОПФ на рис. 4, д чітко демонструє періодичну структуру ґратки з набором смуг, розташованих на відстані $\sim 2,147 \text{ \AA}$, що відповідає площині (200) кристала в стандартній PDF-карті TiN (JCPDS № 38-1420), яка має відстань між ґратками $2,121 \text{ \AA}$. Графік ПФ також підтверджує, що N-15 має гранецентровану кубічну структуру.

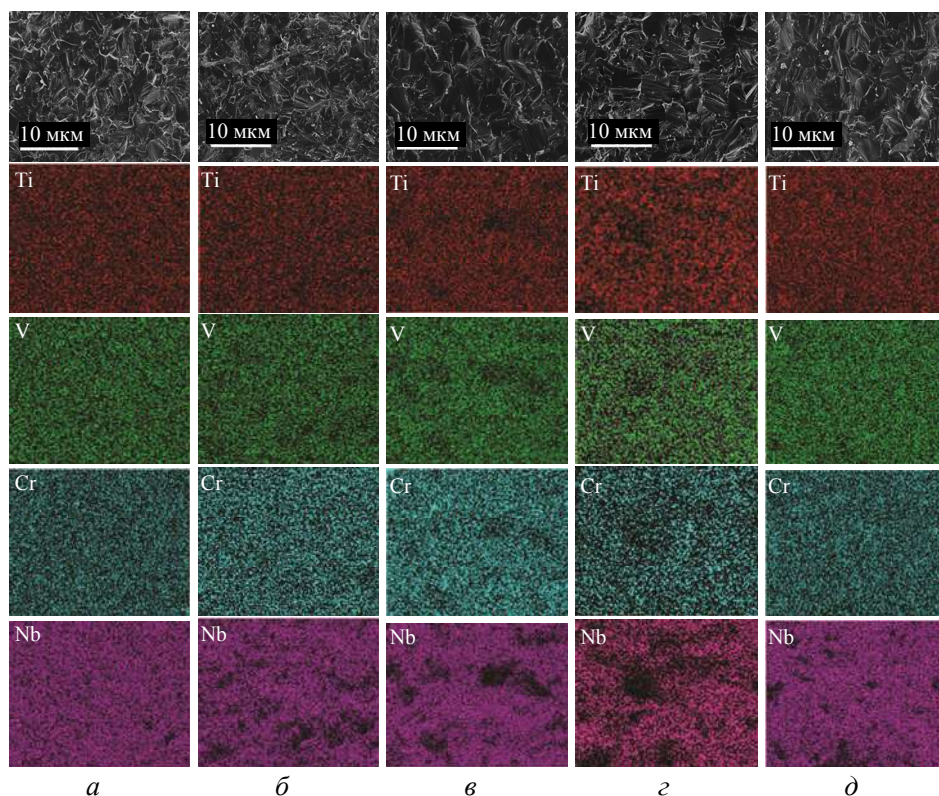


Рис. 3. СЕМ-зображення поперечних перерізів зразків після спікання з різним часом витримки: 5 (а), 10 (б), 15(в), 20 (г) та 25 (д) хв.

Аналіз механічних властивостей

Для оцінки механічних властивостей зразків $(\text{Ti}_{0,25}\text{V}_{0,25}\text{Cr}_{0,25}\text{Nb}_{0,25})\text{N}_{0,825}$ за температури $1700 \text{ }^\circ\text{C}$ з різним часом витримки поліровані зразки випробували на твердість і міцність на вигин за допомогою твердоміра Вікерса та універсальної випробувальної машини. На рис. 5 зображено схематичну діаграму, що ілюструє мікротвердість і міцність на вигин зразків $(\text{Ti}_{0,25}\text{V}_{0,25}\text{Cr}_{0,25}\text{Nb}_{0,25})\text{N}_{0,825}$ за різного часу витримки. Як показано на рис. 5, мікротвердість і міцність на вигин зразків, як правило, спочатку збільшують-

ся, а потім зменшуються зі збільшенням часу витримки. Зокрема, в разі тривалості витримки 15 хв мікротвердість і міцність на вигин досягли $21,51 \pm 1,5$ ГПа і 1271 ± 24 МПа відповідно. Однак, з подальшим збільшенням часу витримки спостерігали значне зниження як твердості, так і міцності на вигин.

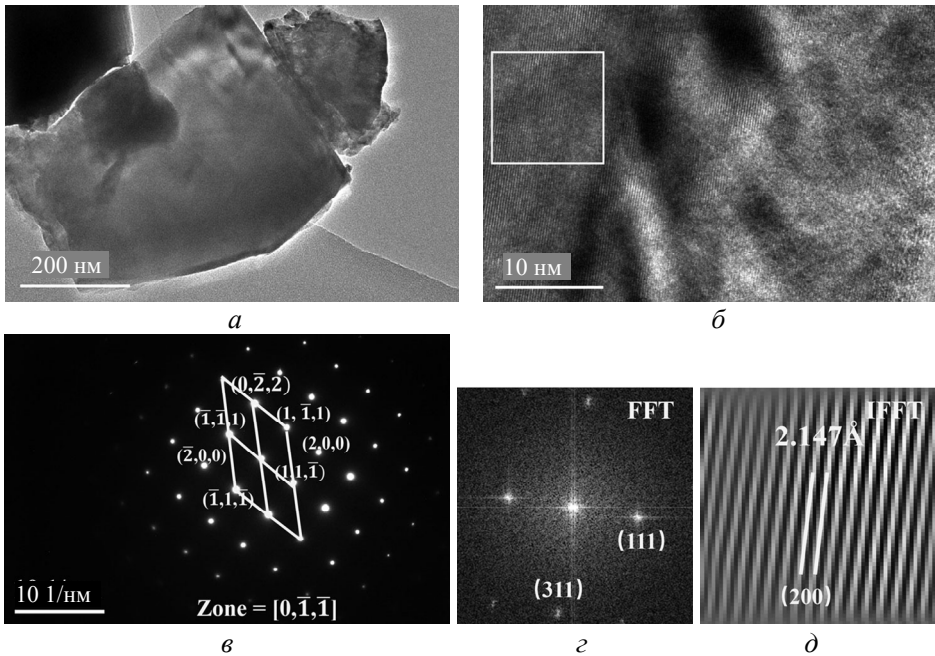


Рис. 4. Аналіз скануючої трансмісійної електронної мікроскопії N-15: *a* – зображення ВКТП-СТЕМ; *б* – зображення ПЕМВРЗ; *в* – картина ДЕВО; *г* і *д* – області ПФ і ОПФ зображень для позначеної області (*б*).

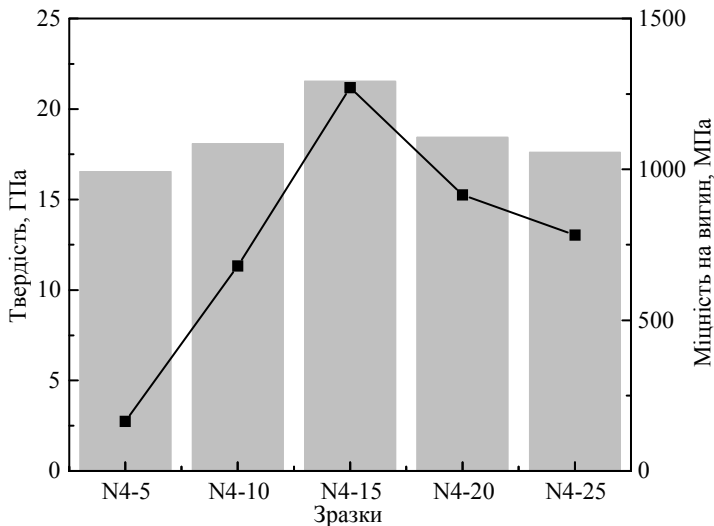


Рис. 5. Схематична діаграма зміни твердості та міцності на вигин зразків за різного часу витримки.

Збільшення часу витримки значно впливає на твердість і міцність на вигин матеріалу. Проведення процесу витримки за високих температур підвищує

активність атомів, що сприяє міжатомній дифузії та зростанню розміру зерна. Тривалий час витримки ще більше покращує адекватність міграції атомів і дифузії на межах зерен, що приводить до збільшення розміру зерен і зменшення кількості меж зерен, що в кінцевому підсумку підвищує твердість і міцність на вигин матеріалу. Однак надмірний час витримки може призвести до насичення розмірів зерен і надмірної дифузії атомів біля меж зерен, що порушує їхню цілісність і потенційно може спричинити появу дефектів або гетерогенних фаз. Це може згодом знизити твердість матеріалу. Крім того, тривалий час витримки може призвести до надмірного росту зерен (див. рис. 2, з, д), що призводить до концентрації напружень між зернами і збільшення структурної неоднорідності всередині зразка, а отже, до зниження міцності кераміки на вигин.

Дійсно, укрупнення зерен може підвищити твердість і міцність на вигин матеріалу в певному діапазоні часу витримки. Однак, якщо час витримки перевищує певний поріг, тенденція може змінитися на протилежну, і надмірне зростання зерен може призвести до порушення меж зерен, концентрації напружень і структурної неоднорідності. Тому дуже важливо оптимізувати час витримки для досягнення бажаних властивостей матеріалу.

На рис. 6 показано в'язкість руйнування зразків ($\text{Ti}_{0,25}\text{V}_{0,25}\text{Cr}_{0,25}\text{Nb}_{0,25}\text{N}_{0,825}$), яка була оцінена за допомогою вимірювання довжини індукованої вдавлюванням тріщини за різного часу витримки. Графік ілюструє, що в'язкість руйнування спочатку збільшується, а потім зменшується зі збільшенням часу витримки. Найвище значення $3,63 \pm 0,35 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ було досягнуто за часу витримки 15 хв.

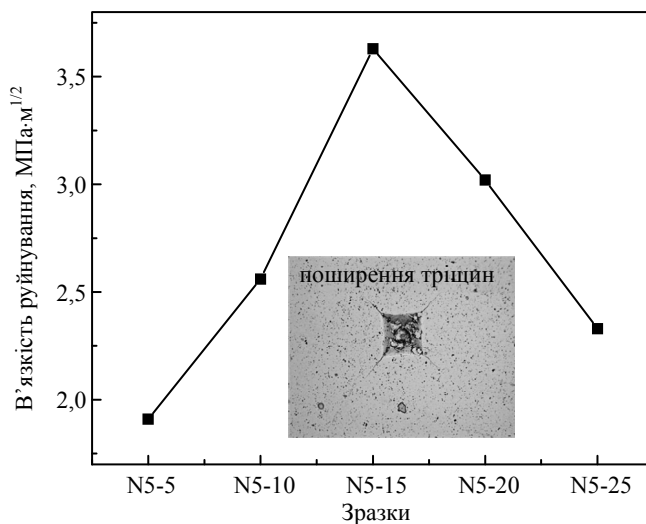


Рис. 6. Крива в'язкості руйнування зразків з різним часом витримки.

Спостережуване збільшення в'язкості руйнування зі збільшенням часу витримки можна пояснити кількома факторами. По-перше, зі збільшенням часу витримки кераміка спікається більш щільно, що приводить до більш високого ступеня ущільнення. Це ущільнення приводить до більш однорідних зерен і меншої кількості меж зерен, що, в свою чергу, підвищує міцність на розрив і в'язкість кераміки.

Крім того, тривалий час витримки сприяє дифузії атомів всередині кераміки, що ще більше підвищує її щільність. Цей підвищений ступінь ущільнення сприяє підвищенню міцності.

Однак надмірно тривалий час витримки може призвести до надмірного нагрівання, що потенційно може спричинити пошкодження структури спеченого тіла. Надмірне нагрівання може негативно вплинути на міцність кераміки.

Отже, в'язкість руйнування досягає максимального значення за витримки 15 хв, але починає знижуватися після 20 хв. Важливо знайти оптимальний час витримки, щоб максимізувати в'язкість руйнування, уникаючи водночас будь-яких негативних наслідків, спричинених надмірним нагріванням і пошкодженням структури.

ВИСНОВКИ

Успішний синтез високоентропійної нітридної кераміки $(\text{Ti}_{0,25}\text{V}_{0,25}\text{Cr}_{0,25}\text{Nb}_{0,25})\text{N}_{0,825}$ було досягнуто завдяки використанню методу іскрового плазмового спікання та додаванню $\text{TiN}_{0,3}$ як нехімічно пропорційної сполуки, що діє як добавка для спікання. Основні висновки та результати дослідження полягають у наступному.

Високоентропійну нітридну кераміку з одинарною гранецентрованою кубічною структурою успішно сформовано еквімолярним змішуванням $\text{TiN}_{0,3}$ з VN, CrN та NbN. Синтез було досягнуто за допомогою іскрового плазмового спікання за температури 1700 °C з витримкою 5 хв.

Зі збільшенням часу витримки розмір зерна поступово збільшується, що приводить до зменшення кількості меж зерен. Оптимальна твердість, міцність на вигин і в'язкість руйнування відповідно 21,51±1,50 ГПа, 1271±24 МПа і 3,63±0,35 МПа·м^{1/2} були досягнуті за часу витримки 15 хв, що вказує на те, що тривалий час витримки може поліпшити характеристики матеріалу до певного моменту.

Загалом, використовуючи вакансійні дефекти як засіб синтезу однофазних багатокомпонентних металевих сполук, дослідники та інженери можуть дослідити нові можливості для конструювання матеріалів, що дозволить створити більш ефективні та гнучкі виробничі процеси.

КОНФЛІКТИ ІНТЕРЕСІВ

Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів.

ПОДЯКИ

Ця робота була підтримана проектом Національного фонду “Регіональний науковий фонд” (52062010) та грантом відкритого фонду “Ключова лабораторія нових технологій обробки кольорових металів і матеріалів, Міністерство освіти / Ключова лабораторія оптичних та електронних матеріалів і пристроїв, Гуансі, Гуйлінський технологічний університет, Гуйлін, 541004, Китай” (контракт № 22AA-9). Автори дякують співробітникам Ключової лабораторії нових технологій обробки кольорових металів і матеріалів Міністерства освіти за допомогу в тестуванні.

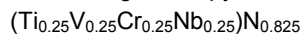
Peixun Wang^{1, 2}, Jiuyang Li^{1, 2}, Luyu Yang^{1, 2}, Yi Wu^{1, 2}

¹Key Laboratory of New Processing Technology for Nonferrous Metal & Materials, Ministry of Education, Guilin, Guangxi, China

²College of Materials Science and Engineering,

Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi, China

The effect of holding time on the properties of N-vacancy
diffused high-entropy nitride ceramics



High-entropy ceramics (HECs) have garnered significant attention due to their unique microstructure, desirable properties, and vast compositional space. In this study, we utilized homemade $\text{TiN}_{0.3}$ with anionic vacancies as a sintering aid, equimolarly mixed with VN, CrN, and NbN. Our results demonstrate the following: Firstly, high-entropy nitride ceramics with a single rock salt phase were successfully synthesized within a holding time of 5 minutes. Secondly, the samples exhibited their maximum hardness, flexural strength, and fracture toughness values at a holding time of 15 minutes-measuring at 21.51 ± 1.50 GPa, 1271 ± 24 MPa, and 3.63 ± 0.35 MPa·m^{1/2}, respectively.

Keywords: high-entropy nitrides, nitrogen vacancies, flexural strength, fracture toughness, SPS.

1. Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E. Ultra-high temperature ceramics: Materials for extreme environments. *Scripta Mater.* 2017. Vol. 129. P. 94–99.
2. Weinberger C.R., Thompson G.B. Review of phase stability in the group IVB and VB transition - metal carbides. *J. Am. Ceram. Soc.* 2018. Vol. 101, no. 10. P. 4401–4424.
3. Guo S.-Q. Densification of ZrB₂-based composites and their mechanical and physical properties: a review. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2009. Vol. 29, no. 6. P. 995–1011.
4. Rost C.M., Sachet E., Borman T., Moballeghe A., Dickey E.C., Hou D., Jones J.L., Curtarolo S., Maria J.-P. Entropy-stabilized oxides. *Nat. Commun.* 2015. Vol. 6, art. 8485.
5. Chen T., Shun T., Yeh J., Wong M.S. Nanostructured nitride films of multi-element high-entropy alloys by reactive DC sputtering. *Surf. Coat. Technol.* 2004. Vol. 188. P. 193–200.
6. Ren B., Liu Z., Shi L., Cai B., Wang M.X. Structure and properties of (AlCrMnMoNiZrB_{0.1})N_x coatings prepared by reactive DC sputtering. *Appl. Surf. Sci.*, 2011. Vol. 257, no. 16. P. 7172–7178.
7. Feng X., Tang G., Ma X., Sun M., Wang L. Characteristics of multi-element (ZrTaNbTiW)N films prepared by magnetron sputtering and plasma based ion implantation. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.* 2013. Vol. 301. P. 29–35.
8. Sobol O., Andreev A., Gorban V., Krapivka N.A., Stolbovoi V.A., Serdyuk I.V., Fil'chikov V.E. Reproducibility of the single-phase structural state of the multielement high-entropy Ti–V–Zr–Nb–Hf system and related superhard nitrides formed by the vacuum-arc method. *Tech. Phys. Lett.* 2012. Vol. 38, no. 7. P. 616–619.
9. Jin T., Sang X., Unocic R.R., Kinch R.T., Liu X., Hu J., Liu H., Dai S. Mechanochemical-assisted synthesis of high-entropy metal nitride via a soft urea strategy. *Adv. Mater.* 2018. Vol. 30, no. 23, art. 1707512.
10. Liu X., Lu Y., Xu Q., Yang L., Shen H., Sun W., Zhang X., Wang Y. Synthesis of (HfZrTiNbTa)N powders via nitride thermal reduction with soft mechano-chemical assistance. *J. Adv. Ceram.* 2023. Vol. 12, no. 3. P. 565–577.
11. Schwarz K. Band structure and chemical bonding in transition metal carbides and nitrides. *Crit. Rev. Solid State Sci.* 1987. Vol. 13, no. 3. P. 211–257.
12. Pierson H.O. Handbook of refractory carbides & nitrides: properties, characteristics, processing and applications. *William Andrew*, 1996.
13. Peng C., Tang H., He Y., Lu X., Jia P., Liu G., Zhao Y., Wang M. A novel non-stoichiometric medium-entropy carbide stabilized by anion vacancies. *J. Mater. Sci. Technol.* 2020. Vol. 51. P. 161–166.
14. Hu X., Zhong S., Geng J., Mo P., J. Li, Wang P., Yang L., Wu Y. In situ synthesis of PcBN composites from Sialon–TiN–TiB₂ binder and cBN under high temperature and pressure. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2023. Vol. 20, no. 4. P. 2183–2193.
15. He Y., Peng C., Xin S., Li K., Liang S., Lu X., Kang N., Xue H., Shen X., Shen T., Wang M. Vacancy effect on the preparation of high-entropy carbides. *J. Mater. Sci.* 2020. Vol. 55. P. 6754–6760.
16. Chaim R., Levin M., Shlayer A., Estournès C. Sintering and densification of nanocrystalline ceramic oxide powders: a review. *Adv. Appl. Ceram.* 2008. Vol. 107, no. 3. P. 159–169.
17. Ragulya A. Consolidation of ceramic nanopowders. *Adv. Appl. Ceram.* 2008. Vol. 107, no. 3. P. 118–134.

18. Asl M.S., Kakroudi M.G. Fractographical assessment of densification mechanisms in hot pressed ZrB_2 -SiC composites. *Ceram. Int.* 2014. Vol. 40, no. 9. P. 15273–15281.
19. Chinelatto A.S.A., Chinelatto A.L., Ojaimi C.L., Ferreira J.A., Pallone E.M.J.A. Effect of sintering curves on the microstructure of alumina–zirconia nanocomposites. *Ceram. Int.* 2014. Vol. 40, no. 9. P. 14669–14676.
20. Guemmaz M., Mosser A., Ahuja R., Parlebas J.C. Theoretical and experimental investigations on elastic properties of substoichiometric titanium nitrides: Influence of lattice vacancies. *Int. J. Inorg. Mater.* 2001. Vol. 3, no. 8. P. 1319–1321.
21. Guemmaz M., Mosser A., Parlebas J.-C. Electronic changes induced by vacancies on spectral and elastic properties of titanium carbides and nitrides. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* 2000. Vol. 107, no. 1. P. 91–101.
22. Dippo O.F., Mesgarzadeh N., Harrington T.J., Schrader G.D., Vecchio K.S. Bulk high-entropy nitrides and carbonitrides. *Sci. Rep.* 2020. Vol. 10, no. 1, art. 21288.

Надійшла до редакції 02.02.24

Після доопрацювання 01.03.24

Прийнята до опублікування 04.03.24