

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ СТРУКТУРНОЙ МАКРОКИНЕТИКИ И ПРОБЛЕМ
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ ИМ. А.Г. МЕРЖАНОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

ВЕРГУНОВА ЮЛИЯ СЕРГЕЕВНА

МЕХАНОСИНТЕЗ И САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ
ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ ПЕРЕХОДНЫХ
МЕТАЛЛОВ, КАРБИДОВ И КЕРАМИКО-МЕТАЛЛИЧЕСКИХ
МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

1.3.17 – Химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
д.ф.-м.н., профессор Рогачев А.С.

Черноголовка – 2026

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	15
1.1 История открытия высокоэнтропийных сплавов	15
1.2 Формирование структуры ВЭС.....	16
1.3 Основные эффекты ВЭС.....	20
1.4 Классы ВЭС.....	23
1.5 Анализ методов получения высокоэнтропийных сплавов.....	24
1.5.1 Получение высокоэнтропийных сплавов методом кристаллизации расплавов.....	25
1.5.2 Получение высокоэнтропийных сплавов методом механического сплавления	27
1.5.3 Искровое плазменное спекание ВЭС.....	31
1.5.4 Получение высокоэнтропийных сплавов методом СВС.....	33
1.6 Свойства высокоэнтропийных материалов.....	37
1.6.1 ВЭС на основе 3d переходных металлов	37
1.6.2 ВЭС на основе тугоплавких элементов.....	39
1.6.3 Высокоэнтропийная керамика	40
1.7 Выводы по главе	42
ГЛАВА 2. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	43
2.1 Характеристика используемых порошков металлов.....	43
2.2 Составы синтезируемых порошков	44
2.3 Оборудование и методики получения ВЭС	46
2.3.1 Оборудование для проведения ВЭМО	47
2.3.2 Оборудование и условия искрового плазменного спекания порошков ВЭС	48
2.4 Методика определения параметров горения образцов	49
2.5 Методика определения температуры воспламенения образцов	50
2.6 Методы анализа синтезированных материалов.....	52

2.6.1 Методика определения размера частиц	52
2.6.2 Сканирующая электронная микроскопия	52
2.6.3 Подготовка образцов для сканирующей электронной микроскопии.....	53
2.6.4 Рентгенофазовый анализ (РФА).....	54
2.6.5 Исследование термической стабильности образцов ВЭС.....	54
2.6.6 Методика определения плотности образцов методом гидростатического взвешивания	55
2.6.7 Методика определения физико-механических свойств образцов	56
ГЛАВА 3. ДИНАМИКА ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ВЭС CrFeCoNiCu И TiCrFeNiCu В ПРОЦЕССЕ МЕХАНИЧЕСКОГО СПЛАВЛЕНИЯ И КОНСОЛИДАЦИИ, ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛУЧЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ	57
3.1 Динамика образования ВЭС CrFeCoNiCu в процессе ВЭМО и ИПС	57
3.1.1 Эволюция фаз в процессе ВЭМО смесей порошков Cr, Fe, Co, Ni, Cu.....	58
3.1.2 Электронная микроскопия порошков ВЭС.....	59
3.1.3 Исследование термической стабильности CrFeCoNiCu методом высокотемпературного РФА.....	61
3.1.4 ИПС ВЭС CrFeCoNiCu	65
3.2 Формирование структуры ВЭС TiCrFeNiCu в процессе ВЭМО и ИПС	70
3.2.1 Эволюция фаз в процессе ВЭМО смесей порошков Ti, Cr, Fe, Ni, Cu.....	71
3.2.2 ИПС смесей TiCrFeNiCu.....	73
3.3 Физико-механические свойства материалов ВЭС CrFeCoNiCu и TiCrFeNiCu	76
3.3.1 Плотность образцов.....	77

3.3.2	Исследование прочности спеченных образцов при трехточечном изгибе и при сжатии	78
3.3.3	Микротвердость и нанотвердость образцов	80
3.3.4	Удельное электросопротивление образцов CrFeCoNiCu	82
3.3.5	Магнитные свойства образцов	82
3.4	Выводы по главе	83
ГЛАВА 4. ДИНАМИКА ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ВЭС VNbMoTaW, TiVNbMoTa и TiVNbTaW В ПРОЦЕССЕ МЕХАНИЧЕСКОГО СПЛАВЛЕНИЯ И СПЕКАНИЯ		
4.1	Формирование структуры ВЭС VNbMoTaW, TiVNbMoTa и TiVNbTaW методом ВЭМО	84
4.1.1	Эволюция фаз в процессе ВЭМО смесей порошков V, Nb, Mo, Ta, W	84
4.1.2	Эволюция фаз в процессе ВЭМО смесей порошков Ti, V, Nb, Mo, Ta	87
4.1.3	Эволюция фаз в процессе ВЭМО смесей порошков Ti, V, Nb, Ta, W	88
4.2	Консолидация ВЭС VNbMoTaW, TiVNbMoTa и TiVNbTaW в процессе ИПС и традиционного спекания, твердость спеченных материалов	90
4.2.1	ИПС ВЭС VNbMoTaW	90
4.2.2	ИПС ВЭС TiVNbMoTa	92
4.2.3	ИПС ВЭС TiVNbTaW	94
4.3	Выводы по главе	95
ГЛАВА 5. СВС В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ И ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА В СМЕСЯХ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СОЕДИНЕНИЙ		
..... 96		
5.1	Исследование механизма СВС при получении керметов CrFeCoNiCu –TiC	96

5.1.1 Режим горения в смесях $(100-x)\text{ВЭС}+x(\text{Ti}+\text{C})$ и $(100-x)\text{MIX}+x(\text{Ti}+\text{C})$	97
5.2 Тепловой взрыв в смесях $(100-x)\text{ВЭС}+x(\text{Ti}+\text{C})$ и $(100-x)\text{MIX}+x(\text{Ti}+\text{C})$	101
5.2.1 Продукты воспламенения и плавления смесей.....	103
5.3 Получение высокоэнтропийных карбидов TaTiNbVWC_5 и TaNbVMoWC_5 методом теплового взрыва.....	108
5.3.1 Влияние ВЭМО смесей исходных металлов с углеродом на характер воспламенения смесей.....	109
5.3.2 Воспламенение в смесях предварительно подготовленных порошков ВЭС с углеродом.....	113
5.3.3 Воспламенение смесей, полученных дополнительной ВЭМО из ВЭС металлов с углеродом.....	114
5.3.4 Продукты теплового взрыва.....	118
5.4 Выводы по главе.....	120
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ.....	121
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	124

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Исследования и разработки в области высокоэнтропийных материалов проходят период стремительного развития в течение последних двух десятилетий, после появления первых публикаций о высокоэнтропийных сплавах в 2004 году. Особенность этого класса материалов состоит в том, что их основой являются разупорядоченные твердые растворы, состоящие из пяти и более основных компонентов, взятых в сопоставимых концентрациях (не более 35 ат.% для каждого компонента). Этим они отличаются от обычных сплавов, содержащих 1 – 2 основных компонента и множество легирующих добавок, концентрации которых намного ниже концентраций основных компонентов. Название «высокоэнтропийные сплавы» обусловлено предположением о стабилизирующей роли конфигурационной энтропии в формировании многокомпонентных фаз с простой кристаллической структурой (ГЦК или ОЦК) из пяти и более элементов. Сплав принято называть высокоэнтропийным, если конфигурационная энтропия смешения всех его компонентов составляет не менее $1,61R$, где R – универсальная газовая постоянная. В литературе используются также названия «сложные концентрированные сплавы» (complex concentrated alloys), «сплавы нескольких основных компонентов» (multiprincipal component alloys) и другие, так как определяющая роль конфигурационной энтропии в свойствах данных материалов еще не доказана. Несмотря на это, термин «высокоэнтропийные сплавы» (high-entropy alloys), введенный их первооткрывателями, наиболее часто используется в научной литературе. Сравнительный анализ частоты использования указанных терминов в научной литературе по базам данных научных публикаций показал, что количество публикаций, использующих характеристику “High Entropy”, экспоненциально растет в течение последних 15 лет, и замедления скорости этого роста не наблюдается, несмотря на появившуюся критику данного

термина. Частота использования более корректного термина “Multiprincipal Component” растет в течение последних 5 лет, но все еще сильно уступает термину «высокоэнтропийные». Например, в 2025 году число работ, использующих “High Entropy” достигло 17432, а использующих “Multiprincipal Component” – 416. Учитывая все это, в данной работе для обозначения исследованных сплавов и материалов используется общепринятый термин «высокоэнтропийные», с полным пониманием условности такого названия.

Высокоэнтропийные сплавы являются перспективными конструкционными и функциональными материалами благодаря своим уникальным свойствам. Они обладают высокой механической прочностью в сочетании с вязкостью, причем эти свойства сохраняются при пониженных температурах, вплоть до криогенных, вследствие чего являются перспективными для применения в условиях Арктики и Антарктики. Металлические высокоэнтропийные сплавы имеют сравнительно высокое удельное электросопротивление и низкий термический коэффициент электросопротивления, что открывает перспективу их использования в резистивных элементах микроэлектроники, а также в качестве прецизионных сплавов для электротехники. Их магнитные свойства также представляют интерес: некоторые ведут себя как магнитомягкие ферромагнетики с высокой намагниченностью насыщения и низкой коэрцитивной силой; отмечены также материалы с парамагнитными и суперпарамагнитными свойствами. Имеются сообщения о каталитической активности высокоэнтропийных сплавов, их высокой коррозионной стойкости, износостойкости и других интересных свойствах. Все это делает их объектом интенсивных исследований и разработок для ведущих научно-технологических центров во всем мире. В России наиболее активно созданием и исследованием этих материалов занимаются НИТУ «МИСИС» (Москва), БелГУ (Белгород), ИМЕТ УрО РАН (Екатеринбург), ЮУрГУ (Челябинск), ИФПМ СО РАН (Томск), ИСМАН (Черноголовка) и другие научные и учебные центры.

В последние 10-15 лет наряду с высокоэнтропийными сплавами ведутся исследования высокоэнтропийных соединений – многокомпонентных оксидов, карбидов, боридов, нитридов и др., кристаллические решетки которых сформированы пятью и более типами атомов металлов, также появились работы по созданию композитов на основе высокоэнтропийных фаз. Например, перспективные для различных применений керамико-металлические материалы могут быть получены сочетанием твердых и тугоплавких карбидных зерен с прочной и пластичной связкой из высокоэнтропийного сплава.

Наиболее актуальными задачами в области высокоэнтропийных материалов являются поиск оптимальных химических составов и эффективных методов получения этих материалов. Их основные методы получения – кристаллизация из расплавов, механохимический синтез из порошков, а также самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Для консолидации высокоэнтропийных порошковых материалов чаще всего применяется искровое плазменное спекание, реже – горячее прессование. Поиск новых составов затрудняется огромным количеством возможных комбинаций из нескольких равноценных элементов и отсутствием всеохватывающей теории этих материалов, которая могла бы радикально сузить круг поиска. С этой точки зрения сочетание методов механосинтеза и СВС весьма эффективно, так как позволяет быстро и с минимальными затратами получать широкий спектр высокоэнтропийных материалов, исследовать их свойства и отбирать наиболее перспективные составы и режимы их получения.

Актуальность исследования подтверждается выполнением следующих проектов РФФ 20-13-00277 и 20-13-00277П.

Целью работы является исследование процессов механосинтеза и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для получения высокоэнтропийных сплавов переходных металлов CrFeCoNiCu, TiCrFeNiCu, TiVNbTaW, TiVNbMoTa, VNbMoTaW, высокоэнтропийных карбидов

$(\text{TiVNbMoTa})\text{C}_5$, $(\text{VNbMoTaW})\text{C}_5$ и керамико-металлического материала TiC – высокоэнтропийная связка CrFeCoNiCu; исследовании структуры и свойств полученных материалов.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. С помощью высокоэнергетической механической обработки смесей металлических порошков в планетарной шаровой мельнице Активатор 2S получить порошки высокоэнтропийных сплавов CrFeCoNiCu и TiCrFeNiCu.

2. Консолидировать порошки CrFeCoNiCu и TiCrFeNiCu методом искрового плазменного спекания с целью получения высокоэнтропийных материалов на основе этих сплавов.

3. Определить состав фаз, кристаллическую структуру, микроструктуру, термическую стабильность, механическую прочность, микротвердость и магнитные свойства CrFeCoNiCu.

4. Исследовать закономерности горения СВС-составов $x(\text{Ti+C})+(100-x)\text{CrFeCoNiCu}$ с целью синтеза керамико-металлического материала на основе карбида титана с высокоэнтропийной металлической связкой, исследовать фазовый состав и микроструктуру полученных продуктов.

5. Разработать способ механосинтеза с помощью высокоэнергетической механической обработки порошков высокоэнтропийных сплавов TiVNbTaW, TiVNbMoTa и VNbMoTaW, исследовать их структуру.

6. Исследовать возможность проведения СВС и определить его закономерности в режиме теплового взрыва (самовоспламенения) высокоэнтропийных карбидов $(\text{TiVNbMoTa})\text{C}_5$ и $(\text{VNbMoTaW})\text{C}_5$ с использованием порошков TiVNbMoTa и VNbMoTaW, полученных с помощью механосинтеза, исследовать их кристаллическую структуру.

Научная новизна работы

1. Впервые показана возможность механического сплавления пятикомпонентных составов высокоэнтропийных сплавов: CrFeCoNiCu – за

120 минут, TiCrFeNiCu – за 30 минут, (TiVNbTaW, TiVNbMoTa, VNbMoTaW) – за 180 минут высокоэнергетической механической обработки.

2. Впервые методом СВС получен керамико-металлический материал TiC – CrFeCoNiCu с содержанием высокоэнтропийного связующего CrFeCoNiCu 30-70 масс %. Установлено, что температуры воспламенения образцов из смесей на основе порошков высокоэнтропийного сплава CrFeCoNiCu при концентрации Ti+C в смеси 30–70 масс. % близки к температуре воспламенения исходной смеси Ti+C и составляют 1200 ± 30 °С, а температуры воспламенения Ti+C с исходной смесью металлов (Cr+Fe+Co+Ni+Cu) ниже на 200 °С. Определено, что скорость горения Ti+C с высокоэнтропийной связкой в 2–3 раза превышает скорость горения смесей Ti+C с исходными металлами. В керамико-металлическом материале со связкой из предварительно приготовленного сплава CrFeCoNiCu количество частиц TiC в единице объема в 1,5–3,0 раза больше, чем в сплаве со связкой из смеси металлов.

3. Представлен новый метод синтеза высокоэнтропийных карбидов (TiVNbMoTa) C_5 и (VNbMoTaW) C_5 , сочетающий предварительную высокоэнергетическую механическую обработку в планетарной мельнице АГО-2 в течение 20 минут при скорости вращения размольных барабанов 2200 об/мин и отношении массы смеси к массе шаров 1:40, с последующим СВС в режиме теплового взрыва, который позволяет за короткое время получить однофазные высокоэнтропийные карбиды с ГЦК структурами.

Практическая значимость работы

1. Отработаны оптимальные режимы получения высокоэнтропийного сплава CrFeCoNiCu с помощью комбинированного использования методов механосинтеза в процессе высокоэнергетической механической обработки в течение 120 минут в аргоне при давлении 4 атм и скорости вращения барабанов 1388 об/мин и искрового плазменного спекания при 800 °С и давлении 50 МПа и времени выдержки 10 минут. Полученный материал

обладает высокой прочностью на изгиб – 1362 МПа и твердостью 4,8 ГПа (489 HV), что позволяет использовать его в качестве конструкционного.

2. Разработаны технологические режимы для получения керамико-металлического материала карбид титана – высокоэнтропийный сплав FeNiCoCrCu. В депозитарии ИСМАН зарегистрировано ноу-хау № НХ-1-2026.

3. Исследование магнитных свойств сплава CrFeCoNiCu (коэрцитивная сила 5,5 кА/м) показали перспективность их применения в качестве ферромагнетиков для изделий энергетической промышленности и электроники.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Закономерности влияния параметров механосинтеза на формирование структуры высокоэнтропийных сплавов для составов на основе 3d переходных (CrFeCoNiCu, TiCrFeNiCu) и тугоплавких (TiVNbTaW, TiVNbMoTa, VNbMoTaW) элементов, которые открывают возможности недорогого и энергосберегающего синтеза.

2. Результаты исследования состава фаз, кристаллической структуры высокоэнтропийных сплавов CrFeCoNiCu, TiCrFeNiCu, TiVNbTaW, TiVNbMoTa, VNbMoTaW. Исследования термической стабильности, микротвердости, плотности, удельного электросопротивления, прочности на изгиб, магнитных свойств сплава CrFeCoNiCu.

3. Закономерности температуры воспламенения, скорости горения и состава формирующихся продуктов от концентрации Ti+C в смесях с порошком высокоэнтропийного сплава CrFeCoNiCu и исходной смесью образующих его металлов.

4. Результаты формирования структуры однофазных высокоэнтропийных карбидов TaTiNbVWC₅ и TaNbVMoWC₅ в режиме теплового взрыва.

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности, по которой она рекомендуется к защите

Диссертационная работа «Механосинтез и самораспространяющийся высокотемпературный синтез высокоэнтропийных сплавов переходных металлов, карбидов и керамики-металлических материалов на их основе» соответствует паспорту научной специальности 1.3.17 – «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества», (отрасль науки – технические), в частности направлениям исследований:

✓ пункт 1: «Поведение веществ и структурно-фазовые переходы в экстремальных условиях – в условиях статического и динамического сжатия...»;

✓ пункт 4: «Закономерности и механизмы распространения, структура, параметры и устойчивость волн горения ... связь химической и физической природы веществ и систем с их термохимическими параметрами, характеристиками термического разложения, горения... термодинамика, термохимия и макрокинетика процессов горения и взрывчатого превращения»;

✓ пункт 5: «процессы горения и взрывчатого превращения в устройствах и аппаратах для ... получения веществ и продуктов».

Апробация работы

Основные результаты и положения диссертации докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: Международная конференция «Синтез и консолидация порошковых материалов» (SPCM-2018), г. Черноголовка, 2018 г.; XV International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis, Moscow. 2019; Школа молодых ученых «Структура и свойства высокоэнтропийных сплавов», НИУ «БелГУ», г. Белгород, 2019 г.; IX Международная научно-инновационная молодежная конференция «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент», ТГТУ, г. Тамбов, 2019 г.; Всероссийская школа молодых ученых «Научные школы большой химической физики», г.

Черноголовка, 2021 г.; XVI Всероссийский симпозиум по горению и взрыву, г. Суздаль, 2022 г.; 20-ая Международная on-line школа-конференция имени Б.А. Калина «Новые материалы: Перспективные технологии получения и методы исследования», НИЯУ МИФИ, г. Москва, 2022 г.; VI Международная конференция «Фундаментальные основы механохимических технологий» (FBMT 2022), г. Новосибирск, 2022 г.

Публикации по теме диссертации

По теме диссертации опубликовано 14 печатных работ, в том числе 6 статей в реферируемых научных журналах, входящих в Перечень ВАК и базы данных Web of Science и Scopus (в т.ч. Q1), 8 тезисов в сборниках трудов перечисленных выше конференций, зарегистрировано 1 ноу-хау.

Личный вклад автора

Все результаты, представленные в работе, получены лично автором или при его непосредственном участии. Автором выполнен анализ литературных данных, проведены экспериментальные исследования по получению высокоэнтропийных сплавов на основе 3d переходных (CrFeCoNiCu, TiCrFeNiCu) и тугоплавких элементов (TiVNbTaW, TiVNbMoTa, VNbMoTaW), высокоэнтропийных карбидов (TiVNbMoTa)₅, (VNbMoTaW)₅ и керамико-металлического материала TiC – FeNiCoCrCu, а также проведена количественная и аналитическая обработка полученных результатов. Автор принимал непосредственное участие в обсуждении и постановке задач исследования, обработке полученных результатов, формулировке выводов. По результатам исследований написаны статьи и представлены доклады на конференциях и семинарах.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов диссертационной работы обеспечена их воспроизводимостью, использованием современного научно-лабораторного оборудования и аттестованных методик исследований для изучения высокоэнтропийных сплавов и материалов на их основе, значительным количеством экспериментальных данных и сопоставлением

полученных результатов с результатами других отечественных и зарубежных авторов. Достоверность полученных результатов также подтверждается публикациями в высокорейтинговых научных журналах и докладами и обсуждениями результатов на конференциях.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа содержит введение, 5 глав, выводы и список использованных источников и приложение. Общий объем работы составляет 143 страницы, включая 73 рисунка, 23 таблицы и библиографию из 150 наименований.

ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 История открытия высокоэнтропийных сплавов

Новая концепция проектирования сплавов, основанная на объединении нескольких металлических элементов в эквИАтомном или почти эквИАтомном твердом растворе зародилась в последней четверти двадцатого века. В конце 1970-х профессор Б. Кантор и его коллеги обнаружили, что пятикомпонентный эквИАтомный сплав FeCrMnNiCo при кристаллизации из расплава образует единый твердый раствор с ГЦК структурой, который затвердевает в виде дендритов. Эти и другие результаты были опубликованы в журнале «Materials Science and Engineering» лишь в июле 2004 г. в работе «Развитие микроструктуры в эквИАтомных многокомпонентных сплавах» [1].

Одновременно с Кантором в 2004 году исследования в области многокомпонентных сплавов опубликовал в статье [2] профессор Ц.-В. Йе хотя его первые независимые исследования были проведены в 1995 году. Йе предложил новый подход к разработке многокомпонентных сплавов, основанный на эквимолярном смешении как минимум пяти основных элементов, каждый из которых имеет содержание от 5 до 35 ат. %. Разработанные многокомпонентные сплавы были названы «высокоэнтропийными сплавами» (ВЭС), в связи с высокой конфигурационной энтропией смешения элементов, максимум которой достигается при увеличении компонентов в сплаве, взятых в эквимолярном соотношении [3, 4, 5].

В настоящее время интерес к данному классу материалов возрастает с каждым годом, что подтверждается увеличением количества опубликованных работ по теме ВЭС. Данный интерес основан на возможном образовании стабильного термодинамически устойчивого твердого раствора. Развитие научных знаний в области ВЭС заключается в поиске движущей силы образования ВЭС, поиске возможных составов, методов получения, изучении микроструктуры, а также рассмотрении возможных применений

благодаря широкому спектру многообещающих свойств: выдающаяся жаропрочность, хорошая термическая стабильность, износостойкость, перспективные магнитные свойства, отличная вязкость разрушения при низких температурах [6-17].

1.2 Формирование структуры ВЭС

Поскольку уникальные свойства ВЭС обусловлены образованием многокомпонентного твердого раствора, необходимо выявить закономерности образования фаз. В работах [18-32] изложены параметры, с помощью которых прогнозируется возможность фазо- и структурообразования твердого раствора. Наиболее распространенные (энтальпия (H_{mix}) и энтропия (S_{mix}) смешения, разница атомных радиусов (δ), электроотрицательность ($\Delta\chi$) и концентрация валентных электронов (VEC)) приведены в текущей работе.

Согласно термодинамическим основам фазообразования изменение свободной энергии Гиббса исходной фазы и фазы продукта включает вклад изменения энтальпии, а также энтропии. Изменение свободной энергии Гиббса (ΔG) при формировании сплава может быть описано следующим выражением (1.1):

$$\Delta G = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}} \quad (1.1),$$

где ΔH_{mix} – энтальпия смешения, ΔS_{mix} – изменение энтропии при смешении (конфигурационная энтропия смешения), T – температура.

Из выражения (1.1) следует, что с увеличением конфигурационной энтропии смешения, свободная энергия Гиббса уменьшается, что может стабилизировать разупорядоченный твердый раствор.

Согласно гипотезе Больцмана изменение энтропии смешения может быть выражено следующим уравнением, в котором показано, что с увеличением количества компонентов в системе происходит увеличение конфигурационной энтропии:

$$\Delta S_{\text{mix}} = R \ln N \quad (1.2),$$

где R – газовая постоянная, N – число химических элементов в сплаве.

По определению, основанному на энтропии, ВЭС определяются как системы сплавов, состоящие как минимум из 5 основных элементов, имеющие конфигурационную энтропию смешения больше или равную $1,61R$. Как показано в таблице 1, среднеэнтропийные сплавы принимают значение энтропии в интервале $1,61R \geq \Delta S_{\text{mix}} \geq 0,69R$, для низкоэнтропийных сплавов $\Delta S_{\text{mix}} \leq 0,69R$.

Таблица 1 – Энтропия смешения ΔS_{mix} эквиатомных сплавов, включающих от 1 до 10 элементов [19]

Число элементов	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ΔS_{mix}	0	0,69 R	1,1 R	1,39 R	1,61 R	1,79 R	1	2,08 R	2,2 R	2,3 R

Стабильность фазы неупорядоченного твердого раствора в высокоэнтропийных сплавах в основном объясняется их высокой конфигурационной энтропией [3]. В ранних исследованиях высокоэнтропийных сплавов предполагалось, что эти сплавы ведут себя как идеальный твердый раствор, в котором основной вклад в изменение свободной энергии Гиббса за счет перемешивания вносит конфигурационная энтропия [4]. Несмотря на то, что высокая конфигурационная энтропия дает возможность объяснить стабилизацию многокомпонентного твердого раствора, она не является единственным параметром.

В ряде работ [18-27] сообщается, что не менее важным параметром для формирования структуры твердого раствора является энтальпия смешения.

Энтальпия смешения при образовании сплава в многокомпонентной системе может быть определена из следующего уравнения [24]:

$$\Delta H_{\text{mix}} = \sum_{i=1, i \neq j}^n \Omega_{ij} c_i c_j \quad (1.3),$$

где $\Omega_{ij}(4\Delta H_{ij}^{\text{mix}})$ – параметр взаимодействия между i -м и j -м элементами в твердом растворе, c_i и c_j – содержание i -го и j -го компонента, H_{ij}^{mix} – энтальпия смешения бинарных жидких сплавов.

Другим важным фактором, оказывающим влияние на образование твердого раствора, согласно правилам Юм-Розери является различие размеров атомов, которое выражается с помощью следующего соотношения [20]:

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{\sum_{i=1}^n c_i r_i}\right)^2} \quad (1.4),$$

где c_i и r_i – концентрация и атомный радиус i -го элемента, $r = \sum_{i=1}^n c_i r_i$ – средний атомный радиус сплава, n – число составляющих элементов в системе сплава.

На рисунке 1 показано, что однофазные твердые растворы образуются при низких значениях энтальпии смешения и малой разности атомных размеров в соответствии со следующими интервальными значениями ($-15 < \Delta H_{\text{mix}} < 5$) кДж/моль и $0 < \delta < 5$ [11].

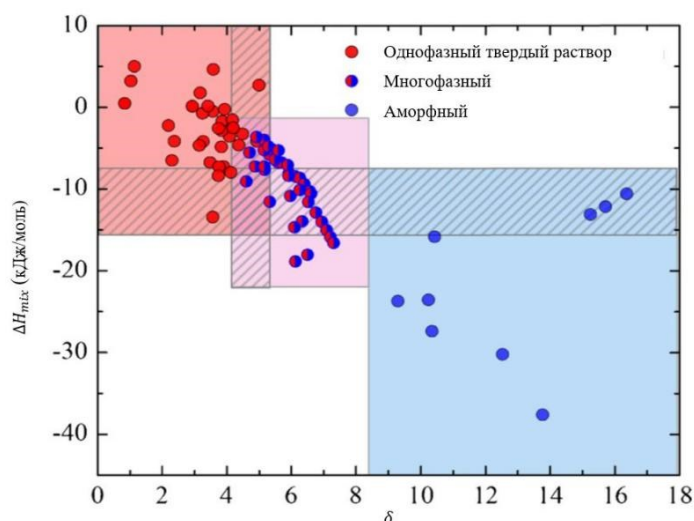


Рисунок 1 – Зависимость ΔH_{mix} от δ для литых ВЭС с различными фазами [24]

Из литературных данных также известно, что при увеличении δ (> 8) и уменьшении ΔH_{mix} до отрицательного значения (< 15 кДж) при литье ВЭС могут образовывать металлическое стекло, как метастабильную фазу [21-25].

Для анализа фазовой стабильности к вышеперечисленным параметрам были включены дополнительные: концентрация валентных электронов (VEC) и электроотрицательность ($\Delta\chi$). Следует отметить, что VEC и $\Delta\chi$ не оказывают влияния на возможность образования твердого раствора.

На основе правил Юм-Розери, определяющих способность к образованию фазы твердого раствора, правило VEC используется для проверки того, какой тип фазы твердого раствора является стабильным. Значение определяется из соотношения (1.5).

$$\text{VEC} = \sum_{i=1}^n c_i \text{VEC}_i \quad (1.5),$$

где (VEC_i) – это VEC для i -го элемента, определяющее общее количество электронов в валентной зоне. В результатах работы [26] приведены численные значения концентрации валентных электронов, определяющие тип фазы твердого раствора: при значениях $\text{VEC} \geq 8$, образуется фаза со структурой ГЦК; когда $\text{VEC} < 6,87$, образуется фаза со структурой ОЦК; когда $6,87 \leq \text{VEC} < 8$, образуется смешанная фаза твердого раствора ГЦК + ОЦК.

Согласно результатам, приведенным авторами работы [20], параметр электроотрицательности (1.6), определяющий способность атомов притягивать электроны, применим для оценки образования топологически плотноупакованной (ТПУ) фазы в высокоэнтропийном сплаве, фаз, структура которых характеризуется наличием плотноупакованных слоев атомов, смещенных по отношению друг к другу и расположенных на относительно больших расстояниях.

$$\Delta\chi = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i (\chi_i - \bar{\chi})^2} \quad (1.6),$$

где $\bar{\chi} = \sum_{i=1}^n c_i \chi_i$ – средняя электроотрицательность, χ_i – электроотрицательность Полинга для i -го элемента.

В отличие от приведенной выше электроотрицательности Полинга, Юрченко с соавторами [30] обнаружил, что для предсказания фазы Лавеса электроотрицательность Аллена ($\Delta\chi_{\text{Allen}}$) является более точным параметром. В своей работе он использовал комбинацию параметров (δ и $\Delta\chi_{\text{Allen}}$) и определил критические интервалы ($\delta > 5\%$; $\Delta\chi_{\text{Allen}} > 7\%$) при которых в ВЭС происходит образование фазы Лавеса.

Из приведенного анализа литературы следует, что помимо конфигурационной энтропии на образование твердого раствора влияют следующие факторы: энтальпия смешения и разница в размерах атомов (δ). Также известно, что для предсказания фазы твердого раствора используются следующие физико-химические параметры: электроотрицательность ($\Delta\chi$) и концентрация валентных электронов (VEC).

1.3 Основные эффекты ВЭС

Первооткрыватели характеризуют ВЭС четырьмя основными эффектами, которые определяют их уникальные свойства. Эти эффекты более выражены в ВЭС, чем в обычных сплавах, к ним относят эффект высокой энтропии, эффект искажений кристаллической решетки, эффект замедленной диффузии и «коктейльный эффект» [33-36].

Эффект высокой энтропии является главной особенностью ВЭС, он заключается в стабилизации фазы твердого раствора по принципу максимума производства энтропии, создавая более простую микроструктуру, а не хрупкие интерметаллические соединения. При кристаллизации сплавов существуют три возможные конкурирующие фазы (элементарные фазы, интерметаллиды и случайные фазы твердого раствора), среди которых случайные фазы твердого раствора, как правило, имеют самую низкую свободную энергию смешения Гиббса, особенно при высоких температурах, и, следовательно, они стабилизируются. Также, было обнаружено, что количество фаз, образующихся в ВЭС, намного меньше максимального числа

фаз, допускаемого правилом фаз Гиббса ($P \leq C + 2$, где C – число компонентов, P – число фаз).

К другой особенности ВЭС относится **эффект искажения кристаллической решетки**, который возникает вследствие одинаковой вероятности для атомов разных размеров занять то или иное положение в кристаллической решетке разупорядоченного твердого сплава. При различии в размерах атомов более крупные атомы отталкивают своих соседей, а более мелкие имеют дополнительное пространство вокруг, на рисунке 2 приведен схематический пример кристаллической решетки для однокомпонентного сплава и пятикомпонентного [32].

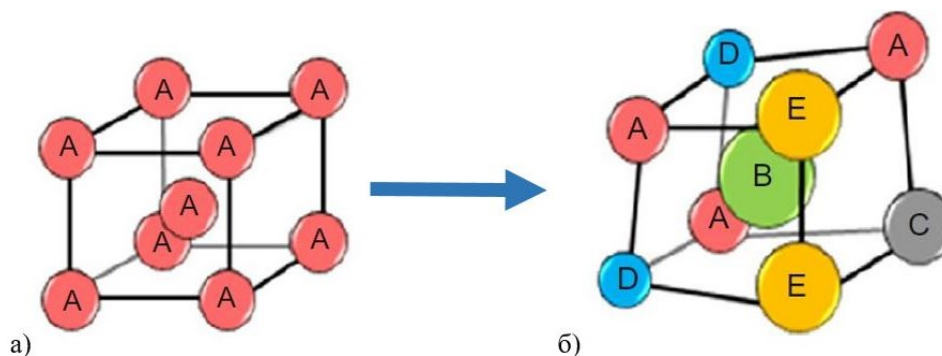


Рисунок 2 – Схематическое изображение искажения ОЦК решетки:
(а) однокомпонентный сплав (б) пятикомпонентный сплав [19]

Параметр искажения решетки (g) был рассчитан в работе [37] для ВЭС четырех составов, он определяется следующим соотношением (1.7) и напрямую зависит от геометрического параметра решетки

$$g = \sqrt{\frac{\bar{d}^2}{\overline{d^2}} - 1} \quad (1.7),$$

где \bar{d} и $\overline{d^2}$ – среднее и среднеквадратичное значения геометрического параметра решетки (межплоскостное расстояние, которое напрямую зависит от атомного радиуса) соответственно.

Значения, приведенные в таблице 2 показывают, что сплавы с ОЦК структурой имеют больше искажений решетки по сравнению со сплавами с ГЦК структурой.

Таблица 2 – Значения параметра искажения решетки для ВЭС с ГЦК и ОЦК структурами [37]

Фаза	ГЦК FeCoCrNi	ГЦК CoCrFeMnNi	ОЦК AlCoCrFeNi	ОЦК AlCoCrCuFeNi
g	0,0085	0,0070	0,0210	0,0150

Известно, что искажения решетки препятствуют движению дислокаций, это приводит к упрочнению твердого раствора, при одновременном снижении тепло- и электропроводности [39].

Впервые **эффект замедленной диффузии** был предложен в качестве характеристики ВЭС для объяснения включений нанометрового размера в литых сплавах (например, AlCoCrCuFeNi), которые связывали с ограниченной скоростью диффузии [4, 38].

Авторы работы [39] предположили, что этот эффект может быть связан с флуктуациями потенциальной энергии в разных узлах решетки, приводящими к образованию атомных ловушек на пути диффузии, увеличивая энергию активации и эффективно замедляя скорость диффузии. Эффект был экспериментально изучен и проанализирован в ряде других работ [40-43], где мнения авторов расходятся и существование эффекта медленной диффузии может быть поставлено под сомнение. Следовательно, необходимы дальнейшие исследования данного вопроса, так как определение коэффициентов диффузии в ВЭС является сложной задачей из-за большого количества компонентов и ограниченного количества систем, которые должны быть стабильны, чтобы обеспечить длительный отжиг, при проведении диффузионных экспериментов. Не менее важной задачей является выбор методики проведения эксперимента, так как каждый метод имеет свои недостатки, которые могут повлиять на результат исследования.

В отличие от других эффектов, **эффект «коктейля»** используется, чтобы подчеркнуть влияние различных элементов на улучшение комплексных свойств материала. Термин «мультиметаллический коктейль» был впервые введен Ранганатаном [44]. Эффект «коктейля» означает

возможность регулирования свойств сплава путем изменения состава, а также изучает, какое влияние на свойства сплава оказывает взаимодействие между элементами. Поэтому в начале проектирования сплава в первую очередь необходимо учитывать различные факторы, влияющие на выбор комбинации подходящих элементов. Например, если материал будет использоваться в аэрокосмической промышленности, в качестве альтернативы рассматриваются легкие металлы, а для использования сплавов в высокотемпературных средах рассматриваются тугоплавкие элементы и т.д.

Ниже приведены возможные эффекты некоторых металлических элементов и их влияние на микроструктуру и свойства высокоэнтропийных сплавов [21]: например, добавка титана из-за большого атомного радиуса (146 нм) может увеличить искажения решетки и будет способствовать получению ОЦК структуры, а также Ti может улучшить твердость и прочность. Добавка ванадия может снизить стойкость к окислению, увеличить твердость и прочность и одновременно снизить пластичность. Хром улучшает стойкость к окислению и коррозии, сопротивление износу при трении и увеличивает прочность. Добавка молибдена способствует улучшению прочности, твердости и пластичности. Железо обладает ферромагнитными свойствами. Добавление небольшого количества кобальта может повысить пластичность и износостойкость, уменьшая хрупкость сплава и предотвращая разрушение при охлаждении.

1.4. Классы ВЭС

Согласно литературным данным, посвященным ВЭС, можно выделить четыре наиболее распространенных класса соединений: ВЭС на основе 3d переходных элементов (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn), тугоплавких (Mo, V, Zr, Ta, W, Nb и Hf, Ti), легких (Al, Ti, Be, Li, Mg, Sc, Si, Sn) и редкоземельных элементов (Gd, Dy, Lu, Tm, Tb, Y) [45-47].

ВЭС на основе 3d переходных элементов являются наиболее широко изученными. Они способны образовывать твердые растворы с ГЦК, ОЦК структурами. Вторая группа тугоплавких металлов образует соединения с ОЦК структурой.

В последнее время ВЭС рассматриваются в качестве нового металлического связующего для повышения эксплуатационных свойств материалов на их основе: WC–CoCrFeNiMn [49], SiC–CoCrFeMnNi [50], TiC–FeCrNiCoAlCu [51], TiC–FeMnCrNiCo [52], TiCN–CoCrFeNiCu [53], TiC–CoCrFeNiMe (Me = Mn, Ti, Al) [54].

Расширение исследований в данной области привело к появлению отдельного семейства высокоэнтропийных металлоподобных соединений: высокоэнтропийных керамических материалов [55-57] в виде оксидов [58], боридов [59], карбидов [60-65], нитридов [66], сульфидов [67], силицидов [68].

1.5 Анализ методов получения высокоэнтропийных сплавов

Методы получения высокоэнтропийных сплавов основываются на методах получения традиционных сплавов. Развитие этих методов позволяет получать материалы в виде слитков, многокомпонентных порошков, защитных покрытий, пленок, фольг, лент, прутков и т.д. Первопроходческим и наиболее распространенным в литературе является метод кристаллизации расплавов, по мере развития других методов большой интерес вызывает механическое сплавление [21]. Процесс синтеза ВЭС имеет большое значение, так как влияет на фазообразование и микроструктуру, которая в свою очередь определяет свойства и характеристики ВЭС. Например, методы литья позволяют получить ВЭС сплавы с дендритной структурой, а получение слитка методом направленной кристаллизации приводит к образованию столбчатых кристаллов или монокристаллических сплавов. Метод механического сплавления с последующим спеканием приводит к формированию более однородной нанокристаллической и аморфной структуры [29–31].

Для получения объемных ВЭС используют: традиционные литейные технологии с последующей кристаллизацией при этом расплав получают дуговым [69, 70] и индукционным плавлением [71, 72], используя многократный переплав для наибольшей химической однородности слитка, механическое сплавление с последующей консолидацией - искровое плазменное спекание (ИПС) [73] или горячее прессование (ГП) [74].

Подобно традиционной твердосплавной керамике, высокоэнтропийные карбиды обычно производятся методами порошковой металлургии. Методы синтеза в основном включают высокоэнергетическое механическое легирование, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) или спекание под давлением (ИПС, ГП). Среди этих методов СВС – наиболее энергетически выгодный метод. В литературе наиболее часто встречаются три основных пути синтеза высокоэнтропийных карбидов на основе исходного сырья: (1) использование коммерческих порошков карбидов металлов; (2) использование порошков металлических элементов и углерода; (3) использование порошков оксидов металлов и углерода [75].

1.5.1 Получение высокоэнтропийных сплавов методом кристаллизации расплавов

К первой группе методов для получения ВЭС относятся методы плавления с последующей кристаллизацией, среди которых наиболее распространено дуговое плавление, индукционное плавление. Наиболее популярным способом получения расплава является вакуумно-дуговое плавление [76–78].

При вакуумно-дуговой плавке используют электродуговую печь. При производстве высокоэнтропийных сплавов данным способом смесь исходных порошков обычно переплавляют не менее пяти раз для достижения однородности состава. Дуговая плавка и по настоящее время является предпочтительным методом для получения ВЭС, поскольку позволяет достичь высоких температур до 3000 градусов, достаточных для

расплавления большинства металлических компонентов. Для устранения дефектов такие образцы требуют дополнительной обработки, в качестве которой используется холодная и горячая прокатка, волочение и ковка [79].

Возможность получения готового слитка минимальной пористости является основным преимуществом процесса. Однако главным недостатком этого метода является возможность испарения легкоплавких элементов (Mg, Zn и Mn) в процессе плавления, что оказывает значительное влияние на изменение химического состава слитка, а также образование неоднородной структуры, в связи с низкой скоростью кристаллизации. В таких случаях для изготовления сплавов были использованы печи индукционного нагрева.

При вакуумной индукционной плавке в качестве источника энергии используется электромагнитное поле, создающее вихревые токи в металлическом порошке, что приводит к его плавлению. Получение эквиатомного высокоэнтропийного сплава FeCrCoMnNi методом вакуумного индукционного плавления описано в исследовании [80]. После плавления слиток подвергался гомогенизационному отжигу при температуре 1273 К в течение 2 часов, затем была проведена холодная прокатка с последующим изохронным отжигом в течение часа при следующих температурах: 773, 873, 923, 973, 1073 и 1173 К. В результате работы показано влияние температуры отжига на эволюцию микроструктуры, выявлено, что критические температуры для поддержания однофазной ГЦК фазы и полностью рекристаллизованной структуры составляет температура выше 923 К.

Получение слитка методом индукционной плавки позволяет контролировать скорость нагрева и охлаждения, температуру и время процесса. Однако, у данного метода есть и существенный недостаток. Так, после его кристаллизации возникает необходимость в проведении дополнительной обработки поверхности. В частности, для повышения ее качества и уменьшения зерен может применяться отжиг, прокатка, обработки трением с перемешиванием [81].

1.5.2 Получение высокоэнтروпийных сплавов методом механического сплавления

Порошковая металлургия, как самое перспективное и развивающееся направление включает большое разнообразие методов для получения ВЭС, среди которых наиболее распространено механическое сплавление [82, 83].

Механическое сплавление производится путем обработки смеси элементарных металлических порошков в высокоэнергетических шаровых мельницах, таких как аттриторы, вибрационные и планетарные мельницы. Наиболее популярным для получения многокомпонентных сплавов является высокоэнергетическая механическая обработка (ВЭМО) смеси порошков в планетарной шаровой мельнице. Её конструкция позволяет осуществлять вращение центрального диска в одном направлении, а барабанов в противоположном направлении, принцип работы схематично представлен на рисунке 3 [84, 85]. За счет такого движения внутри барабана создаются сложные траектории движения шаров и частицы порошка испытывают большое количество столкновений с мелющими телами (шарами) и стенками барабана и разрушаются под действием механического удара, сдвига, сжатия и трения, в результате происходит уменьшение размера и сплавление частиц [86, 87].

Механосинтез характеризуется повторной сваркой и разрушением частиц порошка, захваченных между сталкивающимися шарами во время измельчения. Значительность отдельных микропроцессов (сварки и разрушения) зависит главным образом от механического поведения компонентов порошка, их пластичности, хрупкости, вязкости. При соударении мелющего шара с пластичными металлами происходит их расплющивание и упрочнение, под действием пластической деформации разрываются поверхностные пленки и образуются холодные сварные швы, что приводит к образованию слоистого композитного порошка, состоящего из слоев пластичных металлов и укрупнению размера частиц. Поскольку на

ранних стадиях помола частицы мягкие, их склонность к сварке и образованию крупных частиц высока. Таким образом образуется широкий диапазон размеров частиц, некоторые из которых в три раза больше исходных частиц. Частицы композита на этой стадии имеют характерную слоистую структуру, состоящую из различных комбинаций исходных веществ. В то время как хрупкие частицы разрушаются, захватываются и закупориваются в пластичных компонентах, задерживаясь в композите [88].

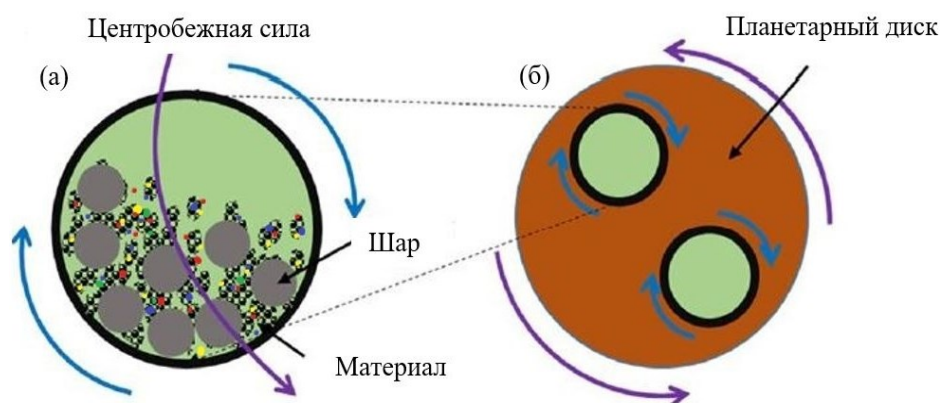


Рисунок 3 – Схема барабана (а) и планетарной шаровой мельницы (б) [85]

Во время ВЭМО пластичные элементы также покрывают мелющие шары и внутреннюю поверхность стенки барабана, создавая тонкий слой защитного покрытия, которое исключает проблему загрязнения порошковой смеси примесями и предотвращает износ мелющих шаров и барабана. Однако слишком толстый слой наклепа приводит к неоднородности состава порошка и снижению продуктивности процесса.

Известно также об использовании высокоэнергетической механической обработки смесей металлических порошков в планетарной шаровой мельнице в качестве подготовительного этапа перед самораспространяющимся высокотемпературным синтезом. Механическая активация шихты в течение нескольких минут позволяет повысить ее реакционную способность, что приводит к снижению температуры начала взаимодействия компонентов при последующем СВС [89, 90].

Получение гомогенных соединений при механическом сплавлении в планетарных мельницах зависит от многих параметров (таблица 3), оптимизация которых позволяет контролировать морфологию и микроструктуру частиц, что в дальнейшем определяет свойства конечного продукта.

Самым главным фактором, влияющим на производительность механического сплавления, является скорость вращения. Известно, что более высокая скорость способствует сварке, так как шары с большой интенсивностью ударяются друг о друга и стенку барабана. При более высоких оборотах достигается наибольшая энергия удара, в то время как при меньших оборотах эффективность измельчения оказалась низкой [91]. Как было описано выше, конструкция планетарной мельницы позволяет совершать одновременное вращение барабанов и планетарного диска в противоположных направлениях, что имеет преимущество по сравнению с другими типами мельниц, а с помощью программного управления имеется возможность регулировки соотношения этих скоростей.

Таблица 3 – Типичные характеристики современных планетарных мельниц

Параметры	
Скорости вращения планетарного диска и барабана	250 об/мин – 1000 об/мин
Соотношение массы шаров к массе шихты	5:1 – 20:1
Атмосферные условия	Аргон, вакуум, изопропиловый спирт
Время измельчения	2 – 100 часов

Например, в работе [92] для получения однофазного ВЭС NiCoCuFeCr с ГЦК структурой потребовалось 50 часов механосинтеза при скорости вращения 200 об/мин, а при увеличении скорости вращения до 350 об/мин однофазный твердый раствор образуется после 5 часов. В то время как в работе [93] приведено формирование ВЭС однофазного твердого раствора

CoCrFeNiCu с ГЦК структурой уже после двух часов механического сплавления при скорости вращения 694 об/мин. В работе [94] при увеличении скорости вращения диска до 800 об/мин анализ рентгеновских спектров смеси TiCrFeNiCu, измельченной в планетарной шаровой мельнице в течение 30 – 120 мин показывает присутствие твердых растворов с ГЦК и ОЦК структурой и отдельных компонентов, содержащихся в сплаве.

Следующий параметр, оказывающий не меньшее влияние на время механической обработки – соотношение массы шаров к массе шихты [95]. Как показано в работе [93] более высокое соотношение (20:1) в сравнении с (10:1) [92] способствует уменьшению времени измельчения в десятки раз. В то время как соотношение (10:1) указывает на низкую эффективность процесса и неполное формирование фаз.

Вышеуказанные параметры оказывают непосредственное влияние на время механической обработки. Показано, что длительное время измельчения до 70 часов приводит к затруднению фазовой идентификации порошка, так как ослабляет дифракционные пики, кроме того, при увеличении времени измельчения размер кристалла уменьшается, а деформация решетки увеличивается [96]. Также длительное время измельчения приводит к появлению нежелательных фаз и загрязнению материала. Для решения этой проблемы используются корундовые и твердосплавные барабаны и мелющие тела. Известно, что предотвращению намола также способствует атмосфера, в которой проводится эксперимент (аргон, вакуум) и контролирующие процесс добавки (изопропиловый спирт, стеариновая кислота и др.) [97]. Недостаточная продолжительность помола невыгодна, так как не приводит к полному формированию фаз. Поэтому важно найти баланс, при котором холодная сварка находится в равновесии с измельчением. Обычно это определяется экспериментальным путем по результатам диаграмм рентгеновской дифракции, снятых при различных временах измельчения.

Механическое сплавление позволяет получать ВЭС различных составов.

В таблице 4 приведены исследуемые в данной работе составы, которые были получены механохимическим сплавлением, и параметры высокоэнергетической механической обработки (массы шаров к массе шихты, скорость вращения и время) для их получения.

Таблица 4 – Условия синтеза и фазовый состав ВЭС

Сплав	Параметры	Фаза	Источник
NiCoCuFeCr	10:1; 350 об/мин; 5 ч	ГЦК	[92]
CoCrCuFeNi	10:1; 200 об/мин; 65 ч	ГЦК, ОЦК	[98]
CoCrCuFeNi	10:1; 300 об/мин; 15 ч	ГЦК, ОЦК	[99]
CrCuFeNiTi	-; 250 об/мин; 6 ч	ГЦК, ОЦК	[73]
MoNbTaTiV	10:1; 350 об/мин; 40 ч	ОЦК	[100]
MoNbTaTiV	10:1; 350 об/мин; 20 ч	ОЦК	[101]
WNbMoTaV	10:1; 300 об/мин; 6 ч	ОЦК	[102]
WMoNbTaV	10:1; 300 об/мин; 24 ч	ОЦК	[103]

Таким образом, механическое сплавление в высокоэнергетической мельнице позволяет получить гомогенный многокомпонентный порошковый материал ВЭС, из которого в дальнейшем возможно изготовление консолидированных ВЭС.

1.5.3 Искровое плазменное спекание ВЭС

Известно о получении компактных образцов из порошков ВЭС различными методами: горячее прессование (ГП), горячее изостатическое прессование (ГИП), искровое плазменное спекание (ИПС) [104-106]. ИПС является одним из наиболее подходящих методов спекания для получения объемных малопористых ВЭС с целью дальнейшего изучения их свойств.

Во-первых, искровое плазменное спекание позволяет получать многокомпонентные материалы с мелкими зернами за счет высокой скорости нагрева и короткого времени выдержки по сравнению с традиционным горячим прессованием. Во-вторых, ИПС позволяет получить компактные образцы за более короткое время спекания, что предотвращает рост зерен. В-третьих, создание оптимального давления (30 – 50 МПа) на протяжении всего цикла спекания позволяет получить компактные образцы с более высокой прочностью, твердостью и трещиностойкостью, чем при традиционном спекании [107].

Выделяют две стадии спекания: первая (искровая) заключается в пропускании электрического тока через предварительно спрессованный порошок. На этой стадии возникает искрение на межчастичных контактах, сопровождающееся разрушением поверхностных оксидных пленок, нагрев происходит по всему объему образца. Вторая стадия (консолидация) состоит в образовании металлических контактов между частицами порошка и уплотнении образца [108].

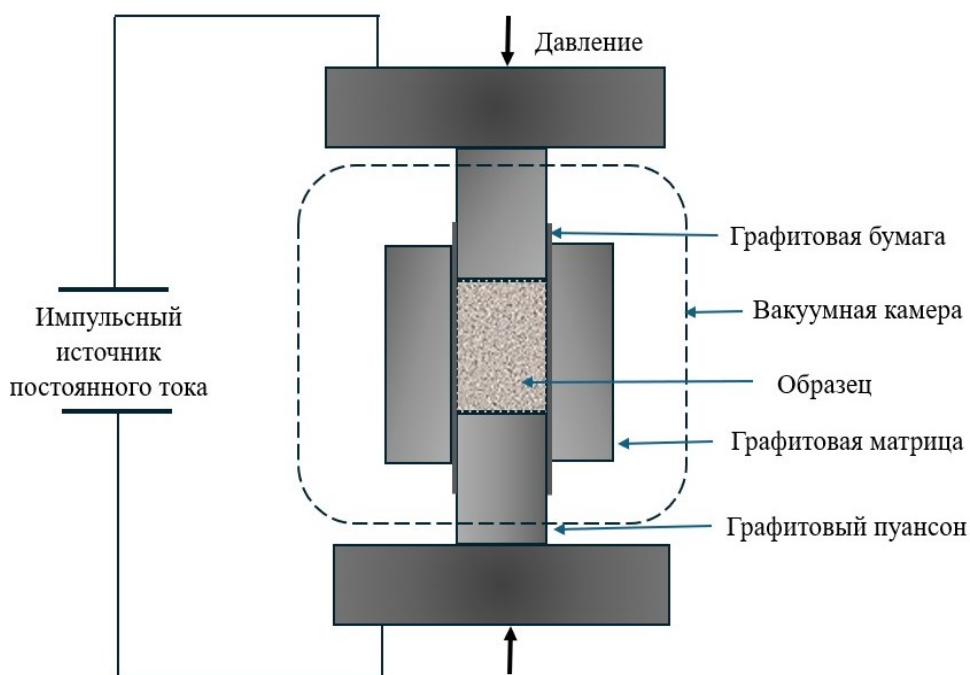


Рисунок 4 – Схема ИПС

Искровое плазменное спекание проводится на установке, схематично представленной на рисунке 4. Порошок засыпается в графитовую пресс-форму, которая устанавливается в камеру, спекание проводят в вакууме или в инертной атмосфере. Импульсный источник постоянного тока подключается к верхнему и нижнему пуансонам/электродам [109].

Метод ИПС перспективен и активно используется для получения ВЭС различных составов [73, 99, 100, 102]. В таблице 5 приведены составы, исследуемые в данной работе, указаны следующие параметры ИПС: температура спекания, давление, время выдержки под давлением и фазовый состав после ИПС.

Таблица 5 – Условия синтеза и фазовый состав ВЭС после ИПС

Сплав	Параметры ИПС	Фаза после ИПС	Источник
CoCrCuFeNi	1000 °С, 15 мин	ГЦК ¹ , ГЦК ² , σ , Cr ₂ O ₃	[99]
TiCrFeNiCu	1000 °С, 48 МПа, 10 мин	ГЦК, фазы Лавеса, TiC	[73]
MoNbTaTiV	1500 °С, 50 МПа, 10 мин	ОЦК	[100]
WNbMoTaV	1500 °С, 50 МПа, 5 мин	ОЦК	[102]

1.5.4 Получение высокоэнтропийных сплавов методом СВС

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез, как ещё один способ получения объемных ВЭС из порошков появился относительно недавно и уже зарекомендовал себя для получения керамики-металлических материалов (керметов) ВЭС-TiC [110].

Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза был открыт в 1967 году Мержановым А.Г., Боровинской И.П., Шкиро В.М. [111]. Для проведения процесса СВС используют смеси исходных тонкодисперсных порошков, которые способны реагировать между собой с

выделением тепла. Для инициирования экзотермической реакции используют два типа нагрева: объемный, когда вся смесь или спрессованный образец подвергается прогреву, и локальный, при котором осуществляется разогрев определенной части реакционной шихты или образца. В первом случае при нагреве до определенной температуры реакция протекает одновременно по всему объему образца, что приводит к его воспламенению, объемное горение также называют режимом теплового взрыва, рисунок 5 а. Второй вариант – локальное инициирование реакции в небольшой части образца, после которого реакция распространяется по всему образцу в виде волны горения, не требующей внешних источников тепла, такой режим горения называют волновым, рисунок 5 б [90].

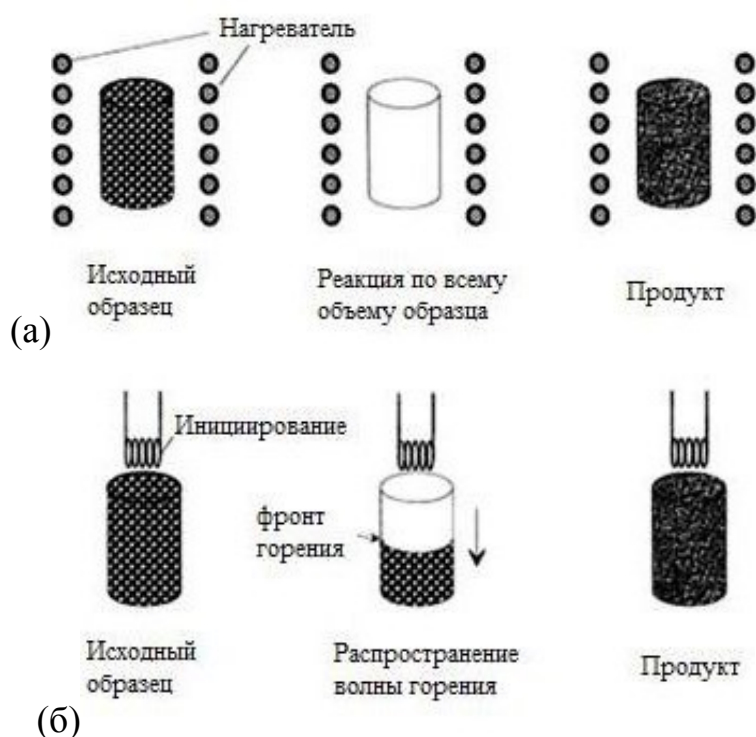


Рисунок 5 – Тип нагрева: режим теплового взрыва (а), режим послойного нагрева (б) [90]

В зависимости от агрегатного состояния реагентов и продуктов разделяют безгазовый и фильтрационный СВС. При безгазовом СВС исходные компоненты и продукты реакции находятся в конденсированном

состоянии, а газовыделение практически отсутствует. Основными факторами, управляющими синтезом, являются: состав смеси исходных порошков, соотношение и размер частиц реагентов, плотность смеси, диаметр образца. Данным типом горения получают карбиды, бориды, силициды, интерметаллиды. Фильтрационные СВС-системы включают твердые и газообразные реагенты (например, металл-азот для получения нитридов) [112].

Технология процесса СВС основана на сжигании реагентов в специальных реакторах и состоит из трех основных стадий. Первая стадия – подготовка исходной шихты (сушка исходных порошков, смешивание, формование), вторая стадия – загрузка образца в специальный реактор с последующим инициированием экзотермической реакции (поджиг с помощью вольфрамовой спирали), третья стадия – протекание реакции «твердопламенного горения» с последующим синтезом конечных продуктов и его финишной обработкой (зачистка, измельчение, рассев).

Скорость распространения волны горения и температура зависят от различных физико-химических параметров и могут протекать в стационарном режиме, при котором фронт горения движется с одинаковой и постоянной во времени скоростью и автоколебательном, когда волна горения распространяется по образцу толчками с резкими пульсациями [113].

Метод СВС используется для получения широкого круга соединений: карбидов, боридов, нитридов, силицидов, интерметаллидов, композитов, металлокерамики.

Технология СВС имеет ряд преимуществ: высокая производительность за счет короткого времени проведения процесса, низкое энергопотребление за счет собственного внутреннего тепловыделения, простое, малогабаритное оборудование, химическая чистота конечных продуктов и экологическая чистота.

Как упоминалось выше, при получении различных соединений методом СВС основой является использование экзотермической реакции.

Известно, что большинство химических соединений имеют отрицательную энтальпию образования, т.е. происходит выделение теплоты при образовании соединений. Для таких соединений как карбиды, бориды, нитриды, интерметаллиды, количество выделяющейся теплоты способно разогреть продукты реакции до 3000 К [114].

Энтальпия образования высокоэнтропийных сплавов из элементов недостаточно высока для осуществления самораспространяющейся волны горения. Поэтому применение метода СВС для получения ВЭС основано на использовании термически сопряженных реакций. Есть две разновидности такого подхода. Первый – термические реакции, для которых используется смесь нескольких оксидов металлов с алюминием. Алюминий взаимодействует с оксидами, восстанавливая их до чистых металлов и образуя оксид Al_2O_3 . При этом выделяется настолько большое количество тепла, что восстановленные металлы плавятся и образуют многокомпонентный расплав. Оксид алюминия также находится в расплавленном состоянии. Металлический расплав не смешивается с расплавом оксида алюминия, поэтому они разделяются и при охлаждении кристаллизуются в два разных слитка. Металлический слиток представляет собой ВЭС. Аналогичная идея применяется для получения методом СВС керметов с высокоэнтропийной связкой, но в этом случае источником тепла служит реакция элементов, например, $Ti+C=TiC$. К этой экзотермической порошковой смеси добавляется смесь металлов или уже готовый порошок ВЭС, которые плавятся при горении активных реагентов (титана и углерода, например) и при остывании образуют высокоэнтропийную металлическую связку между керамическими зёрнами карбида. Таким образом, этот метод во многом схож с методами металлургии (литейными технологиями), только вместо электрического источника используется химический источник тепла [111, 115].

Метод центробежной СВС-металлургии также применяется для получения ВЭС восстановлением из оксидов металлов алюминием [116].

В методах СВС механическую активацию (МА) используют в подготовительной стадии на этапе обработки реагентов для повышения реакционной способности шихты за счет осуществления структурных и субструктурных превращений в строении исходных компонентов [117 -119].

1.6 Свойства высокоэнтропийных материалов

Современное развитие техники и технологии предъявляет новые требования к конструкционным материалам, которые традиционные сплавы не способны удовлетворить, что подталкивает ученых во всем мире к изучению принципиально новых материалов. В этой связи представляют интерес высокоэнтропийные сплавы, керметы и высокоэнтропийные карбиды. Как описывалось выше, ВЭС характеризуются как материалы, обладающие большим разнообразием свойств: магнитные, электрические, термические, механические [11–13]. Также известно о возможности применения ВЭС в чрезвычайно агрессивных условиях и при высоких [28] или криогенных температурах [12]. Это открывает возможности для их применения в перспективных наукоемких и высокотехнологичных отраслях промышленности, таких как авиация, ракетно- и автомобилестроение.

1.6.1 ВЭС на основе 3d переходных металлов

Известно об исследовании влияния добавки титана на микроструктуру, механические и магнитные характеристики сплава CoCrCuFeNi, полученного дуговым плавлением [120]. Наряду с ГЦК структурой при увеличении содержания титана (0, 0,5, 0,8, 1) происходит появление интерметаллидной фазы Лавеса (Fe_2Ti). Также показано, что сплав CoCrCuFeNi обладает исключительной пластичностью, так как образец не разрушился даже при истинной деформации около 50 %. При увеличении содержания Ti до 0,8 достигается максимальная прочность на сжатие – 1848 МПа, в то время как в образце без титана максимальная прочность на сжатие

составила 888 МПа. Авторы отметили, что как CoCrCuFeNi , так и $\text{CoCrCuFeNiTi}_{0,5}$ имеют низкое значение намагниченности насыщения (M_s) и проявляют парамагнитную природу. Значения M_s при магнитном поле 20000 Ое для ВЭС CoCrCuFeNi , $\text{CoCrCuFeNiTi}_{0,5}$, $\text{CoCrCuFeNiTi}_{0,8}$ и CoCrCuFeNiTi соответствуют следующим значениям: 1,5; 0,33; 1,36 и 1,51 эме/г.

Также известно о получении магнитомягкого ВЭС CoCrFeCuNi с высокой микротвердостью 1,6 МПа методом механического сплавления с последующим спеканием под высоким давлением [121]. Исходные порошки металлов измельчали в планетарной шаровой мельнице 25 часов с мелющими телами из карбида вольфрама. Массовое соотношение шаров и порошка составляло 10:1, при скорости вращения – 450 об/мин в атмосфере аргона. Полученные порошки спекали при температуре 1273 К и давлении 5 ГПа в течение 15 минут. Намагниченность насыщения, коэффициент остаточной намагниченности (M_r/M_s) и коэрцитивная сила (H_c) ВЭС CoCrFeCuNi оцениваются в 53,41 эме/г, 58,09 % и 166 Э соответственно. Намагниченность насыщения сплава CoCrFeCuNi в данной работе намного больше, чем в работе [120], что может быть объяснено фазовыми превращениями и укрупнением структуры возникающими при кристаллизации расплава.

В работе [73] из смеси отдельных элементов Cr, Cu, Fe, Ni, Ti после механосинтеза в планетарной мельнице и трехкратного переплава в дуговой печи получили ВЭС CrCuFeNiTi , структура которого состояла из двух твердых растворов ОЦК и ГЦК, а микротвердость достигла 510 МПа HV.

Увеличение содержания алюминия Al_x ($x = 0, 0,5, 1, 2,5, 5$ %) в сплаве CrCuFeNiTi , полученным механосплавлением с последующим спеканием способствует повышению твердости с 420 до 560 HV, что может быть связано с увеличением фазы типа оксида хрома и прочной атомной связи между Al и другими элементами из-за большего атомного радиуса Al [122].

1.6.2 ВЭС на основе тугоплавких элементов

В основном тугоплавкие ВЭС имеют ОЦК структуру. Эти однофазные твердые растворы обладают высокой прочностью от 900 до 1350 МПа, которая в несколько раз превышает показатель прочности составляющих элементов [7].

В исследовании [123] образование ОЦК MoNbTaTiV , полученного методом дуговой плавки, было экспериментально подтверждено с помощью РФА и СЭМ. Показано, что сплав демонстрирует высокую твердость – 443 HV, предел текучести – 1,4 ГПа и прочность на сжатие 2,45 ГПа с деформацией разрушения 30% при комнатной температуре.

В работе [124] ВЭС MoTaNbVTi также был получен путем кристаллизации из расплава, где после пятикратного переплава основу сплава составляла ОЦК структура, однако при этом также были обнаружены вторая кубическая и гексагональная фазы Лавеса. Несмотря на разницу в структуре с образцом, полученным в работе [123] исследованная система продемонстрировала более высокие значения микротвердости по Виккерсу – 592 HV. Что может быть объяснено различием кристаллических структур (однофазный и многофазный сплав), геометрией (цилиндрические и прямоугольные) и подготовкой образцов (электроэрозионная обработка и мокрая резка). Сплав демонстрирует максимальную прочность 1463 МПа при $\varepsilon = 4,4 \%$, а затем разрушается при $\varepsilon_r = 6,9 \%$.

Как было показано из примеров выше из-за высоких температур плавления тугоплавких металлов, различий в размерах их атомов и химического состава, равномерное смешивание всех элементов путем плавки и литья представляет собой довольно сложную задачу. Сегрегация элементов (часто приводящая к нежелательной дендритной структуре), поры и остаточные напряжения могут значительно ухудшить свойства тугоплавких ВЭС. В то время как методы порошковой металлургии позволяют получить более качественные образцы однородного состава с наноразмерными зернами.

В работе [100] методом механического сплавления с последующим спеканием был успешно получен тугоплавкий ВЭС MoNbTaTiV с ультрамелкозернистой и гомогенной микроструктурой. Нанокристаллические порошки с ОЦК фазой были получены после 40-часового процесса МА. Затем порошки спекали с использованием ИПС в интервале температур 1500 – 1700 °С. Сплав продемонстрировал высокую термическую стабильность до 1200 °С. Объемный сплав, спеченный при 1600 °С, состоял из ОЦК матрицы (средний размер частиц 0,58 мкм) и ОЦК фазы осаждения (средний размер частиц 18 мкм) и продемонстрировал повышенную микротвердость 542 HV, предел текучести при сжатии 2208 МПа, прочность на разрыв 3238 МПа и приемлемую пластическую деформацию 24.9 % при комнатной температуре. Улучшение механических свойств MoNbTaTiV связано в основном с укреплением границ зерен и упрочнением твердого раствора.

1.6.3 Высокоэнтропийная керамика

Развитие концепции высокоэнтропийных сплавов привело к появлению высокоэнтропийной керамики и предоставляет большие возможности для разработки карбидных материалов с широким диапазоном свойств.

Полученные к настоящему времени высокоэнтропийные карбиды продемонстрировали удивительно улучшенные свойства, такие как: сверхвысокая твердость, высокая трещиностойкость, высокая термическая стабильность и отличная стойкость к окислению. Например, твердость карбида (HfNbTaTiZr)C достигла 40 ГПа, а трещиностойкость составила 6 МПа·м^{1/2}; карбиды с тройным катионом (NbTaZr)C, четвертичным катионом (NbTaZrW)C и (NbTaZrHf)C, а также карбиды с пятерным катионом (HfNbTaWZr)C показали улучшенные свойства по сравнению с их обычными бинарными аналогами (такими как NbC, TaC, HfC и ZrC) [63].

В работе [125] приводится сравнение в пластичности и сопротивлении разрушению двух систем $(\text{HfTaTiWZr})\text{C}$ и $(\text{MoNbTaVW})\text{C}$, полученных путем ВЭМО и ИПС. Экспериментальные исследования методом наноиндентирования показали, что образец $(\text{MoNbTaVW})\text{C}$ является значительно более устойчивым к разрушению, чем $(\text{HfTaTiWZr})\text{C}$. При нагрузке вдавливания 250 мН 100 процентов отпечатков в $(\text{HfTaTiWZr})\text{C}$ демонстрируют разрушение, тогда как для $(\text{MoNbTaVW})\text{C}$ этот показатель составляет всего 33 процента. Доля отпечатков, демонстрирующих разрушение для $(\text{HfTaTiWZr})\text{C}$, составляет 100 процентов при любой нагрузке, превышающей 250 мН, тогда как образец $(\text{MoNbTaVW})\text{C}$ никогда не достигает 100 процентов разрушенных отпечатков до 500 мН (максимальная нагрузка, использованная в данном исследовании). Авторы работы предполагают, что повышенное сопротивление разрушению в $(\text{MoNbTaVW})\text{C}$ может быть обусловлено изменениями в сети связей, инициированными в точке текучести материала.

Другой пример, высокоэнтропийный карбид с пятерным катионом $(\text{MoNbTaVW})\text{C}$, который также обладает отличными прочностными характеристиками и перспективен для применения в экстремальных условиях. В работе [126] ВЭК MoNbTaVWC_5 синтезирован методом карботермического восстановления из оксидов металлов. Он обладает исключительной несжимаемостью и высокой прочностью (твердость – $24,5 \pm 1,3$ ГПа, модуль Юнга 386 ± 22 ГПа, прочность на сдвиг 6,4 ГПа при давлении 55 ГПа).

В исследовании [127] ВЭК $(\text{VNbTaMoW})\text{C}$ был получен ИПС при 1850 °С из предварительно подготовленной смеси металлов и углерода (10 часов смешивания при 150 об/мин). Микротвердость полученного образца находится в пределе от 19,6 ГПа до 23,8 ГПа при нагрузке от 49 Н до 4,9 Н, прочность на изгиб составляет 192 МПа, а вязкость разрушения – до $3,34$ МПа $\text{м}^{1/2}$. В литературе также есть данные [128] о получении твердых растворов $(\text{HfTaTiNbZr})\text{C}$, $(\text{HfTaTiNbMo})\text{C}$ с ГЦК-структурами в процессе

реактивной высокоэнергетической механической обработки смеси исходных металлов и углерода в течение 60 минут.

1.7 Выводы по главе

Обзор литературных источников, приведенный в данной главе диссертационной работы, показал, что актуальность исследования и интерес к теме изучения высокоэнтропийных сплавов, их свойств и сфер применения продолжает непрерывно расти и развиваться.

Благодаря большому разнообразию свойств: электрические, термические (выдающаяся жаропрочность, хорошая термическая стабильность), механические (высокая твердость, износостойкость), перспективные магнитные свойства – ВЭС подходят для применения в чрезвычайно агрессивных условиях и при высоких температурах, в качестве композиционных, конструкционных, магнитных материалов.

На основании литературного обзора выявлена перспективность и преимущества получения ВЭС механическим сплавлением в высокоэнергетических мельницах с последующим спеканием, что открывает новые возможности для изучения свойств и структуры полученного материала, так как позволяет получить однородный многокомпонентный продукт. Кроме того, открывается потенциал использования метода СВС для получения новых композитных материалов на основе ВЭС – керметов и керамики.

На основе проведенного анализа литературы сформулированы цели и задачи исследования.

ГЛАВА 2. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Характеристика используемых порошков металлов

Для получения высокоэнтропийных сплавов металлов в работе использовали порошки металлов и углерода (сажи) отечественного производства. Марки, чистота и размеры частиц, производители или организации-поставщики порошков приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Характеристика исходных реагентов

Порошок	Марка	Размер частиц, мкм	Чистота, масс. %	Производители, поставщики
Ti	ПТС-1	< 45	99,6	«СпецМеталлМастер», г. Москва
Fe	P-10	10 – 20	99,96	«Полема», г. Тула
Ni	ПНЭ-1	45 – 60	99,5	«Урал Атомизация», г. Челябинск
Co	ПК 1-У	≤ 70	99,7	«СпецМеталлМастер», Москва
Cr	ПХ 1	< 125	99,6	МПК «Атом», г. Екатеринбург
Cu	ПМС-1	45 – 100	99,5	«Урал Атомизация», г. Челябинск
Nb	НБП-1а	40 – 63	99,5	«СпецМеталлМастер», г. Москва
Ta	ТаП-1	40 – 63	99,95	«СпецМеталлМастер», г. Москва
W	ПВ2	3,8 – 6,0	99,89	«Полема», г. Тула
Mo	МПЧ	< 5	99,95	«Полема», г. Тула
V	ВЭЛ-1	5000 – 15000	99,95	«СпецМеталлМастер», г. Москва
C	П804Т	< 5		«Экопольза», г. Астрахань

2.2 Составы синтезируемых порошков

Эксперименты по получению ВЭС проводились с эквипотенциальными реакционными системами на основе 3d переходных элементов: CrFeCoNiCu, TiCrFeNiCu и на основе тугоплавких элементов: TiVNbTaW, TiVNbMoTa, VNbMoTaW. Их состав представлен в таблицах 7 и 8.

Таблица 7 – Элементный состав реакционных смесей на основе 3d переходных элементов

Система	Масс. %					
	Cu	Cr	Fe	Ti	Ni	Co
CrFeCoNiCu	22	18	19,3	-	20,3	20,4
TiCrFeNiCu	22,9	18,7	20,1	17,2	21,1	-

Таблица 8 – Элементный состав реакционных смесей на основе тугоплавких элементов

Система	Масс. %					
	Ta	Ti	Nb	V	Mo	W
TiVNbTaW	32,5	8,6	16,7	9,2	-	33
TiVNbMoTa	38,6	10,2	19,8	10,9	20,5	-
VNbMoTaW	29,9	-	15,4	8,4	15,9	30,4

Для получения керметов в качестве экзотермической составляющей использовали смесь Ti+C, обладающую высокой теплотой реакции. Для исследования возможности получения кермета в данной работе использовали два подхода: в первом случае использовали смесь исходных металлов (MIX) – (Cr+Fe+Co+Ni+Cu) + (Ti+C); во втором случае – смесь ВЭС, полученную после механической обработки в планетарной мельнице в течение 120 мин – CrFeCoNiCu + (Ti+C).

Порошки титана с углеродом в эквипотенциальном соотношении смешивали в фарфоровой ступке до получения однородной массы. Также готовили эквипотенциальную смесь железа, никеля, кобальта, хрома и меди.

Образцы первого типа готовили из смесей порошков исходных элементов $x(\text{Ti}+\text{C})$ и $(100-x)$ МІХ, где $x = 10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80$ и 90 вес.%. Порошки смешивали между собой до получения однородной массы. Для получения образцов второго типа с относительно однородным распределением частиц высокоэнтропийного сплава $(100-x)\text{ВЭС}+x(\text{Ti}+\text{C})$, где $x = 30; 40; 50; 60$ и 70 , из частиц и порошков с помощью раствора поливинилбутираля в спирте делали гранулы, содержащие 2 – 5 частицы ВЭС, окруженные смесью $\text{Ti}-\text{C}$, так как получить однородные смеси с большим содержанием смеси $\text{Ti}+\text{C}$ сложно из-за большой разницы в размерах частиц ВЭС (средний размер частиц 300 мкм) и титана (50 мкм). Элементный состав представлен в таблице 9.

Таблица 9 – Элементный состав реакционных смесей: ВЭС $100-x(\text{CrFeCoNiCu})$ с $x(\text{Ti}+\text{C})$, $x = 30, 40, 50, 60, 70$ и МІХ $100-x(\text{Cr}+\text{Fe}+\text{Co}+\text{Ni}+\text{Cu}) + x(\text{Ti}+\text{C})$, $x = 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90$

Система	Масс. %						
	Cu	Cr	Fe	Co	Ni	Ti	C
70(CrFeCoNiCu)+ 30(Ti+C)	15,39	12,59	13,52	14,27	14,22	23,98	6,02
60(CrFeCoNiCu)+ 40(Ti+C)	13,19	10,79	11,59	12,23	12,19	31,98	8,04
50(CrFeCoNiCu)+ 50(Ti+C)	10,99	9	9,66	10,19	10,16	39,97	10,05
40(CrFeCoNiCu)+ 60(Ti+C)	8,8	7,2	7,73	8,16	8,12	47,96	12,04
30(CrFeCoNiCu)+ 70(Ti+C)	6,6	5,4	5,8	6,12	6,09	55,96	14,07
90(Cr+Fe+Co+Ni+Cu) +10(Ti+C)	19,79	16,19	17,39	18,34	18,28	7,99	2,01
80(Cr+Fe+Co+Ni+Cu) +20(Ti+C)	17,59	14,39	15,46	16,31	16,25	16	4,01
70(Cr+Fe+Co+Ni+Cu) +30(Ti+C)	15,39	12,59	13,52	14,27	14,22	23,98	6,02
60(Cr+Fe+Co+Ni+Cu) +40(Ti+C)	13,19	10,79	11,59	12,23	12,19	31,98	8,04

Продолжение таблицы 9 на стр. 45

Продолжение таблицы 9

50(Cr+Fe+Co+Ni+Cu) +50(Ti+C)	10,99	9	9,66	10,19	10,16	39,97	10,05
40(Cr+Fe+Co+Ni+Cu) +60(Ti+C)	8,8	7,2	7,73	8,16	8,16	47,96	12,04
30(Cr+Fe+Co+Ni+Cu) +70(Ti+C)	6,6	5,4	5,8	6,12	6,12	55,96	14,07
20(Cr+Fe+Co+Ni+Cu) +80(Ti+C)	4,4	3,6	3,86	4,08	4,08	63,96	16,08
10(Cr+Fe+Co+Ni+Cu) +90(Ti+C)	2,2	1,78	1,93	2,03	2,03	71,94	18,06

В экспериментах по получению высокоэнтропийных карбидов были использованы смеси тугоплавких элементов с углеродом TaTiNbVWC₅ и TaNbVMoWC₅. Композиционный состав представлен в таблице 10.

Таблица 10 – Элементный состав реакционных смесей: TiVNbTaW и VNbMoTaW с углеродом

Система	Масс. %						
	Ta	Ti	Nb	V	Mo	W	C
TiVNbTaWC ₅	29,3	7,8	15,1	8,3	-	29,8	9,7
VNbMoTaWC ₅	27,2	-	14	7,7	14,4	27,7	9

2.3 Оборудование и методики получения ВЭС

Для получения порошков ВЭС использовали высокоэнергетическую механическую обработку смесей металлических порошков (ВЭМО). Были исследованы фазовый состав, гранулометрический состав, термическая стабильность. Для получения компактных изделий использовали искровое плазменное спекание (ИПС) под нагрузкой в графитовых пресс-формах и спекание в вакууме без нагрузки.

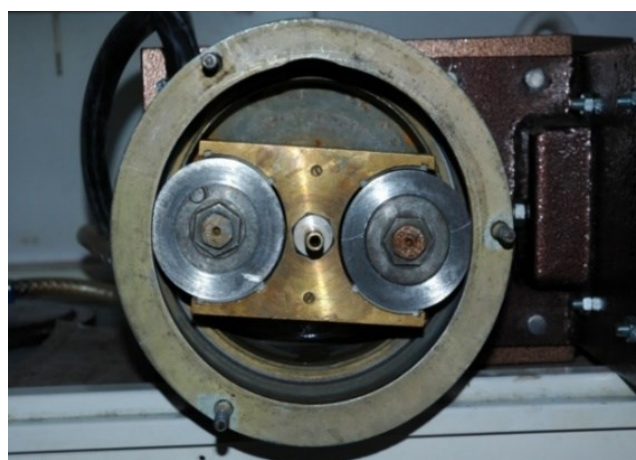
2.3.1 Оборудование для проведения ВЭМО

Высокоэнергетическую механическую обработку смесей металлов проводили в планетарной шаровой мельнице «Активатор-2S» (Россия), представленном на рисунке 6 (а) при следующих условиях: отношение массы шаров к массе шихты составляло 20:1, скорость вращения водила мельницы для порошковых смесей CrFeCoNiCu, TiCrFeNiCu 694 об/мин и 900 об/мин для ВЭС на основе тугоплавких элементов, а скорость вращения барабанов от 1388 и 1800 об/мин соответственно. Размольными телами являлись стальные шары диаметром 7 мм. Высокоэнергетическая механическая обработка проводилась в среде аргона при давлении 4 атм. Время активации варьировалось от 15 до 240 минут. В барабаны Активатора-2S загружали 20 г смеси и 400 г шаров. Часть полученных порошков ВЭС CrFeCoNiCu использовали для получения керметов, для этого их смешивали в различных пропорциях со смесью Ti+C.

Для получения высокоэнтропийных карбидов TaTiNbVWC₅ и VNbMoTaWC₅ ВЭС порошки TaTiNbVW и VNbMoTaW смешивали с сажей и проводили ВЭМО в активаторе АГО-2 (Россия), представленном на рисунке 6 (б). В барабаны АГО-2 объемом 150 см³ загружали 5–10 г смеси и 200–400 г шаров. ВЭМО проводили в атмосфере аргона в течение 5, 20 и 40 минут при 2200 об/мин.



а)



б)

Рисунок 6 – Шаровые планетарные мельницы: (а) «Активатор-2S», (б) АГО-2

2.3.2 Оборудование и условия искрового плазменного спекания порошков ВЭС

Компактные материалы получали на установке искрового плазменного спекания – Labox 650 (Sinter Land, Япония). Внешний вид и устройство установки показаны на рисунке 7 ИПС – это способ консолидации порошка с использованием импульсного электрического тока, протекающего через образец и пресс-форму и нагревающих их до заданной температуры. Искровое плазменное спекание рассмотрено в пункте 1.5.3. данной работы.

Для проведения ИПС порошок ВЭС помещали в цилиндрические графитовые пресс-формы с внутренним диаметром 12,7, 15 и 30 мм. Между образцом и пресс-формой помещали графитовую бумагу толщиной 0,2 мм.



Рисунок 7 – Установка искрового плазменного спекания «Labox 650»: (а) – внешний вид, (б) – рабочая камера, (в) – пирометр

При проведении ИПС образец подвергался одноосному сжатию при давлении 50 МПа. Образец нагревался со скоростью 100 °С/мин до заданной температуры спекания в диапазоне 600–1300 °С, в зависимости от состава. Время выдержки при температуре спекания составляло 10–20 минут. Спеченные образцы имели толщину до 10 мм.

Температуру измеряли с помощью термопары или пирометра. Термопару использовали при температуре ниже 1000 °С, а радиационный пирометр использовали при температурах 1000–1300 °С. В данной работе при температуре спекания выше 1000 °С, использовали только радиационный пирометр.

После спекания образец охлаждался в течение 20 минут, извлекался из пресс-формы и очищался от графитовой бумаги.

2.4 Методика определения параметров горения образцов

Для исследования горения образцы прессовали в виде пластин размером 6x32x13 мм. Относительная плотность образцов составляла 0,45–0,5. Для измерения скорости горения образцов использовали лабораторную установку, схема и фотографии которой показаны на рисунке 8 и рисунке 9 [129, 130]. Образцы укладывали между двумя графитовыми блоками, внутри которых находились нагреватели. Горение инициировали спиралью, нагреваемой электрическим током. Скорость горения образцов определялась как отношение расстояния между термопарами T1 – T2 – T3 ко времени прохождения между ними волны горения [131].

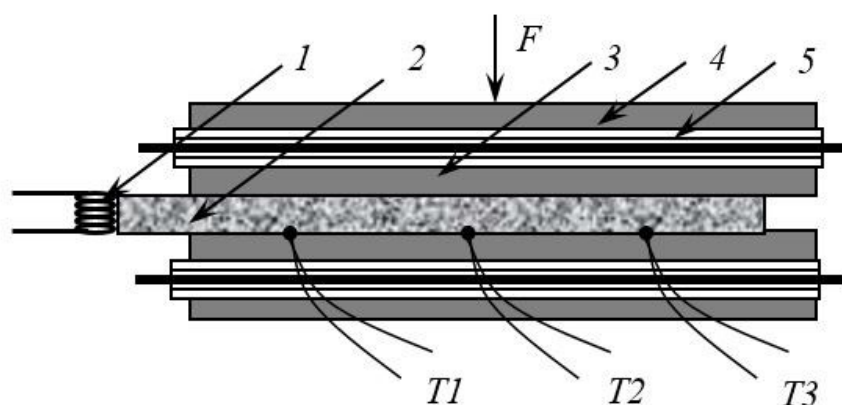


Рисунок 8 – Схема измерения скорости горения образцов: 1 – инициирующая спираль, 2 – образец, 3 – графитовая пластина с нагревателями, 4 – трубка из Al₂O₃, 5 – нагреватель, F – нагрузка, T1–T3 – термопары [111]

Эксперименты проводили в аргоне при атмосферном давлении. Устройство, включающее образец, термопары, нагреватели и иницирующую спираль закрывали герметичным колпаком, через который продувался поток аргона, и помещали под пресс. Сжимающее давление на образец, ограничивающее его расширение подавалось от пресса через подвижный шток.

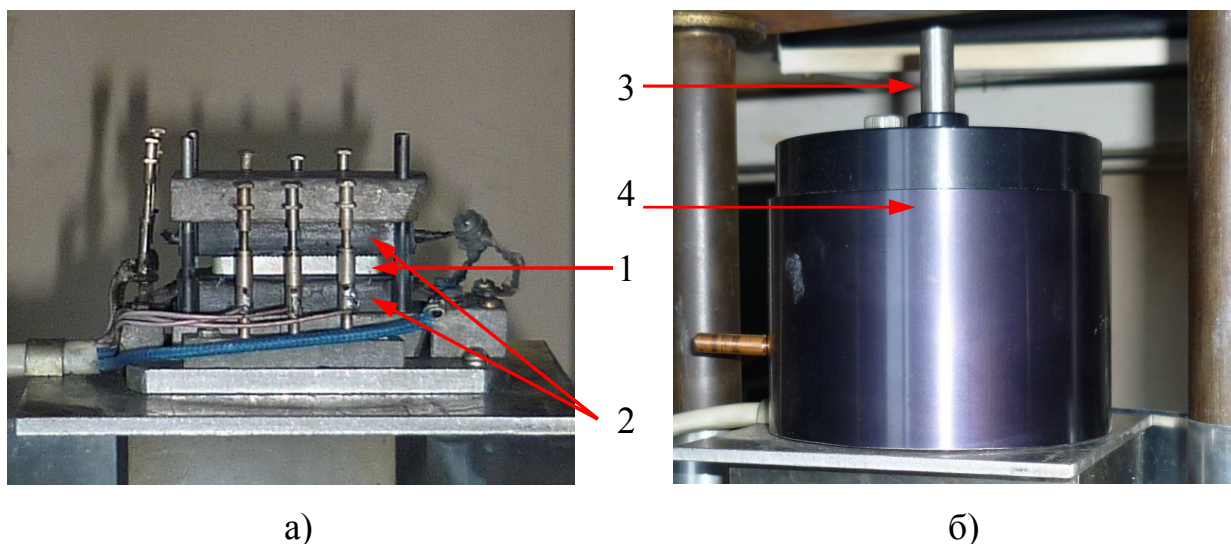


Рисунок 9 – Фотографии устройства для измерений параметров горения (а) и герметичного колпака (б): 1 – образец, 2 – нагреватели, 3 – подвижный шток, передающий давление, 4 – колпак

2.5 Методика определения температуры воспламенения образцов

Для исследования параметров воспламенения из полученных смесей прессовали образцы диаметром $D = 3$ и 5 мм, высотой до $1D$. Схема и фотографии лабораторной установки для определения температуры воспламенения образцов показаны на рисунках 10 и 11 [131].

Цилиндрические образцы укладывали на плоскую термопару толщиной 30 мкм в тигель из нитрида бора или графита. Тигель лежал на графитовой ленте, нагреваемой электрическим током до температуры воспламенения или плавления образца. Точность измерения температуры контролировали по реперным точкам плавления Zn , Al и Cu ; ошибка при $t \leq$

1100 °С не превышала ± 10 °С. Показания термопары регистрировали с частотой 1 кГц.

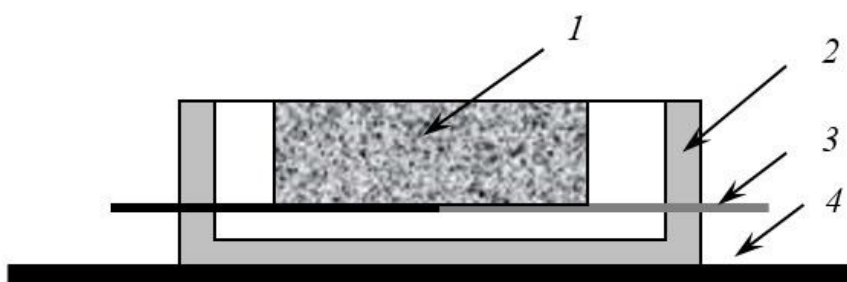


Рисунок 10 – Схема измерения температуры воспламенения образцов: 1 – образец, 2 – тигель, 3 – термопара, 4 – графитовый ленточный нагреватель [111]

Скорость нагрева была относительно высокой (100 град/сек), но высокая плотность и небольшие геометрические размеры металлических образцов, используемых в работе для исследования параметров теплового взрыва, обеспечивали режим нагрева близкий к безградиентному [132].

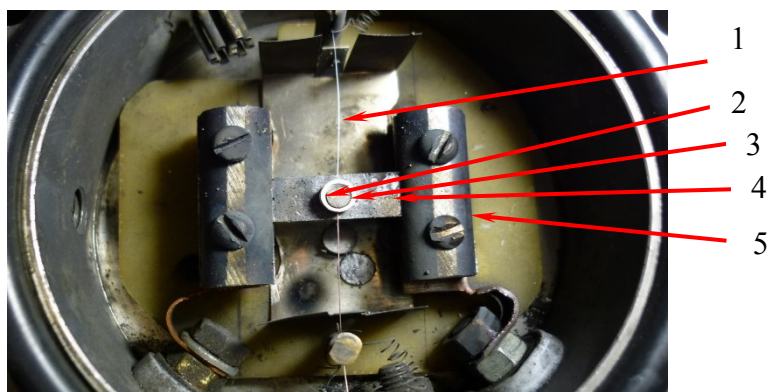


Рисунок 11 – Фотография устройства для определения температуры воспламенения: 1 – термопара, 2 – образец, 3 – тигель из нитрида бора, 4 – графитовый нагреватель, 5 – молибденовые контакты

Устройство позволяет нагревать образцы до $T_{\max} = 1800$ °С при давлении аргона от 1 Па до 0,1 МПа. Это устройство использовалось также для спекания небольших образцов в вакууме без приложения нагрузки.

2.6 Методы анализа синтезированных материалов

2.6.1 Методика определения размера частиц

Распределение частиц по размеру исходных порошков и порошков прекурсоров и ВЭС, полученных методом ВЭМО, исследовали на лазерном анализаторе частиц Микросайзер-201С (Россия), представленном на рисунке 12. Для исследования 1 г порошка диспергировали в воде и помещали в прибор. Результаты исследования фиксировались на компьютере.



Рисунок 12 – Фотография прибора Микросайзер-201С

2.6.2 Сканирующая электронная микроскопия

Микроструктуру порошков и материалов анализировали с использованием сканирующих электронных микроскопов Zeiss Ultra Plus (Carl Zeiss, Германия) с приставкой для энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) INCA Energy 350 XT Oxford Instruments и LEO 1450 VP (Cambridge), фотографии которых показаны на рисунке 13 (а, б).

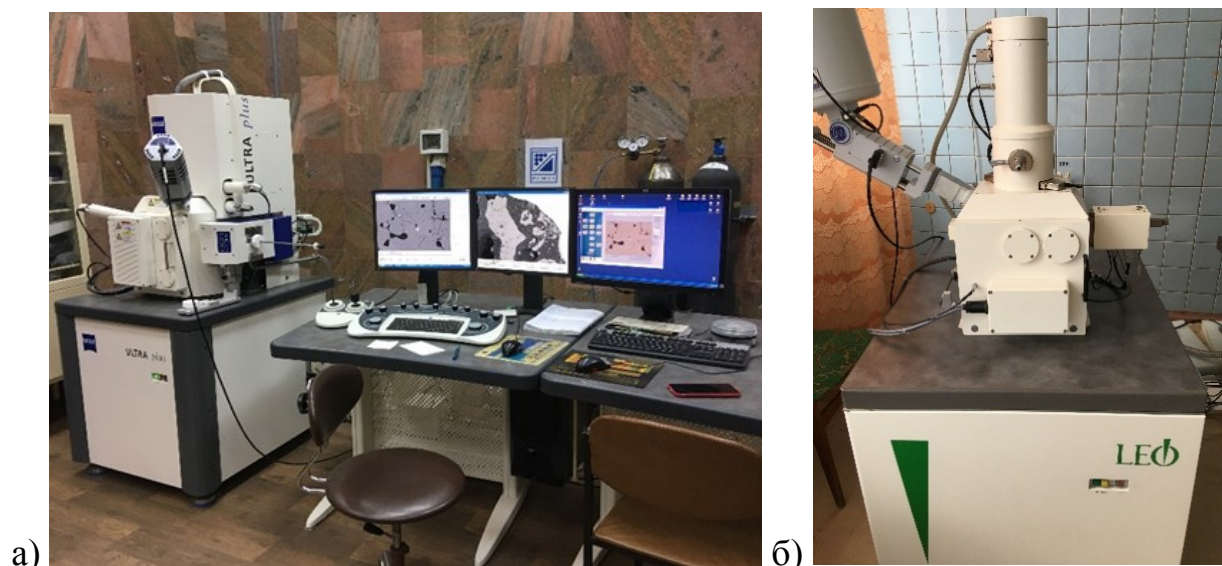


Рисунок 13 – Электронные микроскопы: (а) – Zeiss Ultra Plus, (б) – LEO 1450 VP

2.6.3 Подготовка образцов для сканирующей электронной микроскопии

Исследование микроструктуры, химического состава фаз и физико-механических свойств синтезированных образцов проводили на подготовленных шлифах. Шлифовку и полировку образцов осуществляли на шлифовально-полировальной машине DP-U4 («Struers», Дания), рисунок 14.



Рисунок 14 – Фотография шлифовально-полировальной машины DP-U4

2.6.4 Рентгенофазовый анализ (РФА)

Фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа с использованием автоматизированного дифрактометра ДРОН-3М (рисунок 15 а) с монохроматизированным излучением $Fe_{K\alpha}$ (для систем на основе 3d переходных элементов) и $Cu_{K\alpha}$ (для тугоплавких систем). Регистрация углов дифракции проводилась в интервале от 20 до 80 °.

2.6.5 Исследование термической стабильности образцов ВЭС

Термическую стабильность порошков ВЭС исследовали методом высокотемпературного рентгенофазового анализа (THXRD) на дифрактометре ARL XTRA (Thermo Fisher Scientific, США) с высокотемпературной камерой НТК 2000 (Anton Paar, Австрия) и контроллером температуры Eurotherm 2604 (Schneider Electric, Англия), представленном на рисунке 15 (б). Эти исследования проводили в вакууме (10^{-3} Па). Слой порошка толщиной около 100 мкм помещали на поверхность плоского вольфрамового нагревателя и нагревали со скоростью 300 град/мин до некоторой заданной температуры отжига (600, 800 и 1000 °С) и выдерживали в течение 5,5 ч с одновременной постоянной регистрацией рентгенограмм в диапазоне $2\theta = 41-53^\circ$ ($Cu-K_{\alpha}$ излучение).

Последовательности высокотемпературных рентгенограмм, снятых при разном времени отжига, были использованы для отслеживания динамики изменений кристаллической структуры. После отжига и охлаждения до комнатной температуры проводили прецизионный рентгеноструктурный анализ в диапазоне $2\theta = 20-140^\circ$ для определения параметров кристаллической ячейки.



Рисунок 15 – Фотографии дифрактометров: (а) – ДРОН-3М, (б) – ARL`XTRA

2.6.6 Методика определения плотности образцов методом гидростатического взвешивания

В работе измеряли геометрическую (масса образца/объем) и гидростатическую плотность. Гидростатическую плотность определяли по ГОСТ 20018-74 [133]. Исследование проводилось с помощью аналитических весов GR-202 («A&D», Япония) с точностью измерения до 10^{-5} г. Для этого проводили измерение массы образца в воздухе и в дистиллированной воде. Плотность рассчитывалась по формуле (1.1)

$$\rho_{об} = (m_1 - \rho_в)/(m_1 - m_2) \quad (2.1),$$

где m_1 – масса образца, взвешенного в воздухе, m_2 – масса образца, взвешенного в воде, $\rho_в$ – плотность воды.

Геометрическая плотность, определенная на образцах правильной геометрической формы (параллелепипедах), близка к гидростатической плотности.

2.6.7 Методика определения физико-механических свойств образцов

Микротвердость по Виккерсу измеряли на микротвердомере ПМТ-3 (рисунок 16 а). При измерениях использовали нагрузку 50 г и время выдержки 15 сек. Микротвердость образца рассчитывали по формуле (2.2):

$$HV=1,854P/d^2 \quad (2.2),$$

где P – нормальная нагрузка, приложенная к алмазному наконечнику, d – среднее арифметическое длин обеих диагоналей квадратного отпечатка, мм.

Интервал изменения микротвердости определяли по результатам 10–15 измерений. Для исследования спеченные образцы шлифовали на плоскошлифовальном станке, затем полировали на шлифовально-полировальной машине DP-U4.

Механические испытания образцов на изгиб проводили на универсальной испытательной машине Instron-1195 (рисунок 16 б). В ходе испытаний были получены кривые напряжение-деформация, из которых определялся предел прочности. Все образцы перед испытанием подвергались полировке.



Рисунок 16 – Фотографии микротвердомера ПМТ-3 (а) и Instron-1195 (б)

ГЛАВА 3. ДИНАМИКА ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ВЭС CRFECONICU И TICRFENICU В ПРОЦЕССЕ МЕХАНИЧЕСКОГО СПЛАВЛЕНИЯ И КОНСОЛИДАЦИИ, ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛУЧЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Третья глава посвящена получению методом ВЭМО порошков ВЭС, их спеканию и исследованию свойств полученных сплавов на основе эквиатомных смесей 3d переходных элементов Cr, Fe, Co, Ni, Cu и Ti, Cr, Fe, Ni, Cu. При ВЭМО происходит ряд процессов, включающих перемешивание, измельчение и механическое сплавление частиц металлов с образованием твердых растворов. Высокоэнергетическая механическая обработка проводилась при соотношении массы шаров к массе шихты 20:1, скорости вращения планетарного диска 694 об/мин и скорости вращения барабанов 1388 об/мин, в среде аргона при давлении 4 атм. При данном режиме механической обработки стадия механического сплавления наступает достаточно быстро. Через 15–30 минут после начала ВЭМО начинается формирование твердых растворов, а через 120–240 минут образуются преимущественно однофазные твердые растворы, в отличие от менее напряженных режимов ВЭМО [134], при которых для достижения таких результатов требуется 5-65 часов. Консолидацию порошков методом ИПС проводили в интервале температур 700–1000 °С со скоростью нагрева 100 °С/мин при давлении 50 МПа и времени выдержки 10 минут. Были измерены плотность, микротвердость, прочность, удельное электросопротивление и магнитные свойства спечённых образцов.

3.1 Динамика образования ВЭС CrFeCoNiCu в процессе ВЭМО и ИПС

Формирование ВЭС CrFeCoNiCu из эквиатомной смеси 3d переходных элементов Cr, Fe, Co, Ni, Cu изучали в процессе ВЭМО при скорости вращения барабанов 1388 об/мин в течение 15–120 минут.

Порошки ВЭС CrFeCoNiCu после 120 мин ВЭМО исследовали на термическую стабильность в течение 5,5 часов при постоянной температуре отжига (600, 800 и 1000 °С).

Исходную смесь порошков Cr, Fe, Co, Ni, Cu и порошок ВЭС CrFeCoNiCu, полученный после 120 минут ВЭМО подвергали ИПС-уплотнению при 800, 900 и 1000 °С при давлении 50 МПа и времени выдержки 10 минут. Для исследования микроструктуры и фазового состава были получены образцы диаметром 12,7 мм.

3.1.1 Эволюция фаз в процессе ВЭМО смесей порошков Cr, Fe, Co, Ni, Cu

Механическому сплавлению подвергались эквиаомные смеси порошков Cr, Fe, Co, Ni и Cu. Динамика изменения картин рентгеновской дифракции в зависимости от продолжительности ВЭМО представлена на рисунке 17. После 15 минут ВЭМО происходит постепенное уширение, частичное перекрытие дифракционных пиков и уменьшение их интенсивности. Увеличение времени ВЭМО до 30 минут приводит к формированию ГЦК твердого раствора ($a = 3,589 \pm 0,005 \text{ \AA}$) с рефлексами (110), (200), (220) в качестве основной фазы, и с незначительной примесью ОЦК фазы ($a = 2,887 \pm 0,003 \text{ \AA}$), о чем свидетельствуют рефлексы (111) и (200). При временах ВЭМО 30–90 минут на дифракционной картине существует двухфазная структура. После 120 минут на дифрактограмме виден только один твердый раствор со структурой ГЦК ($a = 3,597 \pm 0,005 \text{ \AA}$). Таким образом, механические деформации, вызванные ВЭМО, приводят к трансформации изначально микрокристаллических порошков в нанокристаллические твердые растворы с частично неупорядоченной кристаллической структурой.

Для исходных смесей порошков CrFeCoNiCu, в соответствии с анализом по методу Шеррера размер кристаллитов каждого элемента превышает 300 нм. Увеличение продолжительности ВЭМО приводит к

уменьшению размера кристаллитов как отдельных элементов (до 15 минут), так и бинарных/тройных твердых растворов, таких как CuNi, FeNi, FeNiCo и др. (до 45–120 минут). При этом деформация решетки за это время возрастает. Размер кристаллитов и деформация решетки однофазного ГЦК твердого раствора CrFeCoNiCu, образовавшегося за 120 минут, составляет 8 нм и 0,7 % соответственно.

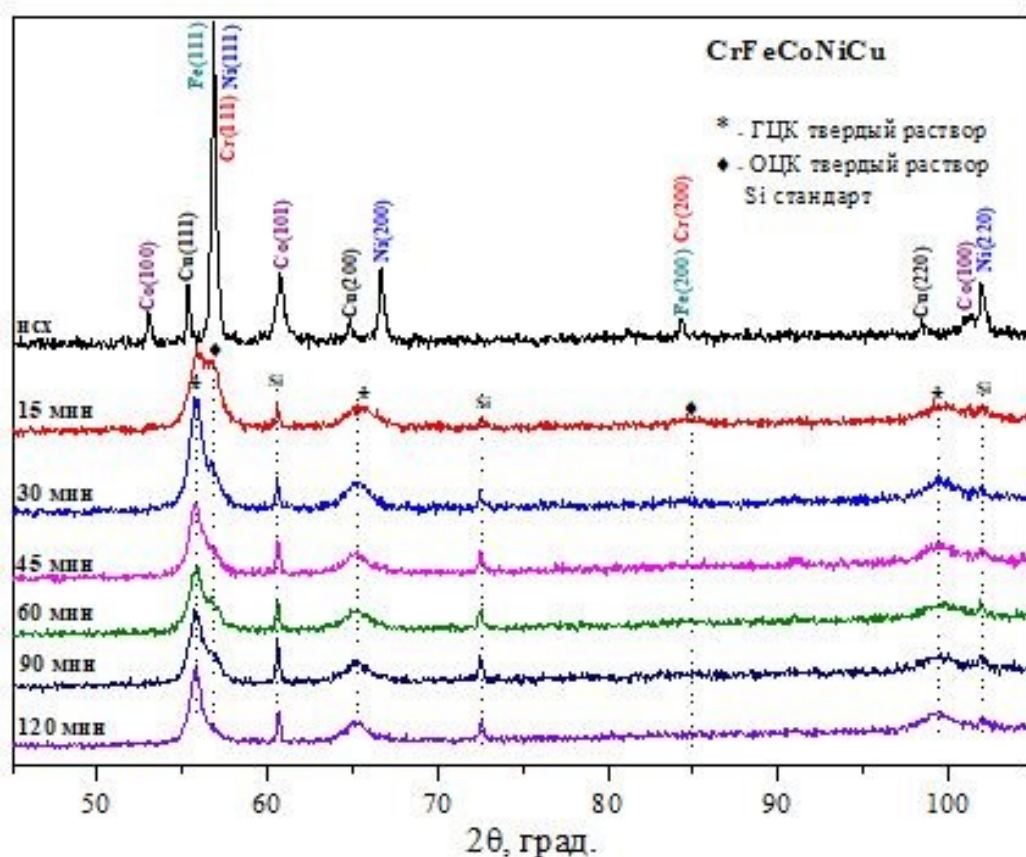


Рисунок 17 – Дифрактограммы исходной смеси порошков Cr, Fe, Co, Ni, Cu и после 15–120 мин ВЭМО

3.1.2 Электронная микроскопия порошков ВЭС

Изменение структуры смеси порошков Cr, Fe, Co, Ni, Cu в зависимости от времени ВЭМО были исследованы с помощью СЭМ и ЭДС. На начальном этапе ВЭМО (30 минут) частицы исходных элементов формируют слоистую структуру, характерную для пластичных металлов смеси, обрабатываемых в планетарной шаровой мельнице (рисунок 18 а).

Дальнейшая механическая обработка до 60 минут приводит к уменьшению средней толщины слоев, также обнаруживаются участки гомогенизации (рисунок 18 б). После 120 минут ВЭМО слоевая структура полностью исчезает, а распределение исходных элементов становится относительно равномерным (рисунок 18 в).

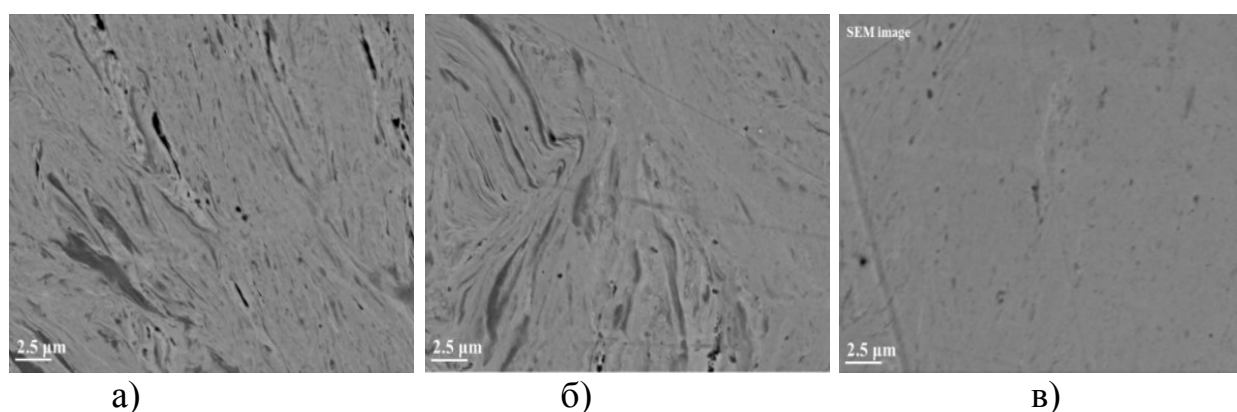


Рисунок 18 – Структура частиц смеси порошков CrFeCoNiCu в зависимости от времени ВЭМО: а – 30; б – 60; в – 120 минут

Результаты сканирующей микроскопии и энергодисперсионного анализа для частиц порошка CrFeCoNiCu, обработанных в течение 120 минут (рисунок 19) показывают, что элементы Cr, Fe, Co, Ni и Cu равномерно распределены на микроуровне с сохранением исходного элементного состава (ат. %): Cr – 19,9; Fe – 20,3; Co – 19,7; Ni – 19,9 и Cu – 20,2. На этом этапе можно сделать вывод о том, что образование частиц ВЭС CrFeCoNiCu с ГЦК-структурой ($a = 3,597 \pm 0,005 \text{ \AA}$) достигается после ВЭМО в течение 120 минут при скорости вращения барабанов 1388 об/мин.

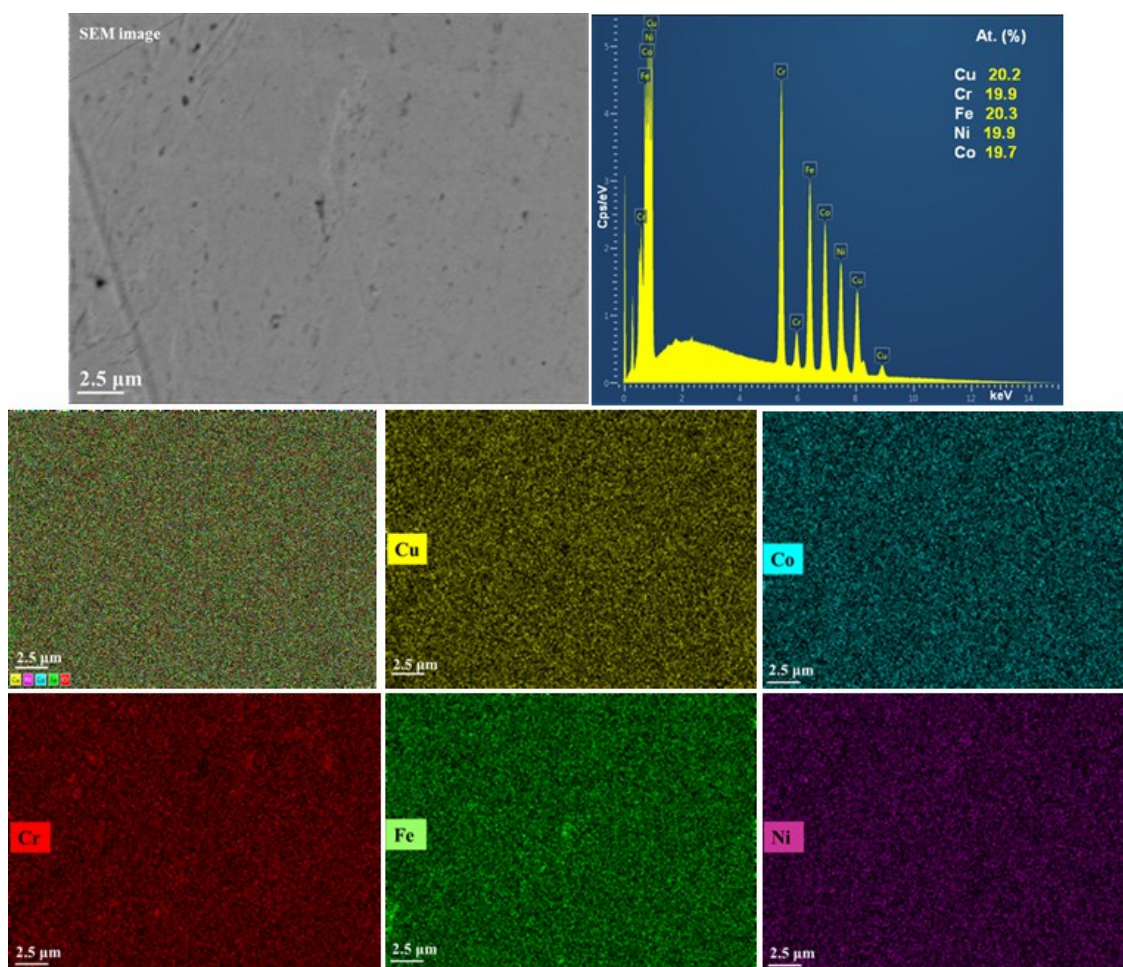


Рисунок 19 – Микроструктура частицы порошка CrFeCoNiCu после 120 минут ВЭМО и карты распределения элементов

3.1.3 Исследование термической стабильности CrFeCoNiCu методом высокотемпературного РФА

Термическую стабильность монофазного высокоэнтропийного порошка CrFeCoNiCu с ГЦК структурой, полученного после 120 минут ВЭМО, исследовали методом высокотемпературного РФА на дифрактометре ARL`XTRA. Дифрактограммы снимали в течение 5,5 часов при постоянной температуре отжига (600, 800 и 1000 °C) при времени съемки одного спектра 50 мин 40 сек [93].

На рисунке 20 приведена серия дифрактограмм: порошка ВЭС CrFeCoNiCu до отжига (исходный), во время выдержки 5,5 часов при 600 °C и после отжига (конечный). При отжиге при 600 °C через 1 ч выдержки

выделяется небольшое количество ОЦК-фазы (110), соответствующие рефлексы растут с увеличением времени выдержки до 5,5 ч. При отжиге не наблюдается каких-либо существенных изменений ширины и интенсивности дифракционных пиков, но происходит смещение дифракционных линий в сторону меньших углов, что обусловлено тепловым расширением. После остывания в образце в качестве основной была обнаружена ГЦК-фаза ($a = 3,581 \pm 0,002 \text{ \AA}$) и небольшая примесь ОЦК фазы.

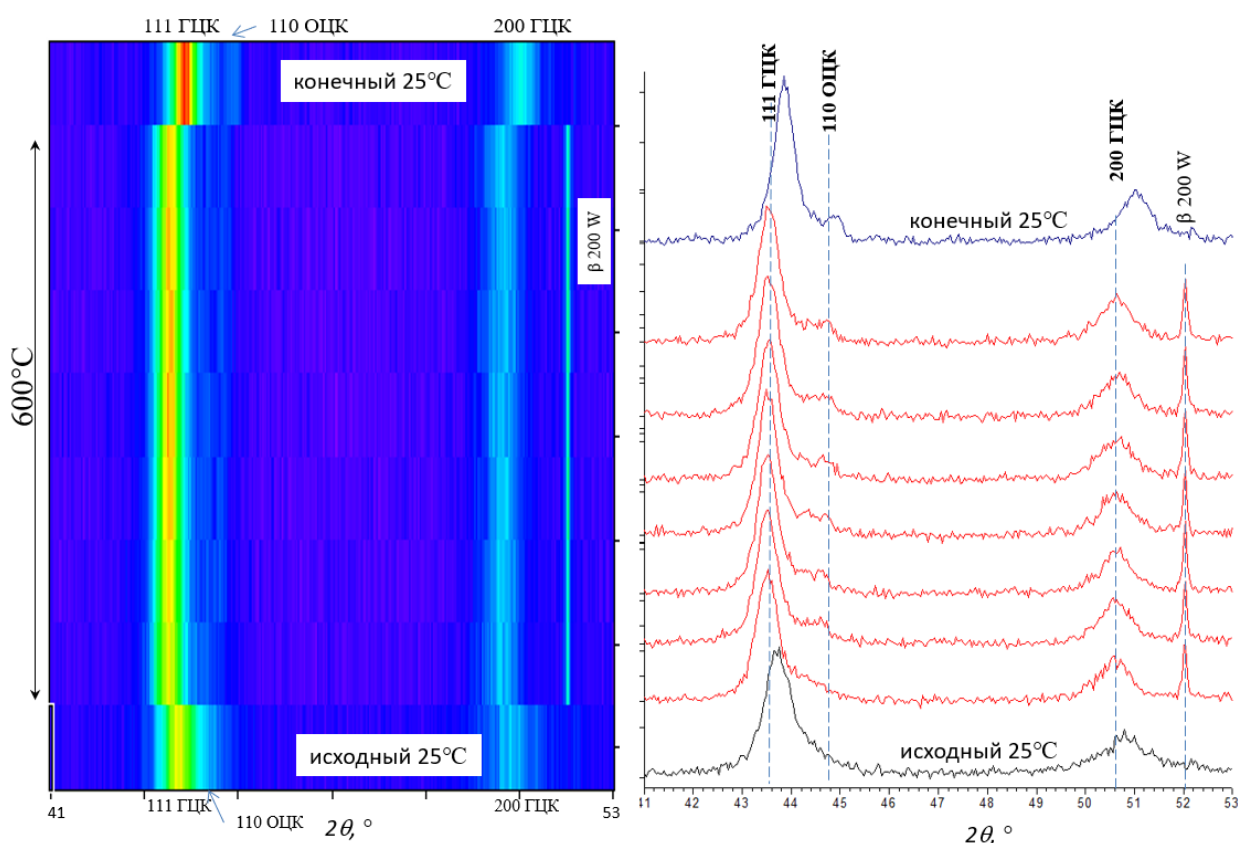


Рисунок 20 – Дифрактограммы порошка ВЭС CrFeCoNiCu до отжига – исходный, во время выдержки 5,5 ч при 600 °С и после отжига – конечный

На рисунке 21 приведена серия дифрактограмм порошка ВЭС CrFeCoNiCu до отжига (исходный) во время выдержки 5,5 часов при 800 °С и после отжига (конечный). При отжиге при 800 °С ОЦК-фаза, обнаруженная при 600 °С, не образуется. Выдержка порошков ВЭС при 800 °С приводит к частичному распаду ГЦК-фазы на две ГЦК-структуры с разным параметром

решетки (ГЦК^1 $a = 3,608 \pm 0,002 \text{ \AA}$; ГЦК^2 $a = 3,572 \pm 0,002 \text{ \AA}$). ГЦК^2 фаза присутствует уже в самом начале отжига, а небольшое количество ГЦК^1 фазы начинает появляться после 2 ч отжига.

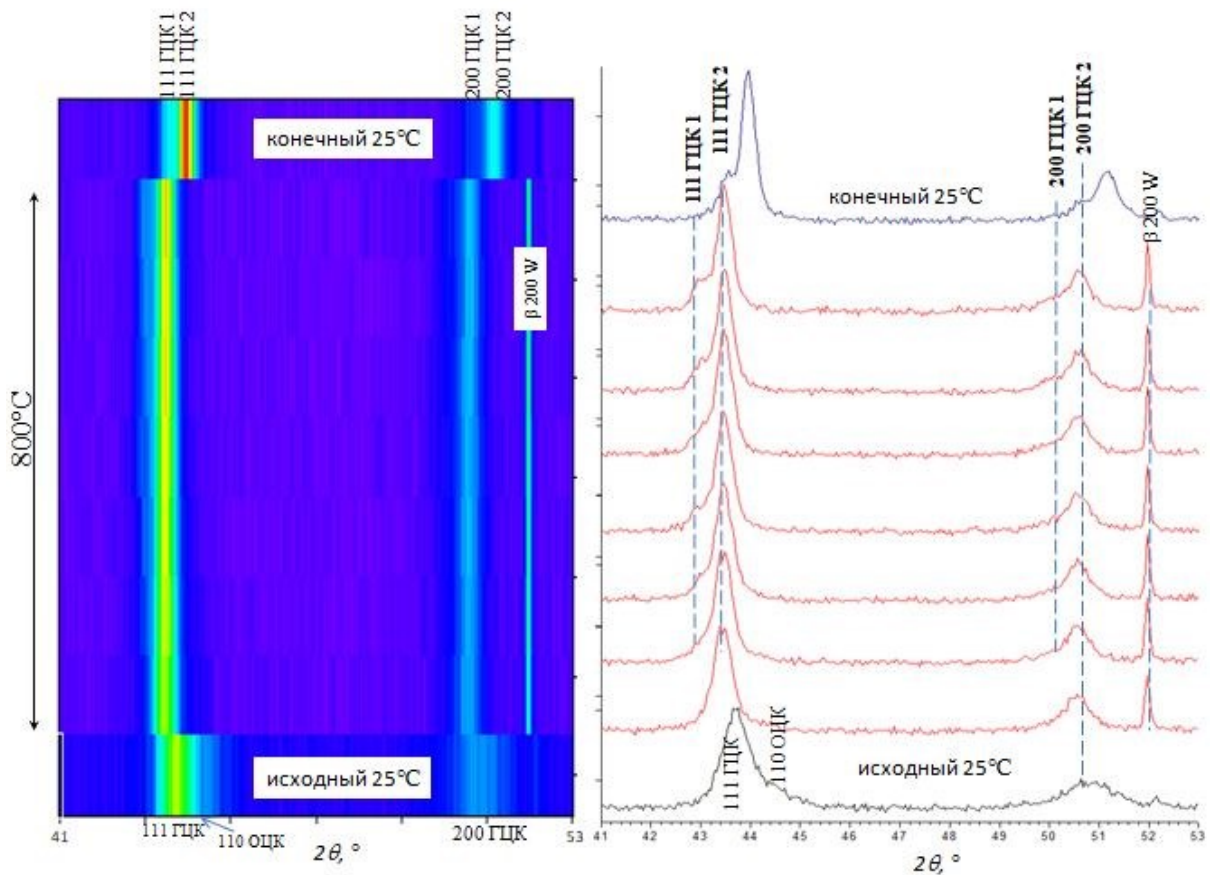


Рисунок 21 – Дифрактограммы порошка ВЭС CrFeCoNiCu до отжига – исходный, во время выдержки 5,5 ч при 800 °С и после отжига – конечный

На рисунке 22 приведена серия дифрактограмм: порошка ВЭС CrFeCoNiCu до отжига (исходный) во время выдержки 5,5 часов при 1000 °С и после отжига (конечный). Показано, что отжиг при 1000 °С способствует снижению кристалличности фазы ГЦК^1 и после 1 ч выдержки эта фаза уже не могла четко детектироваться с помощью РФА. Высокотемпературный отжиг приводит к образованию монофазы с ГЦК^2 -структурой ($a = 3,572 \pm 0,002 \text{ \AA}$), количество которой растёт с увеличением времени выдержки за счёт отжига структурных дефектов, образующихся при ВЭМО. На дифрактограмме после отжига видно, что конечный продукт содержит однофазную ГЦК^2 структуру.

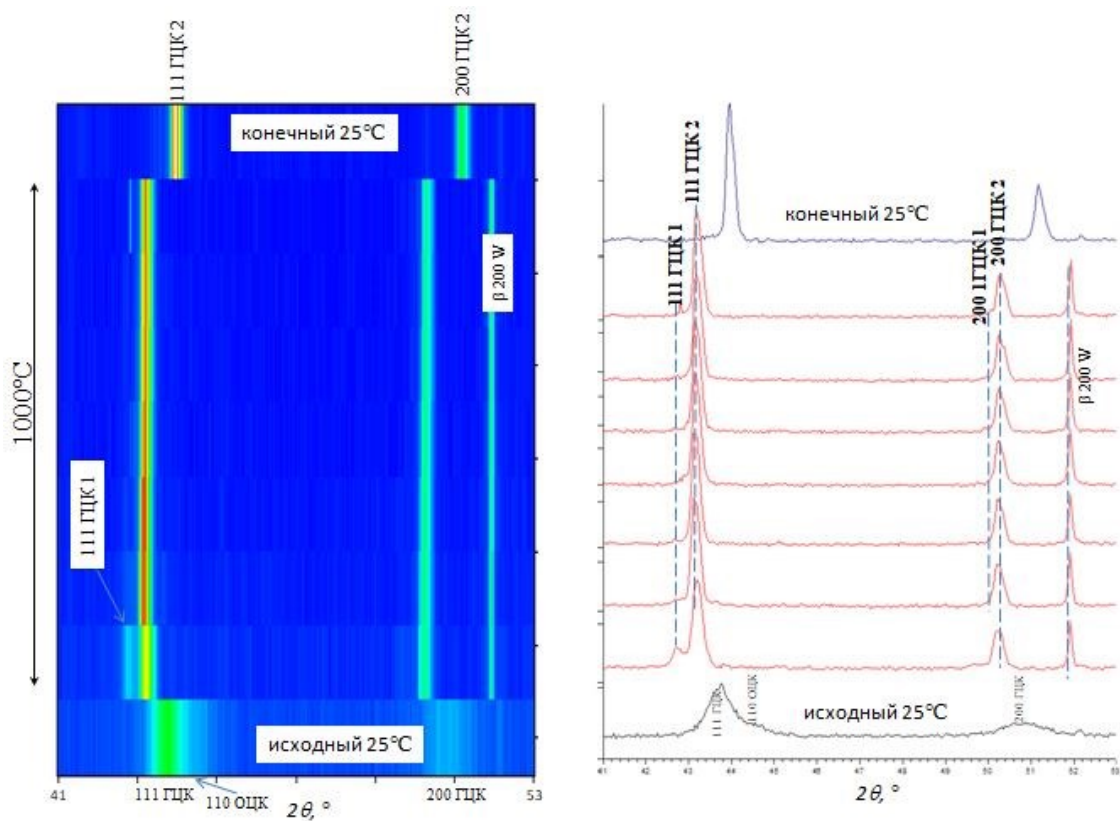


Рисунок 22 – Дифрактограммы порошка ВЭС CrFeCoNiCu до отжига – исходный, во время выдержки при 1000 °С и после отжига – конечный

Однако на СЭМ-изображениях (рисунок 23) сплав состоит из двух фаз.

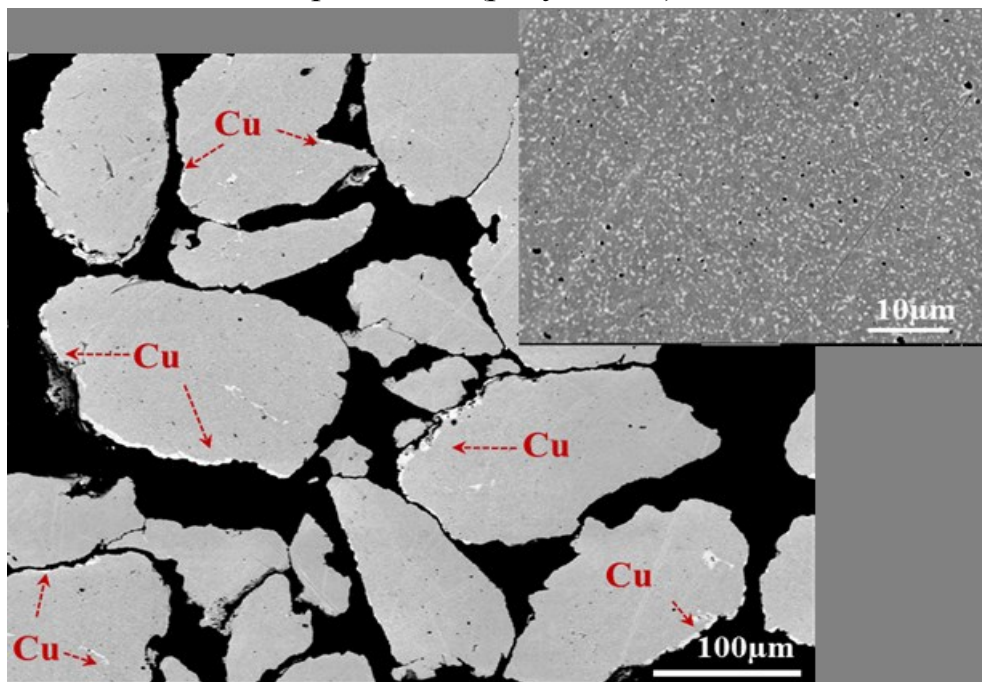


Рисунок 23 – СЭМ изображение шлифа порошка ВЭС CrFeCoNiCu после охлаждения при ВТ РФА и увеличенный фрагмент одной частицы

Одна соответствует ГЦК фазе на основе меди, которая выделяется на поверхности частиц порошка и в виде равномерно распределенных нановключений внутри частиц. Другая фаза соответствует ГЦК твердому раствору, обедненному медью. Расщепления двух фаз на рентгенограммах не наблюдается, скорее всего, из-за очень небольшой разницы в параметрах решетки ГЦК твердых растворов. Кроме того, содержание сегрегированной на поверхности фазы на основе меди может быть слишком мало для выявления рентгеноструктурным анализом.

Таким образом, был сделан вывод, что эквиатомная ГЦК-фаза, возникающая после 120 минут ВЭМО, является метастабильной из-за избытка атомов Cu. При отжиге в интервале температур 800–1000 °С из исходного однофазного сплава выделяется ГЦК¹-фаза на основе меди, а «материнская фаза» трансформируется в более стабильную ГЦК²-фазу, обедненную медью [93].

3.1.4 ИПС ВЭС CrFeCoNiCu

Исходную смесь порошков Cr, Fe, Co, Ni, Cu и порошок ВЭС CrFeCoNiCu, полученный после 120 минут ВЭМО подвергали ИПС-уплотнению при 800, 900 и 1000 °С со скоростью нагрева 100 °С/мин при давлении 50 МПа и времени выдержки 10 минут. В результате были получены образцы диаметром 12,7 мм для исследования микроструктуры и фазового состава при спекании.

На рисунке 24 приведены рентгенограммы исходной смеси порошков Cr, Fe, Co, Ni, Cu (черная линия) после ИПС исходной порошковой смеси при 800 °С (красная линия) и после ИПС исходной порошковой смеси при 1000 °С (синяя линия). Результаты РФА показали, что ИПС при 800 °С приводит к уширению пиков, частично перекрывающихся при 56,42 °. Дифракционные пики отдельных элементов все еще присутствуют в спектрах РФА.

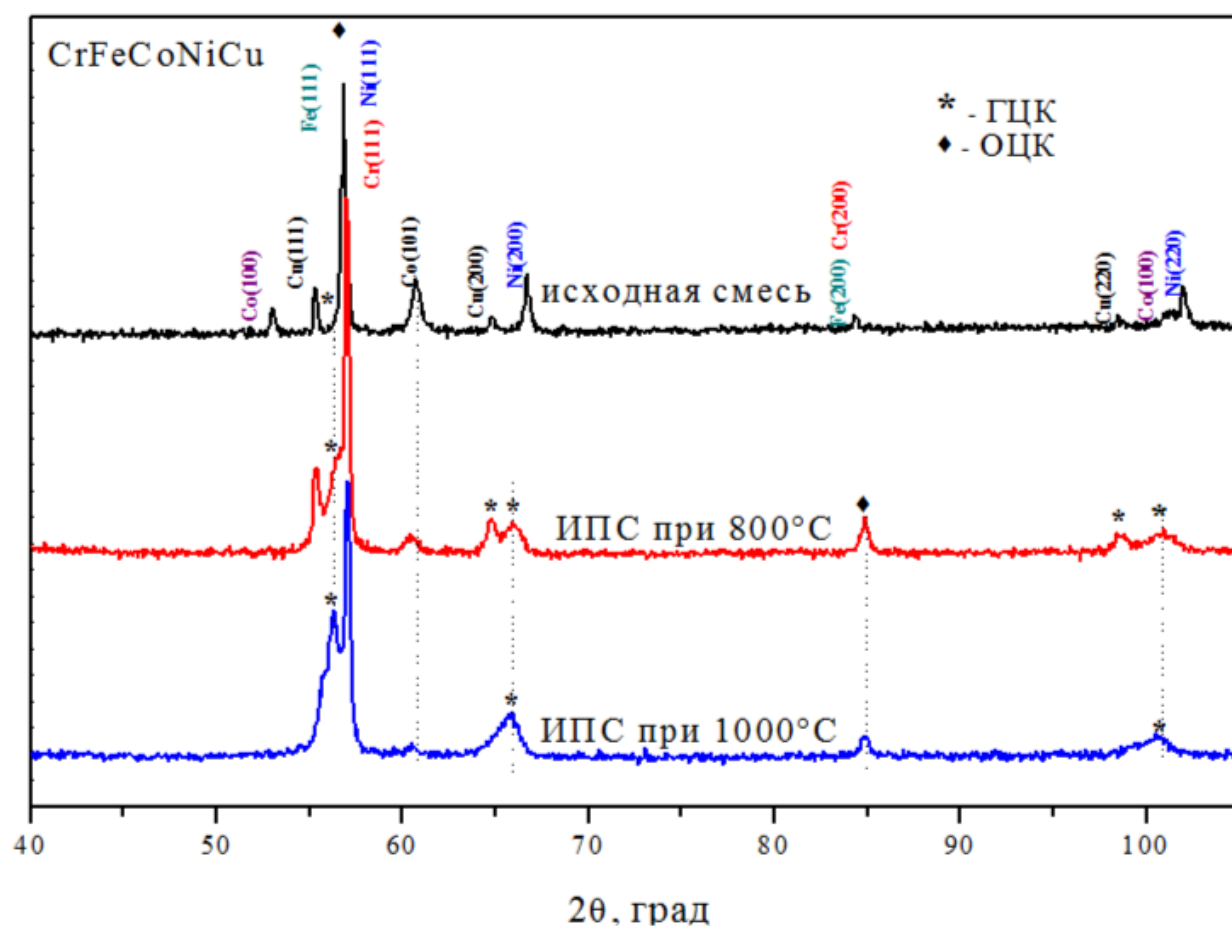


Рисунок 24 – Дифрактограммы исходной смеси порошков и после ИПС при 800 и 1000 °С

На изображении СЭМ (рисунок 25), где контраст определяется атомным номером данного элемента или фазы, богатые медью области, выглядят светлее остальных элементов. Здесь же (рисунок 25) показано распределение элементов. В процессе ИПС (при прохождении через образец импульсов электрического тока) температура внутри образца может превышать температуру графитовой пресс-формы более чем на 100 °С.

Повышение температуры спекания до 1000 °С приводит к образованию ОЦК и ГЦК твердых растворов. Но некоторые незначительные пики отдельных элементов все еще присутствуют на данных РФА. Анализы СЭМ и ЭДС (рисунок 25) показали, что гомогенизация сплава растет с повышением температуры спекания. Однако на фотографиях СЭМ наблюдается несколько фаз [93].

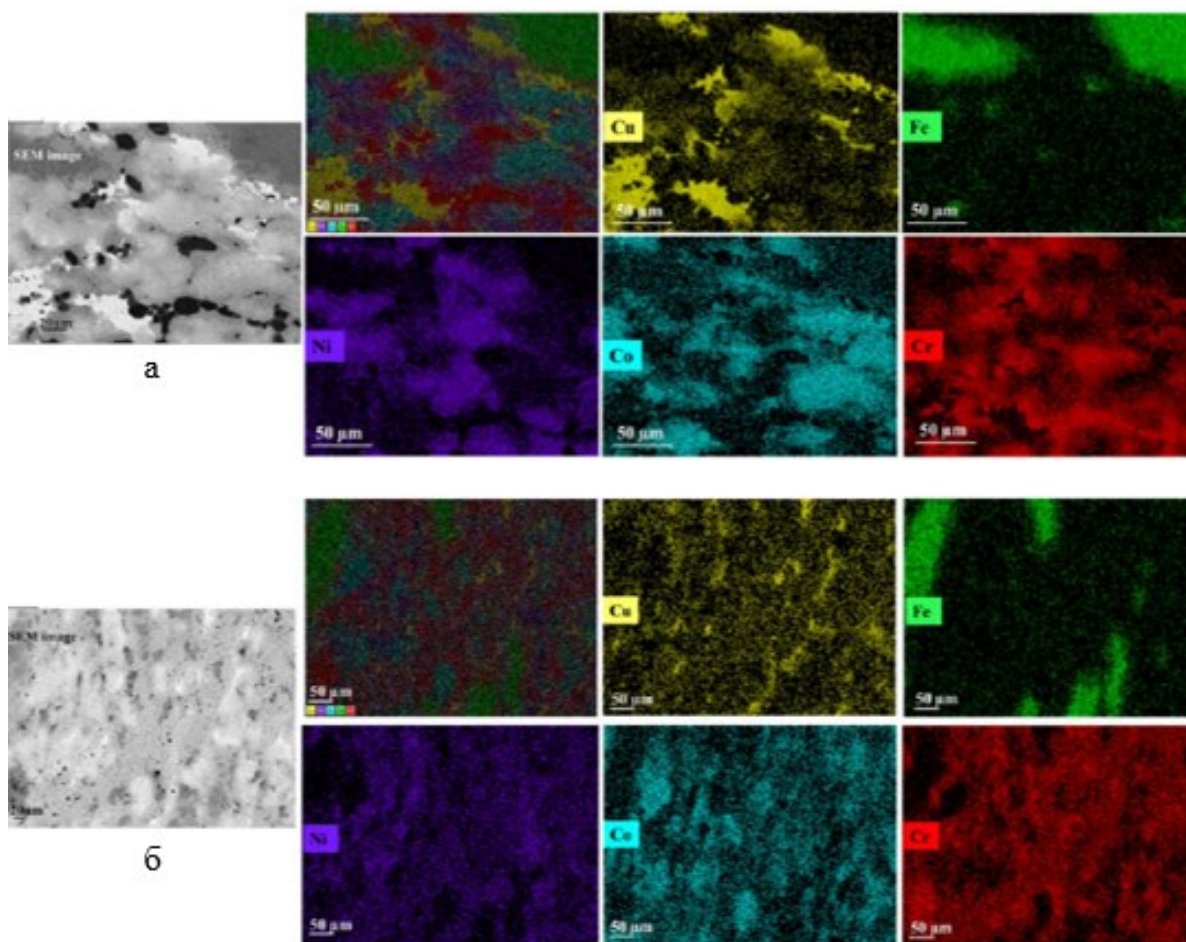


Рисунок 25 – СЭМ изображения сечения образцов и карты распределения элементов после спекания исходных смесей порошков Cr+Fe+Co+Ni+Cu при 800 °С (а) и 1000 °С (б)

На рисунке 26 приведены рентгенограммы порошка ВЭС CrFeCoNiCu, полученного после 120 минут ВЭМО (розовая линия) и рентгенограммы образцов, полученные после спекания этого порошка при температурах 800 (красная линия), 900 (синяя линия) и 1000 °С (черная линия). Рентгенофазовый анализ порошковой смеси ВЭС CrFeCoNiCu после ИПС при 800 °С показывает образование двух фаз с ГЦК структурой (ГЦК¹: $a = 3,611 \pm 0,001 \text{ \AA}$; ГЦК²: $a = 3,580 \pm 0,001 \text{ \AA}$).

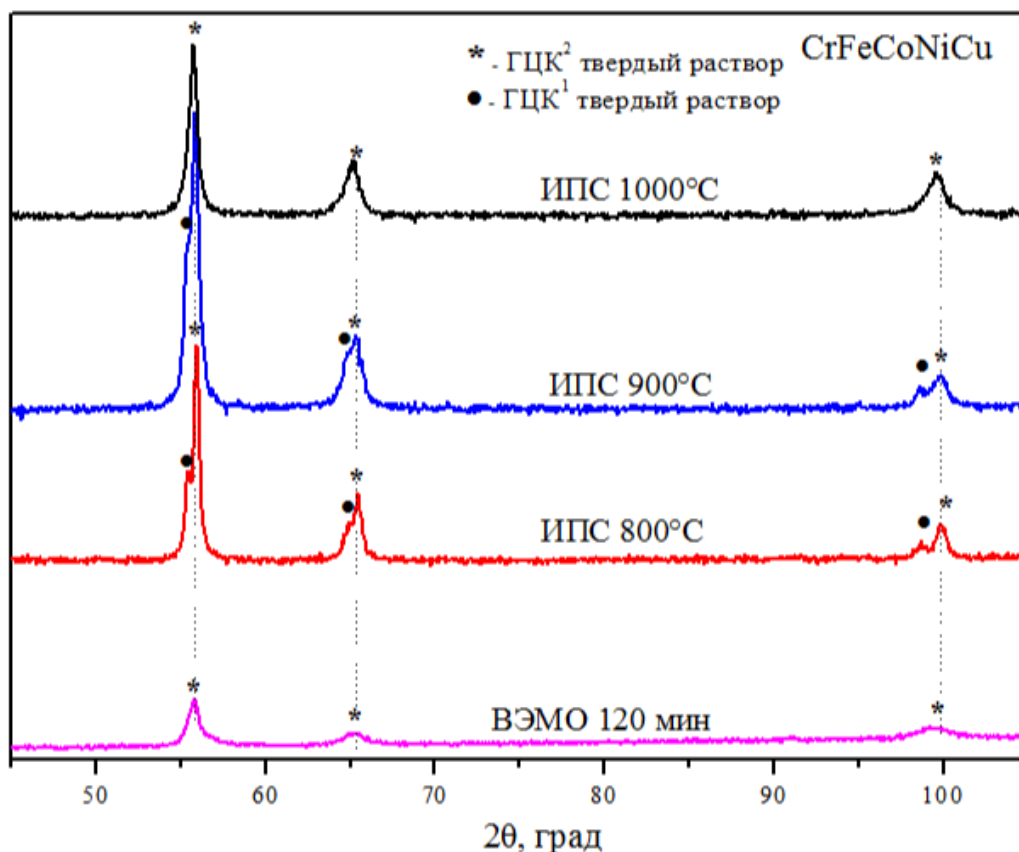


Рисунок 26 – Дифрактограммы порошка ВЭС CrFeCoNiCu после 120 мин ВЭМО и образцов, спеченных из него при 800, 900 и 1000 °С

Основываясь на результатах СЭМ и ЭДС можно предположить, что образование ГЦК¹ фазы обусловлено сегрегацией Cu, которая в межкристаллитных областях усиливается с повышением температуры спекания до 800 °С (рисунок 27 а). Дальнейшее повышение температуры спекания в сочетании с приложенным давлением во время ИПС смещает область сегрегации меди от центра к краю образца. На СЭМ изображениях на рисунке 27 б наблюдается гомогенное распределение всех элементов. В результате при ИПС до 1000 °С формируется однофазная структура ГЦК² с обедненным содержанием меди в образце CrFeCoNiCu_{0,5} (рисунок 27 б). В таблице 11 приведен элементный состав ВЭС CrFeCoNiCu после 120 мин ВЭМО и ИПС при 1000 °С.

Увеличение содержания Cu в ВЭС CuNiCoZnAlTi при отжиге приводит к увеличению количества ГЦК фаз в конечном продукте, что

наблюдалось ранее [135]. В условиях настоящей работы при ИПС однофазный состав CrFeCoNiCu_{0,5} энергетически более предпочтителен, чем эквиатомный состав CrFeCoNiCu.

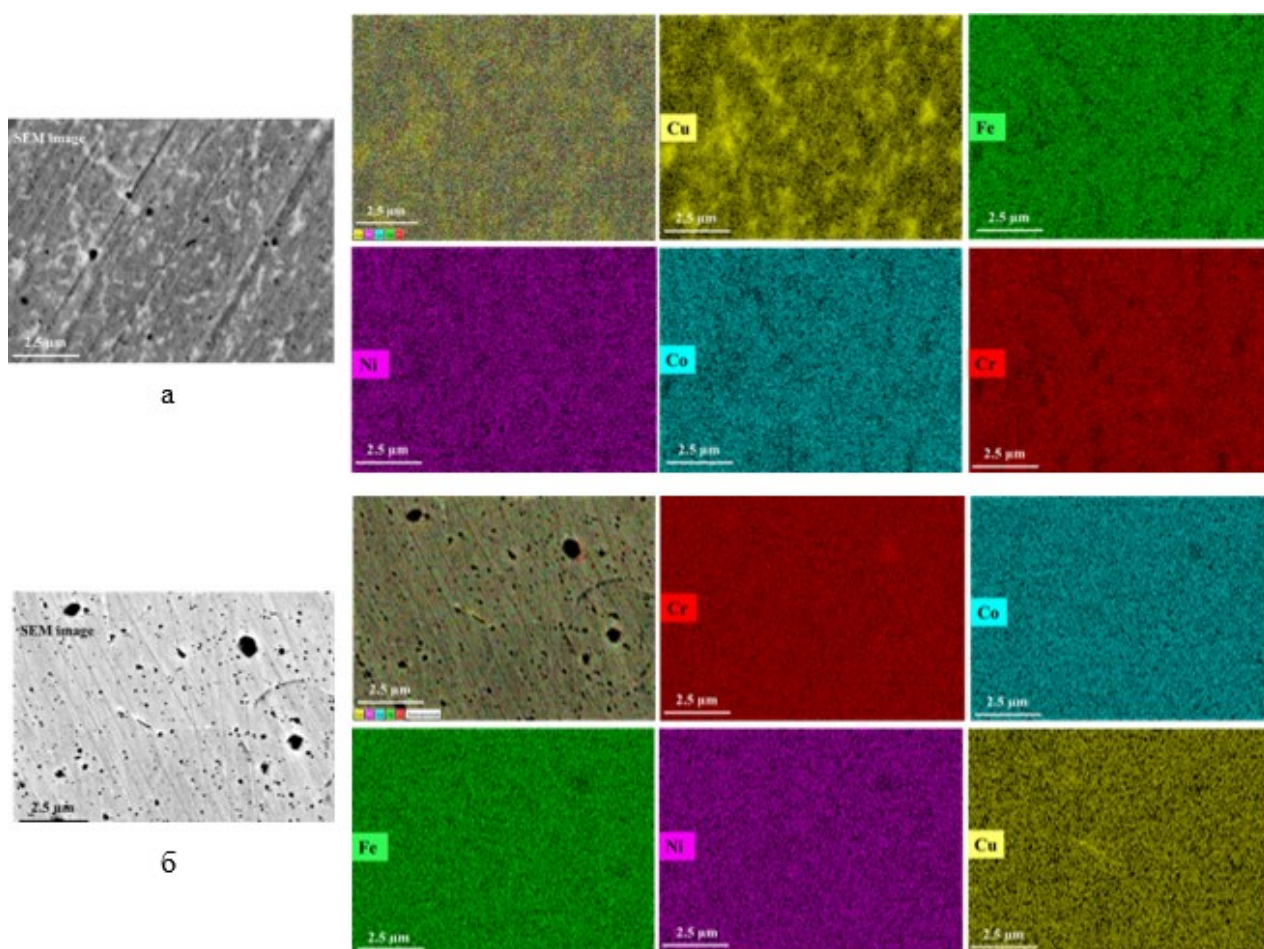


Рисунок 27 – СЭМ изображения поверхности шлифа и карты распределения элементов в образцах ВЭС CrFeCoNiCu после 120 мин ВЭМО и ИПС при 800 °C (а) и 1000 °C (б)

Таблица 11 – Элементный состав ВЭС CrFeCoNiCu после 120 мин ВЭМО и ИПС при 1000 °C

Состав	Условия синтеза и спекания	Состав по ЭДС (ат. %)				
		Cr	Fe	Co	Ni	Cu
CrFeCoNiCu	ВЭМО: 120 мин, 1388 об/мин, Аг ИПС: 1000 °C, 50 МПа, 10 мин	22,6 ±	23,7 ±	22,6 ±	22,1 ±	9 ±
		1,6	1,3	1,8	0,9	1,2

Химический состав фазы на основе меди ГЦК¹ и фазы с меньшим содержанием меди ГЦК² образца ВЭС CrFeCoNiCu после 120 минут ВЭМО и ИПС при 800 °С исследовали в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) с помощью энергодисперсионного анализа в 10 точках для каждой фазы. В таблице 12 приведены усредненные значения концентраций элементов в фазах ГЦК¹ и ГЦК².

Таблица 12 – Состав образца ВЭС CrFeCoNiCu после ВЭМО 120 мин и ИПС (800 °С)

Фаза	Состав (ат. %)				
	Cr	Fe	Co	Ni	Cu
ГЦК ¹	0	0.81 ± 0.05	3.14 ± 0.94	0.78 ± 0.04	95.26 ± 0.81
ГЦК ²	38.11 ± 0.69	23.11 ± 0.64	19.18 ± 0.94	8.01 ± 0.54	11.59 ± 1.68

Таким образом, исследования показали (рисунок 26), что спекание высокоэнтропийного порошка, полученного после 120 мин ВЭМО при температурах 800 и 900 °С, приводит к распаду твердого раствора на два твердых раствора с ГЦК¹ и ГЦК² структурами. Спекание при 1000 °С приводит к формированию однофазной структуры ГЦК² с обедненным содержанием меди в образце CrFeCoNiCu_{0,5} [93].

3.2 Формирование структуры ВЭС TiCrFeNiCu в процессе ВЭМО и ИПС

Формирование ВЭС TiCrFeNiCu из эквиатомной смеси 3d переходных элементов Ti, Cr, Fe, Ni, Cu изучали в процессе ВЭМО при скорости вращения барабанов 1388 об/мин в течение 30–240 минут.

Исходную смесь порошков Ti, Cr, Fe, Ni, Cu и порошок ВЭС TiCrFeNiCu, полученный после 180 минут ВЭМО, подвергали ИПС-уплотнению при 700 °С при давлении 50 МПа и времени выдержки 10 минут. Для исследования микроструктуры и фазового состава были получены образцы диаметром 15 мм.

3.2.1 Эволюция фаз в процессе ВЭМО смесей порошков Ti, Cr, Fe, Ni, Cu

ВЭМО смеси порошков Ti, Cr, Fe, Ni, Cu проводилась при скорости вращения планетарного диска 694 об/мин и скорость вращения барабанов 1388 об/мин в течение 4 часов.

Дифрактограммы исходной смеси порошков металлов Ti, Cr, Fe, Ni, Cu и ВЭС порошков, полученных при разных временах ВЭМО (30–240 минут), показаны на рисунке 28. После 30 минут ВЭМО в планетарной шаровой мельнице рефлексы исходных элементов исчезли, и начали проявляться рефлексы, соответствующие ОЦК твердому раствору. При более длительной активации до 150 минут интенсивность пика твердого раствора ОЦК остается неизменной. При времени ВЭМО от 150 до 180 минут наблюдается небольшое уширение пиков и увеличение фона вокруг пика (110) ОЦК фазы. Этот эффект, по-видимому, вызван трансформацией микрокристаллических исходных порошков в нанокристаллические твердые растворы вследствие частичного разупорядочения кристаллической структуры при интенсивной механической деформации и уменьшения размера зерен внутри отдельных частиц. При увеличении времени ВЭМО до 180–240 минут наблюдается частичное восстановление кристаллической структуры. Это можно объяснить повышением температуры мелющего барабана и измельчаемого порошка, несмотря на водяное охлаждение при длительном времени активации [136, 137]. Восстановление кристаллической структуры может говорить о том, что температура в барабане превышает температуру аморфизации для этого ВЭС. Это также объясняет тот факт, что содержание разупорядоченной кристаллической структуры сначала растет с увеличением времени измельчения, но уменьшается при более длительных временах. В соответствии с анализом по методу Шеррера размеры зерен кристаллитов внутри частиц микронного размера уменьшаются от 186 нм для исходного порошка до 6 нм после 180 мин ВЭМО [138].

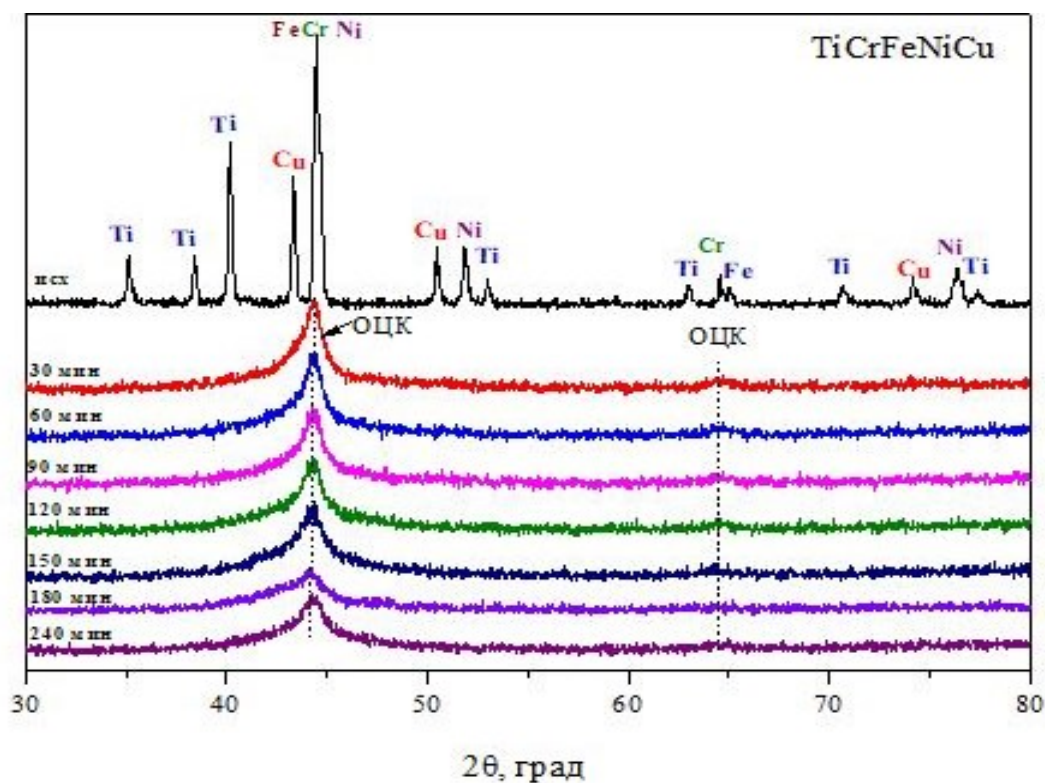


Рисунок 28 – Дифрактограммы исходной смеси порошков Ti, Cr, Fe, Ni, Cu и после 30–240 мин ВЭМО ВЭС TiCrFeNiCu

СЭМ-изображения (рисунок 29) показывают, что порошки ВЭС TiCrFeNiCu, полученные после ВЭМО в течение 180 мин, состоят из однородных частиц со средним размером 10–12 мкм.

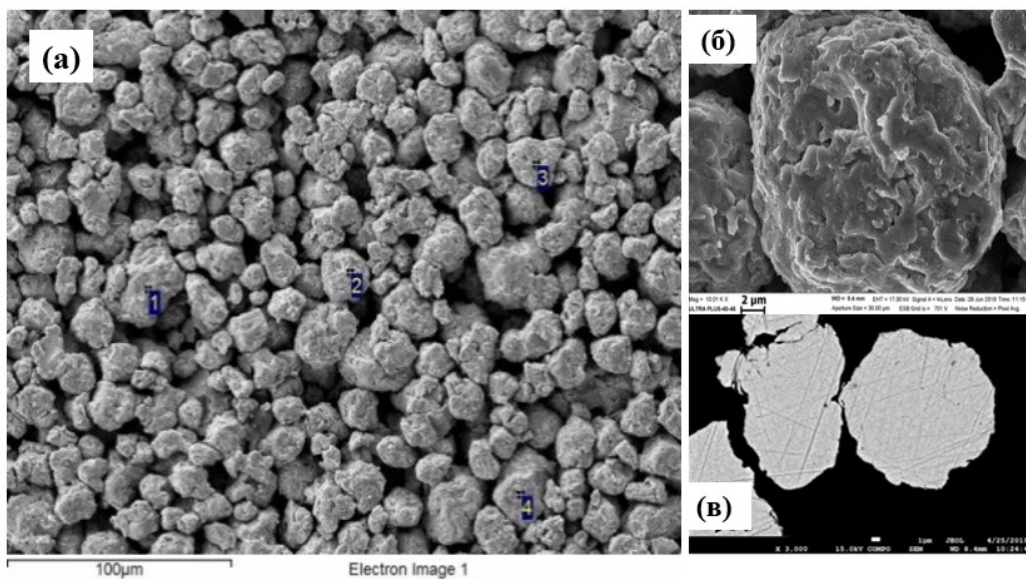


Рисунок 29 – СЭМ – изображения порошка (а), поверхности (б) и сечения частиц (в) ВЭС TiCrFeNiCu после 180 мин ВЭМО

По данным ЭДС, все элементы: Ti, Cr, Fe, Ni и Cu равномерно распределены по сечению частиц (рисунок 30).

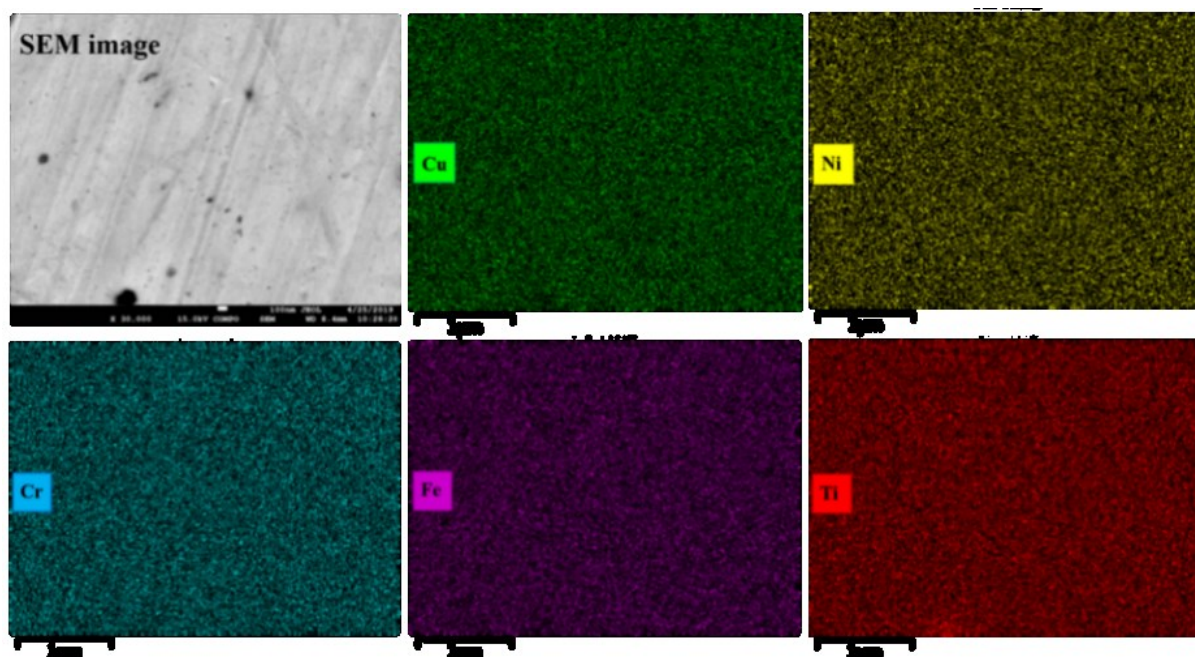


Рисунок 30 – Распределение элементов в частице TiCrFeNiCu после 180 мин ВЭМО

3.2.2 ИПС смесей TiCrFeNiCu

Исходную смесь порошков Ti, Cr, Fe, Ni и Cu и порошок ВЭС TiCrFeNiCu, полученный после 180 минут ВЭМО, подвергали ИПС-уплотнению при 700 °С со скоростью нагрева 100 °С/мин при давлении 50 МПа и времени выдержки 10 минут.

Консолидация исходной смеси TiCrFeNiCu при 700°С привела к появлению промежуточных фаз, таких как Ti₂Cu, Fe₂Ti и др. (рисунки 31, 32 а, б). Выявлено, что ИПС при 700 °С обработанной в течение 180 минут смеси TiCrFeNiCu приводит к разрушению ОЦК-структуры и формированию двухфазного нанозернистого материала, содержащего смесь ОЦК- и ГЦК-структур (рисунки 31, 32 в, г). Элементный состав был проанализирован на СЭМ методом ЭДС, а элементы показаны различным цветом. Результаты РФА (рисунок 31) хорошо согласуются с фазовым составом, определенным с

помощью СЭМ (рисунок 32). Увеличение на изображениях (а) и (б) в 1,5 раза больше по сравнению с (в) и (г) и наблюдается однородное распределение элементов после ВЭМО (в) и (г) [138].

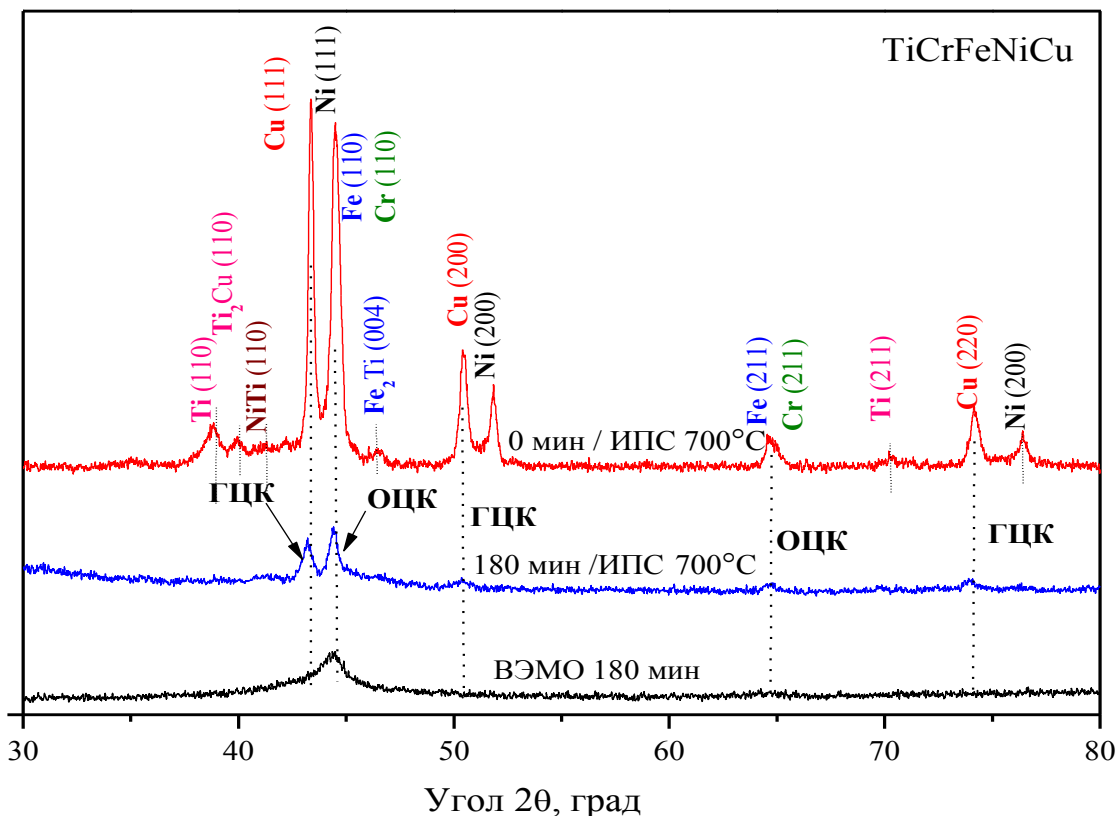


Рисунок 31 – Дифрактограммы исходной смеси порошков Cu, Cr, Fe, Ti, Ni после ВЭМО (180 минут) и образцов после ИПС при 700 °С

На рисунке 33 показано равномерное распределение всех элементов в образце ВЭС TiCrFeNiCu, полученного после 180 мин ВЭМО и ИПС при 700°C. Элементный анализ, произведенный с помощью ЭДС для образцов ВЭС TiCrFeNiCu, приведен в таблице 13. Он показывает, что за время ВЭМО от 30 до 180 минут увеличения содержания железа в материале из-за износа барабана и шаров не наблюдается и содержание всех элементов находится в эквиатомном соотношении. ВЭС TiCrFeNiCu, полученный при 180 минут ВЭМО, содержит нанокристаллический твердый раствор с ОЦК ($Im\bar{3}m$) структурой [138].

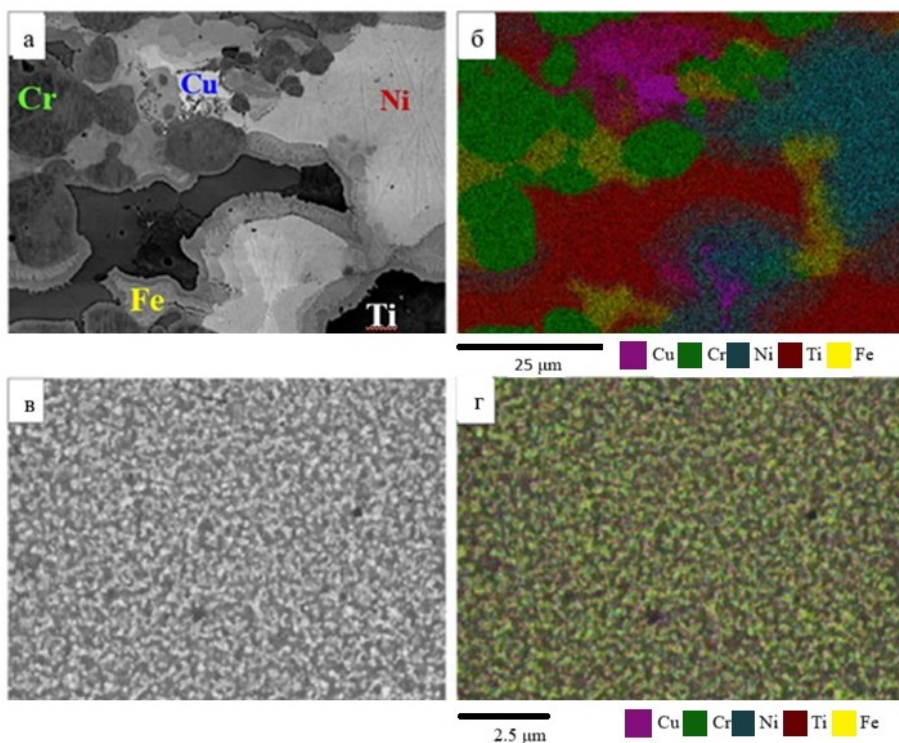


Рисунок 32 – СЭМ-изображения шлифов порошков, спеченных методом ИПС при 700°C: (а), (б) – из исходной смеси порошков Cu, Cr, Fe, Ti, Ni; (в), (г) – из ВЭС TiCrFeNiCu, полученного после 180 мин ВЭМО [138]

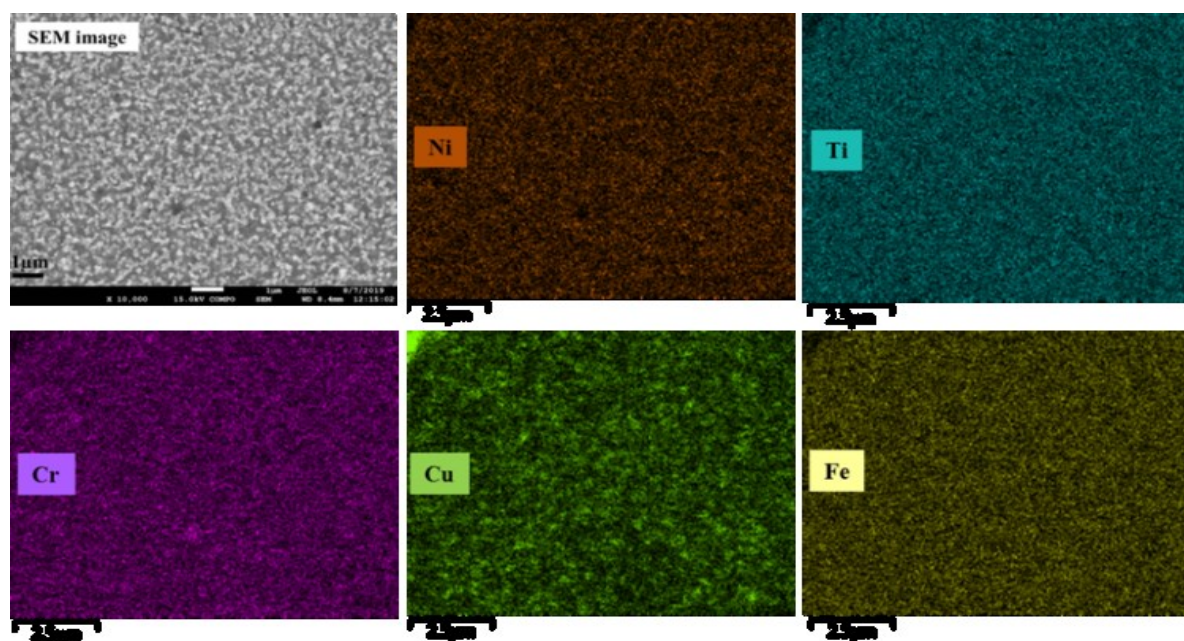


Рисунок 33 – Распределение элементов в образце ВЭС TiCrFeNiCu после ВЭМО 180 мин и ИПС при 700°C

Таблица 13 – Состав ВЭС TiCrFeNiCu после 30 и 180 минут ВЭМО и ИПС при 700 °С

Время ВЭМО	Состав (ат. %)				
	Ti	Cr	Fe	Ni	Cu
30 мин	19,7	20,1	20,7	19,9	19,6
180 мин	19,8	20,2	20,6	19,8	19,6

3.3 Физико-механические свойства материалов ВЭС CrFeCoNiCu и TiCrFeNiCu

Для исследования физико-механических свойств ВЭС CrFeCoNiCu и TiCrFeNiCu получали образцы диаметром 30 мм после 120 мин ВЭМО и спекания при 800 °С при давлении 50 МПа в течение выдержки 10 минут (рисунки 34 а, 35 а). Для испытаний на изгиб при трехточечном нагружении из дисков вырезали образцы в виде параллелепипедов (рисунки 34 б, в и 35 б).

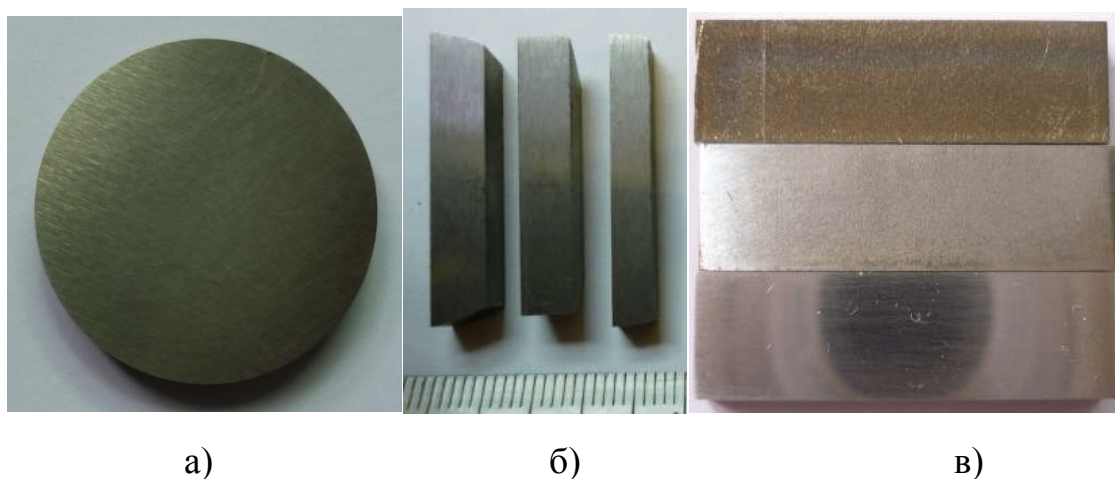


Рисунок 34 – Фотографии после ИПС порошка ВЭС CrFeCoNiCu при 800 °С (а) и вырезанных из него образцов для испытаний на прочность шлифованных и полированных прямоугольных параллелепипедов (б, в)

После спекания при 700 °С диски при шлифовке не разрушались (рисунок 35 а), но при их разрезке на образцы для испытаний они

растрескивались (рисунок 35 б). Диски диаметром 30 мм, спеченные из порошка ВЭС TiCrFeNiCu при 800 °С, трескались при предварительной шлифовке (рисунок 35 в).

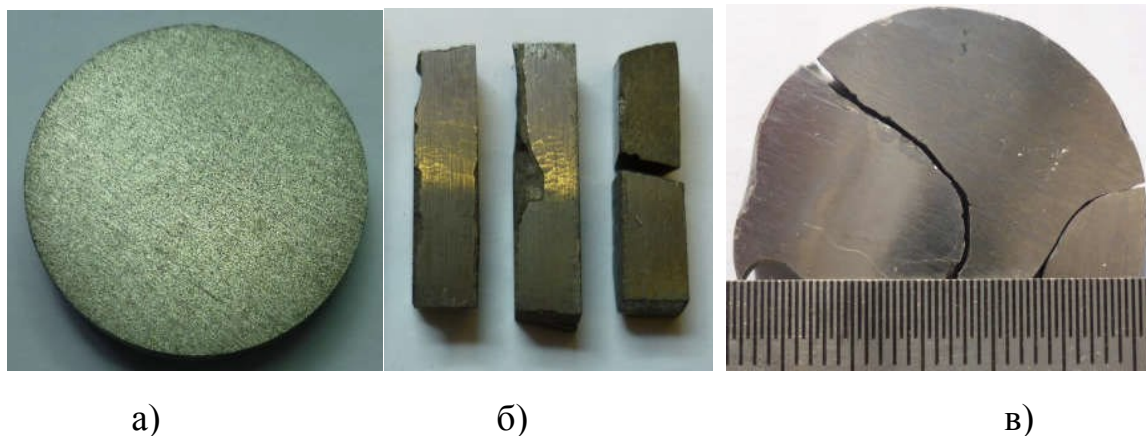


Рисунок 35 – Фотографии диска после ИПС ВЭС TiCrFeNiCu при 700 °С (а), образцов, вырезанных из него (б) и диска, спеченного при 800 °С (в)

3.3.1 Плотность образцов

Была определена геометрическая плотность цилиндрических образцов CrFeCoNiCu, спеченных при 800 °С и TiCrFeNiCu после их очистки и шлифовки до резки, представленных на рисунках 34 а и 35 а. Данные размеров, массы представлены в таблице 14.

Таблица 14 – Параметры образцов после ИПС и шлифовки

Образец	масса, г	диаметр, см	высота, см
CrFeCoNiCu (ИПС 800 °С)	21,6	2,99	0,566
TiCrFeNiCu (ИПС 700 °С)	21,6	2,99	0,566

Определена также гидростатическая плотность образцов CrFeCoNiCu, после ИПС при 800 °С, полученных после резки. В таблице 15 приведены значения этих плотностей.

Таблица 15 – Геометрическая и гидростатическая плотности образцов

Образец	$T_c, ^\circ\text{C}$	$\gamma_{\text{геом}}, \text{Г/см}^3$	$\gamma_{\text{гидр}}, \text{Г/см}^3$
CrFeCoNiCu	800	8,32	8,2
TiCrFeNiCu	700	5,43	-
TiCrFeNiCu	800	7,42	-

3.3.2 Исследование прочности спеченных образцов при трехточечном изгибе и при сжатии

Образцы, спеченные методом ИПС из порошка ВЭС CrFeCoNiCu после 120 мин ВЭМО плотностью $8,2 \text{ г/см}^3$, исследовали на прочность при трехточечном изгибе на универсальной испытательной машине Instron-1195 при скорости нагружения 2 мм/мин . Для чего вырезали образцы прямоугольного сечения ($5 \times 5 \text{ мм}$) длиной 20 мм (рисунок 34 б). Среднее значение прочности на изгиб составило $1362 \pm 62 \text{ МПа}$ [139].

На рисунке 36 представлены изображения микроструктуры поверхности излома образца плотностью $8,2 \text{ г/см}^3$. На поверхности излома (рисунок 36 б) показано сочетание пластического разрушения (область с повышенным содержанием меди - 1) с межкристаллитным (область с низким содержанием меди).

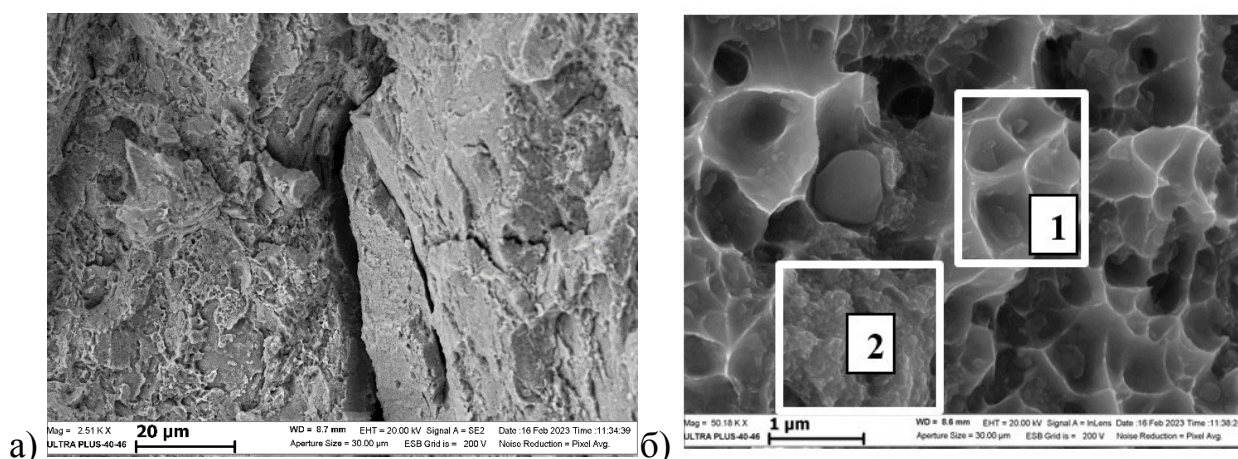
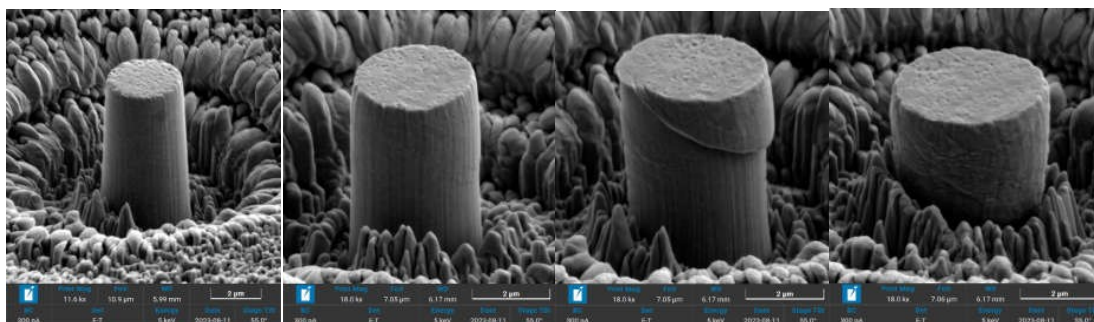


Рисунок 36 – СЭМ фотографии излома образца CrFeCoNiCu (120 мин ВЭМО и ИПС $800 ^\circ\text{C}$) после испытаний прочности на изгиб при разном увеличении

Исследование прочности образцов при сжатии исследовали на микрообразцах, вырезанных ионным травлением. На рисунке 37 показан исходный вид образца и при различных степенях сжатия образца CrFeCoNiCu. Ползучесть, измеренная под нагрузкой 10 мН в течение 60 с, находилась в диапазоне $(12,1-16,52) \pm 1,67$ нм [139].



а) б) в) г)

Рисунок 37 – Исходный вид образца ВЭС CrFeCoNiCu (120 мин ВЭМО и ИПС при 800 °С) (а) и при различных степенях сжатия: б – 5%; в – 15; г – 25

На рисунке 38 показаны диаграммы нагружения образца CrFeCoNiCu. Испытания на сжатие микростолбиков при комнатной температуре показали хорошую прочность и пластичность материала. Предел текучести для всех образцов превышал 2000 МПа.

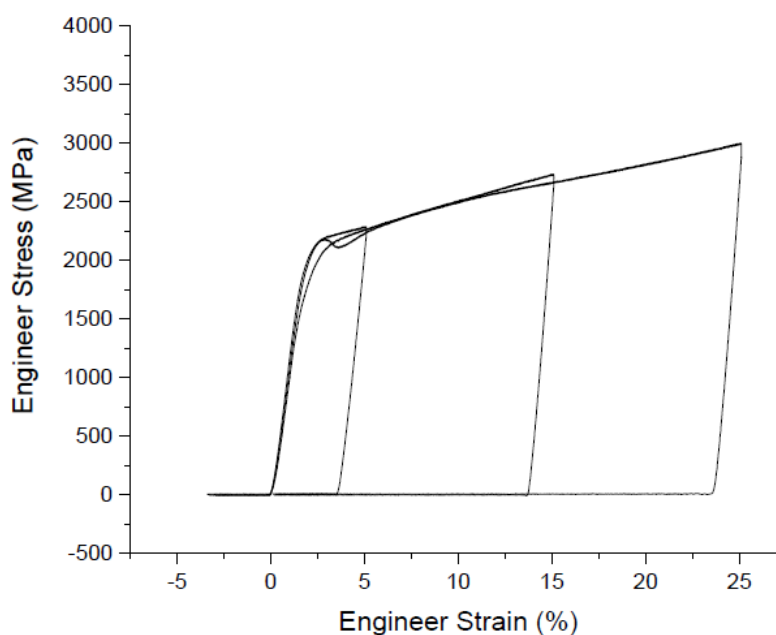
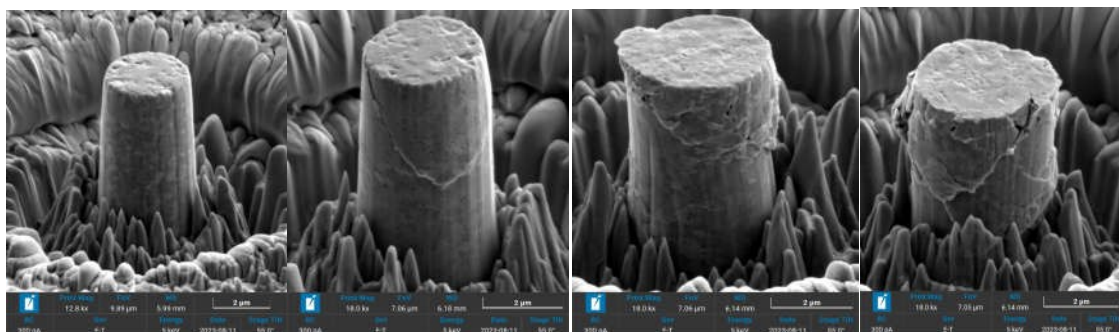


Рисунок 38 – Диаграммы нагружения образцов CrFeCoNiCu

На рисунках 39 (а – г) показаны фотографии исходного вида образца TiCrFeNiCu и после различных степеней сжатия, и соответствующие диаграммы нагружения (рисунок 40). Предел текучести превышал 3200 МПа. Ползучесть при 10 мН в течение 60 с составила $7,40 \pm 0,51$ нм.



а) б) в) г)

Рисунок 39 – Исходный вид образца TiCrFeNiCu (а) и при различных степенях сжатия: б – 5%; в – 15; г – 25

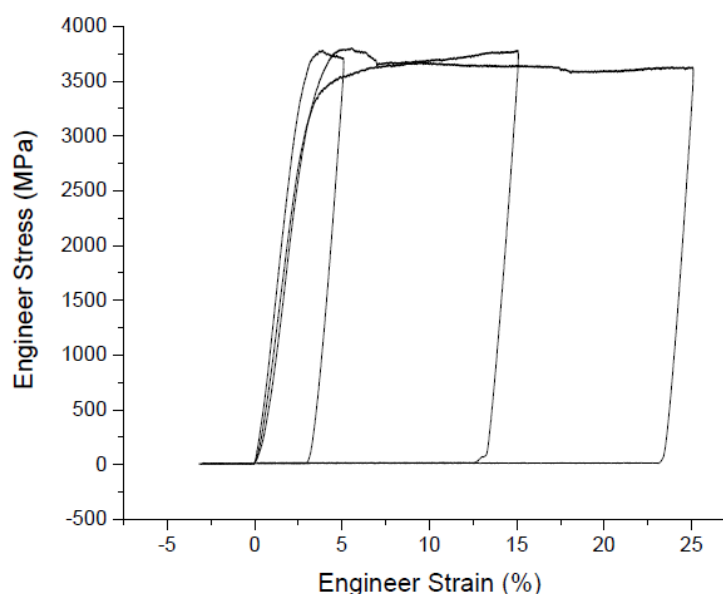


Рисунок 40 – Диаграммы нагружения образцов TiCrFeNiCu

3.3.3 Микротвердость и нанотвердость образцов

Микротвердость образцов исследовали на приборе ПМТЗ, средние значения микротвердости при нагрузке 50 г приведены в таблице 16.

Таблица 16 – Результаты измерения микротвердости на образцах с различной плотностью

Образец	Микротвердость, ГПа
CrFeCoNiCu	4,86 ± 0,63
TiCrFeNiCu	7,37 ± 0,63
TiCrFeNiCu	7,82 ± 0,63

Часть образцов, синтезированных методом ИПС при 800 °С, отжигали в вакууме в течение 2 часов при температуре 980 °С и измеряли их микротвердость. Среднее значение микротвердости образцов после отжига уменьшалось от 4,86 до 3,1 ГПа (таблица 17).

Таблица 17 – Результаты измерения микротвердости на спеченных при 800 °С и отожженных образцах

Образец	Микротвердость, ГПа
CrFeCoNiCu (120 мин ВЭМО + ИПС 800 °С)	4,8
CrFeCoNiCu (ВЭМО 120 мин + ИПС 800 °С + 2 ч отжиг при 980 °С)	3,06

Твердость по Виккерсу материалов TiCrFeNiCu после ВЭМО в течение 180 мин и ИПС при 700 °С была заметно выше (7,7 ГПа), чем у спеченных образцов без ВЭМО (2,1 ГПа).

Также измеряли нанотвердость внутри зерна и в межзеренных слоях на цифровом микротвердомере Durascan – 70 по методу Виккерса при нагрузке 100 г. Значения твердости для образца CoCrFeNiCu, спеченного ИПС при 800°С после 120 мин ВЭМО, в межзеренной области составило 6,25 ± 0,29 ГПа, во внутривзеренной области – 6,29 ± 0,17 ГПа; для TiCrFeNiCu – твердость составила 9,47 ГПа ± 0,69ГПа.

3.3.4 Удельное электросопротивление образцов CrFeCoNiCu

Значения электросопротивления при 30 °С образцов CrFeCoNiCu, полученных из порошков после 120 мин ВЭМО и ИПС при 800 °С, приведены в таблице 18, среднее значение электросопротивления составило $6,87 \cdot 10^{-7}$ Ом·м, что близко к значению электросопротивления нержавеющей стали $6,9 \cdot 10^{-7}$ Ом·м [140].

Таблица 18 – Удельное электросопротивление образцов CrFeCoNiCu

CrFeCoNiCu (25мм×6мм×3мм)	1	2	3
γ , г/см ³	7,87	7,92	7,88
ρ , Ом·м	$6,66 \cdot 10^{-7}$	$6,99 \cdot 10^{-7}$	$6,96 \cdot 10^{-7}$

3.3.5 Магнитные свойства образцов

Исследования магнитных свойств образцов, спеченных при 800 °С, показали, что сплав TiCrFeNiCu является парамагнетиком с небольшим ферромагнитным вкладом при низких полях, а CoCrFeNiCu демонстрирует слабый ферромагнетизм его коэрцитивная сила составляет 5,5 кА/м. Соответствующие кривые намагничивания приведены на рисунке 41.

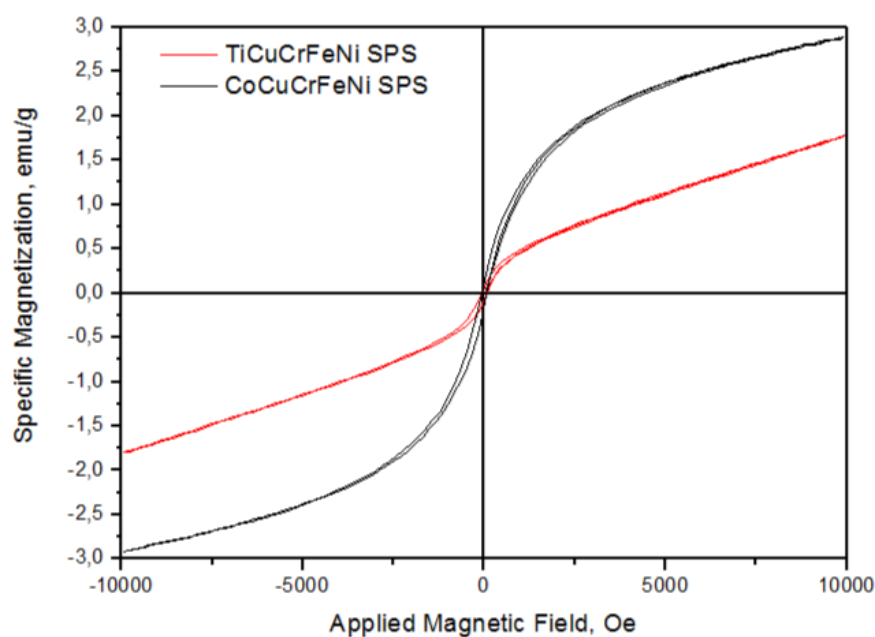


Рисунок 41 – Кривые намагничивания ВЭС TiCrFeNiCu и CoCrFeNiCu

3.4 Выводы по главе

1. Показано, что в сплаве CrFeCoNiCu формируется однофазный твердый раствор замещения с ГЦК структурой после 120 минут ВЭМО.

2. Исследования термической стабильности сплава CrFeCoNiCu ВЭМО при 120 мин показали, что при 600 °С происходит распад ГЦК структуры на ОЦК и ГЦК, при 800 °С ГЦК структура распадается на ГЦК¹ и ГЦК², при 1000 °С – остается структура ГЦК².

3. Продемонстрировано, что консолидация сплава CrFeCoNiCu методом ИПС при 1000 °С приводит к образованию однофазного сплава CrFeCoNiCu, обедненного медью с ГЦК² – структурой, а при спекании при 800 °С – двух фаз с ГЦК структурой (ГЦК¹: $a = 3,611 \pm 0,001 \text{ \AA}$; ГЦК²: $a = 3,580 \pm 0,001 \text{ \AA}$).

4. Использование кратковременной ВЭМО (120 минут) с последующей консолидацией ИПС (800 °С) позволяет получить образцы плотностью 8,2 г/см³, микротвердостью 4,8 ГПа, высокой прочностью на изгиб 1362 МПа и удельным электросопротивлением $6,87 \cdot 10^{-7} \text{ Ом} \cdot \text{м}$.

5. Обнаружено, что сплав TiCrFeNiCu образует однофазный твердый раствор замещения с ОЦК структурой после 30 минут ВЭМО. Консолидация порошковой смеси TiCrFeNiCu с ОЦК структурой методом ИПС до 700 °С приводит к частичному распаду ОЦК структуры на ГЦК и ОЦК. При повышении температуры спекания до 800 °С образец остается хрупким и разрушается при шлифовке и полировке.

6. Микротвердость материала TiCrFeNiCu, полученного из наноструктурированных порошков, в несколько раз выше (7,7 ГПа) аналогичных материалов, спеченных из смеси исходных порошков (2,1 ГПа).

7. Исследования магнитных свойств образцов, спеченных при 800 °С, показали, что сплав TiCrFeNiCu является парамагнетиком, а CoCrFeNiCu демонстрирует слабый ферромагнетизм (коэрцитивная сила составляет 5,5 кА/м).

ГЛАВА 4. ДИНАМИКА ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ВЭС VNbMoTaW, TiVNbMoTa и TiVNbTaW В ПРОЦЕССЕ МЕХАНИЧЕСКОГО СПЛАВЛЕНИЯ И СПЕКАНИЯ

Четвертая глава посвящена получению методом ВЭМО порошков ВЭС трех эквиатомных смесей на основе тугоплавких элементов: V,Nb,Mo,Ta,W; Ti,V,Nb,Mo,Ta и Ti,V,Nb,Ta,W, их спеканию и исследованию твердости полученных сплавов.

4.1 Формирование структуры ВЭС VNbMoTaW, TiVNbMoTa и TiVNbTaW методом ВЭМО

Формирование структуры ВЭС VNbMoTaW, TiVNbMoTa и TiVNbTaW из эквиатомных смесей тугоплавких элементов изучали в процессе механического сплавления при скорости вращения планетарного диска и барабанов 900 и 1800 об/мин соответственно. Время ВЭМО варьировалось от 30 до 180 минут.

4.1.1 Эволюция фаз в процессе ВЭМО смесей порошков V, Nb, Mo, Ta, W

На рисунке 42 приведена дифрактограмма исходной смеси порошков, на которой присутствуют отдельные пики элементов Nb, Mo, Ta, W и представлена серия дифрактограмм, показывающая динамику формирования однофазной структуры ВЭС VNbMoTaW в процессе проведения ВЭМО при скорости вращения барабанов 1800 об/мин и временах от 30 до 180 минут. На начальной стадии обработки с 30 и до 120 минут на дифрактограммах присутствуют два твердых раствора: один на основе вольфрама, а другой на основе тантала. На дифрактограммах показано, что полное формирование однофазной ОЦК структуры ВЭС VNbMoTaW происходит после 150 минут механической обработки. При более продолжительной ВЭМО до 180 минут происходит сохранение однофазной ОЦК структуры ВЭС VNbMoTaW.

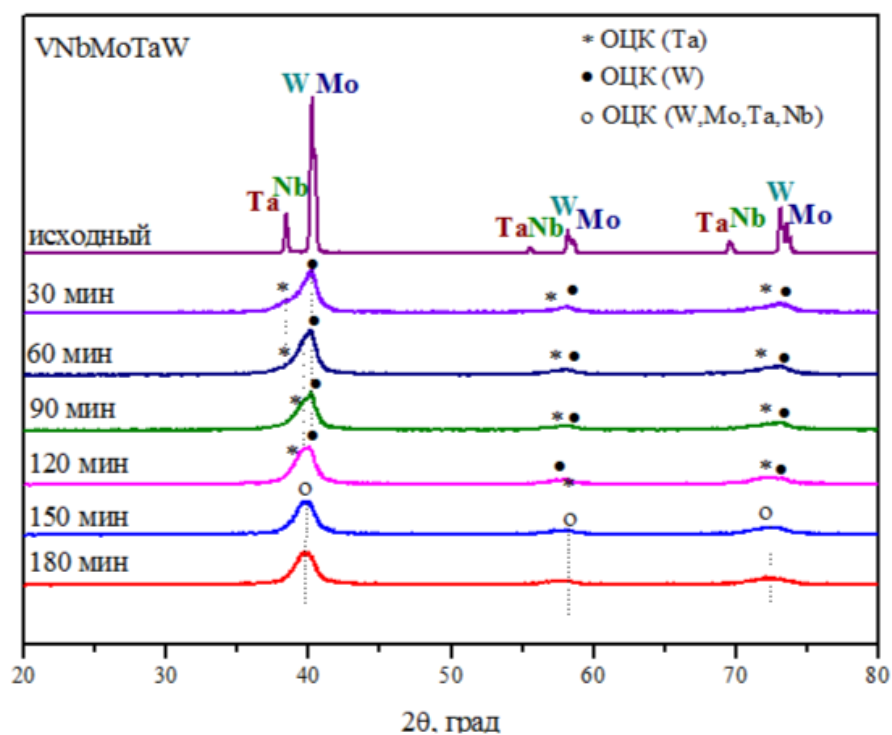


Рисунок 42 – Дифрактограммы исходной смеси порошков V, Nb, Mo, Ta, W и после 30–180 мин ВЭМО

Полученные порошки исследовали на СЭМ, на рисунке 43 приведены изображения микроструктур смеси порошков V, Nb, Mo, Ta, W после 30 и 90 минут ВЭМО. Светлые включения соответствуют фазам на основе вольфрама и молибдена, а темную основу составляет многокомпонентная фаза на основе тантала с меньшим содержанием вольфрама, молибдена и ванадия.

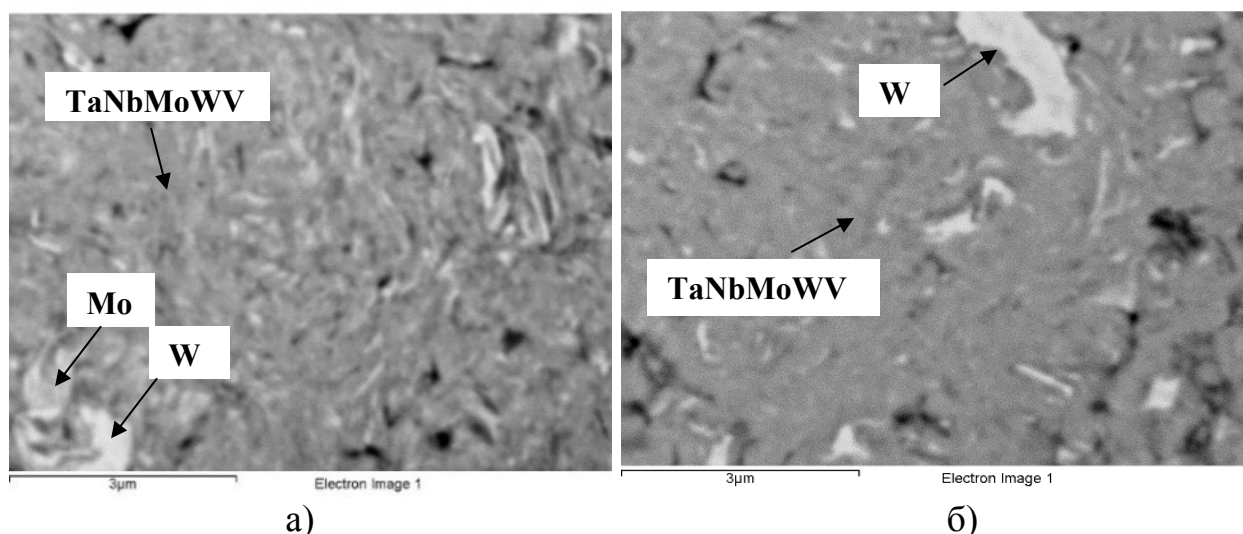


Рисунок 43 – Микроструктуры смеси после ВЭМО:(а) 30, (б) 90 минут

На картах распределения элементов (рисунок 44 а) видно, что светлые области соответствуют фазам на основе W и Mo, а темная основа состоит из ВЭС на основе VNbMoTaW. С помощью ЭДС анализа обнаружено, что наиболее гомогенное распределение всех элементов наблюдается после 180 минут ВЭМО (рисунок 44 б).

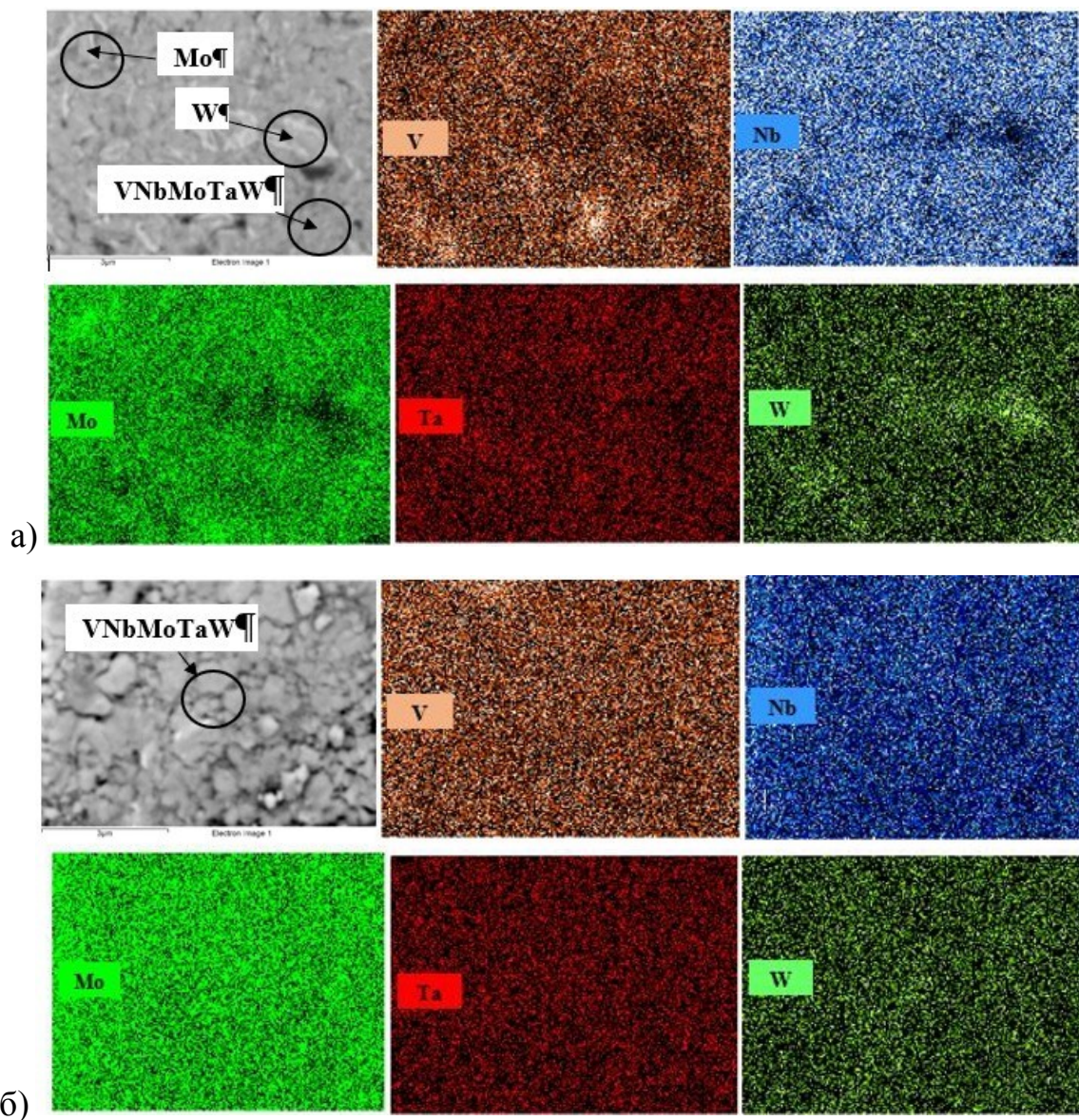


Рисунок 44 – Микроструктуры порошковой смеси на основе VNbMoTaW и карты распределения элементов после 150 (а) и 180 (б) минут ВЭМО

Таким образом показано, что формирование структуры ВЭС VNbMoTaW и полная гомогенизация порошковой смеси из смеси отдельных элементов V, Nb, Mo, Ta, W происходит после 180 минут ВЭМО.

4.1.2 Эволюция фаз в процессе ВЭМО смесей порошков Ti, V, Nb, Mo, Ta

На рисунке 45 показано формирование структуры ВЭС TiVNbMoTa из исходной смеси элементов Ti, V, Nb, Mo, Ta при различных временах ВЭМО от 30 до 180 минут. После 30 минут ВЭМО порошок имеет двухфазную ОЦК структуру на основе двух твердых растворов: один на основе Ta, другой на основе Mo. После 60 минут ВЭМО на дифрактограмме наблюдается формирование однофазного твердого раствора с ОЦК структурой на основе Mo, Ta, Nb, Ti и V, который сохраняется до 180 минут ВЭМО.

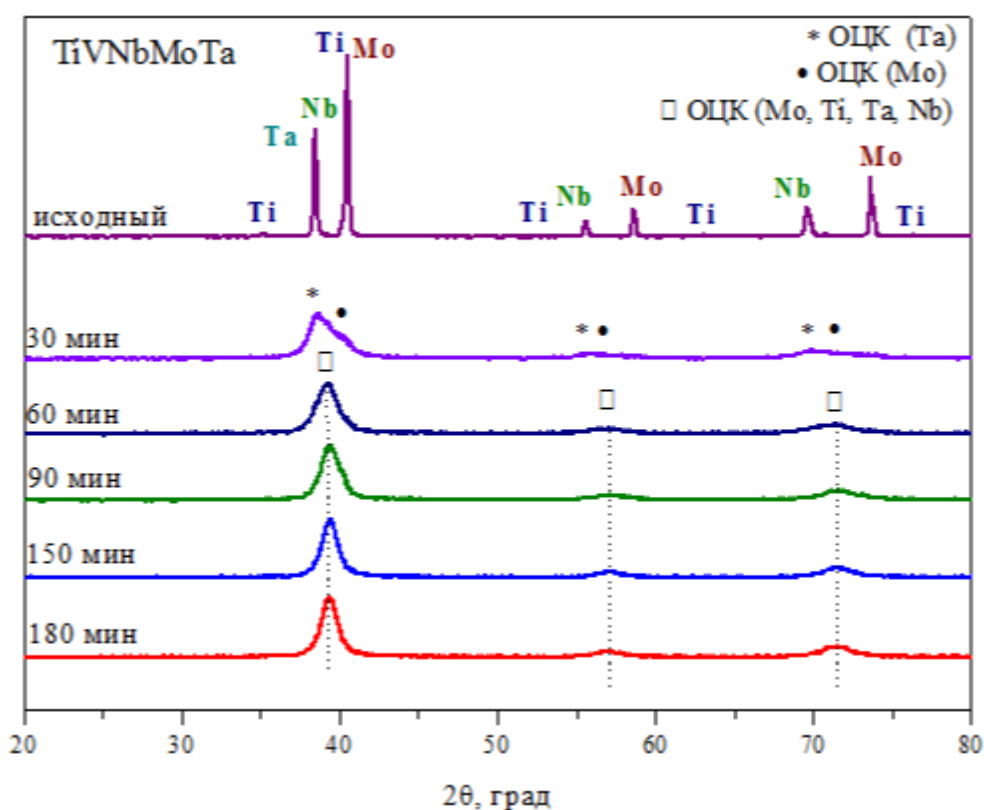
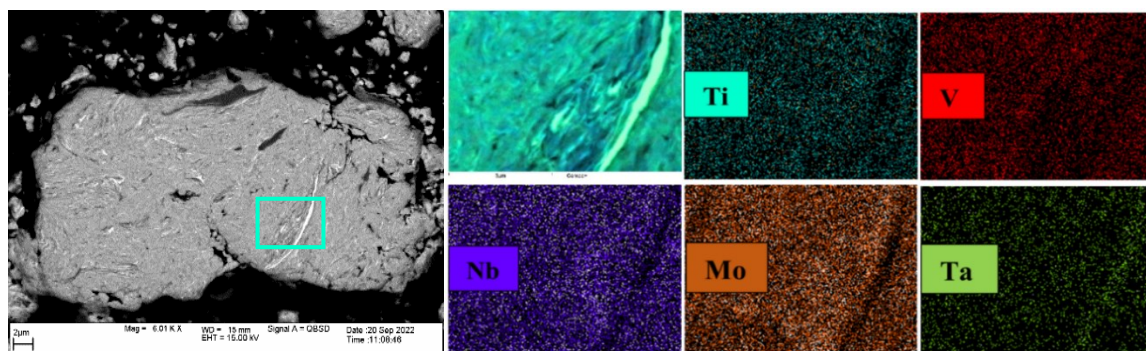
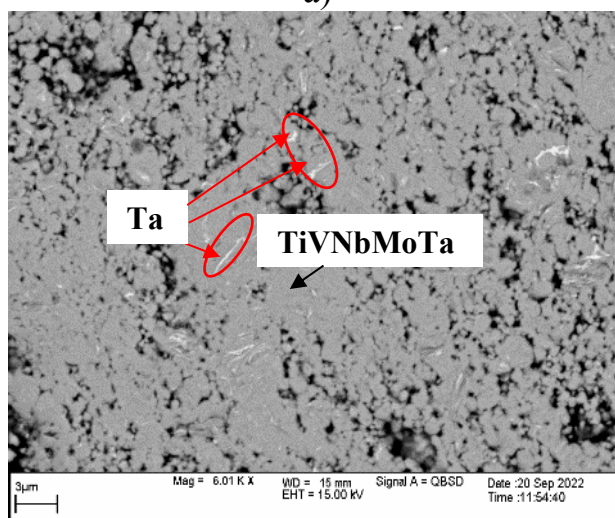


Рисунок 45 – Дифрактограммы исходной смеси порошков Ti, V, Nb, Mo, Ta и после 30–180 мин ВЭМО

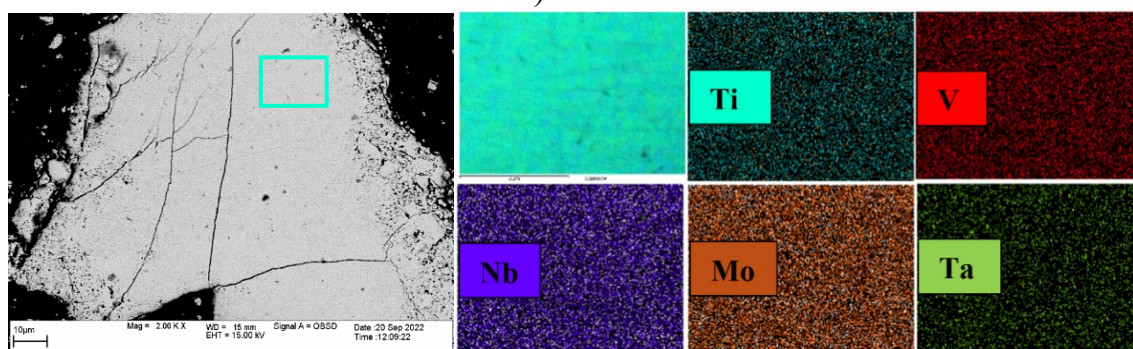
Однако, по данным СЭМ и ЭДС, на изображениях, представленных на рисунке 46 (а, б), встречаются включения на основе тантала до 150 мин ВЭМО. Структура становится наиболее однородной после увеличения времени ВЭМО до 180 минут (рисунок 46 в), что подтверждается с помощью ЭДС.



а)



б)



в)

Рисунок 46 – Микроструктуры частиц порошка $TiVNbMoTa$ после ВЭМО: (а) – 30, (б) – 90, (в) – 180 минут

4.1.3 Эволюция фаз в процессе ВЭМО смесей порошков Ti, V, Nb, Ta, W

На рисунке 47 приведена эволюция фазового состава исходной смеси порошков Ti, V, Nb, Ta, W в процессе ВЭМО. Этапы формирования однофазной структуры ВЭС $TiVNbTaW$ в процессе ВЭМО происходят по аналогии с $TiVNbMoTa$ и определяются образованием двух ОЦК твердых растворов на основе Ta и W после 30 минут ВЭМО. При увеличении времени

ВЭМО до 60 минут наблюдается формирование однофазной структуры на основе твердого раствора, состоящего из Ta, Nb, W и Ti. При увеличении продолжительности ВЭМО до 180 минут существенных изменений не происходит, и структура сохраняется.

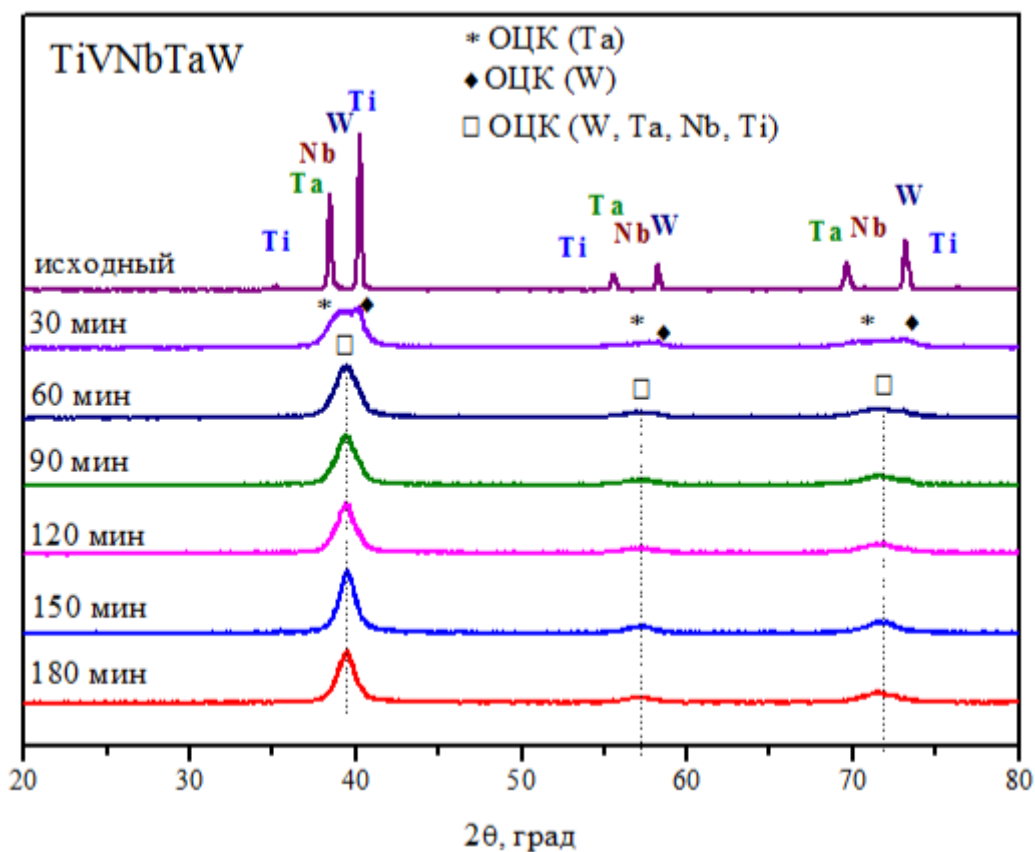
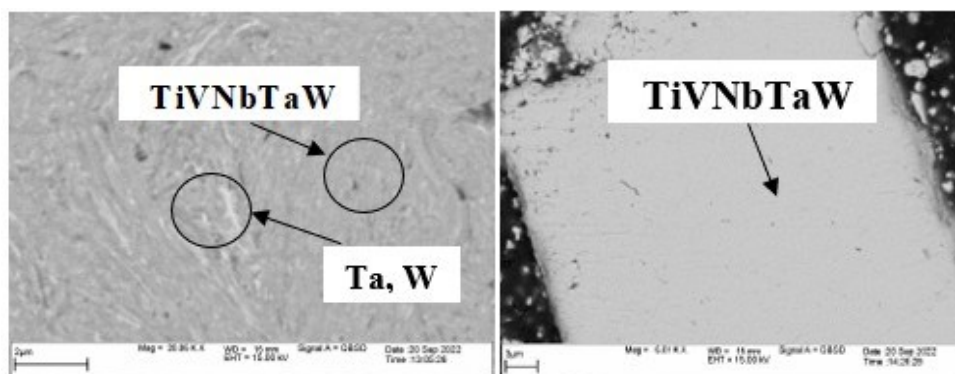


Рисунок 47 – Дифрактограммы исходной смеси порошков Ti, V, Nb, Ta, W и после 30–180 мин ВЭМО

На изображении, представленном на рисунке 48 (а), приведена микроструктура шлифа частицы TiVNbTaW после 60 минут ВЭМО, на которой показаны слоистые включения двух фаз одна на основе Ta и W, матричная более темная основа сплава состоит из смеси исходных элементов с повышенным содержанием титана и ниобия. После увеличения времени ВЭМО до 180 минут (б) структура становится наиболее гомогенной и ВЭС TiVNbTaW представляет собой твердый раствор с ОЦК структурой на основе TiVNbTaW.



а)

б)

Рисунок 48 – Микроструктуры частиц порошка TiVNbTaW после ВЭМО: (а) – 60, (б) – 180 минут

4.2 Консолидация ВЭС VNbMoTaW, TiVNbMoTa и TiVNbTaW в процессе ИПС и традиционного спекания, твердость спеченных материалов

Консолидацию исходных порошков и ВЭС после механического сплавления проводили методом ИПС при 1300 °С, давлении 50 МПа, времени выдержки 10 минут в вакууме и методом спекания в вакууме без нагрузки. Спекание проводили при 1300 °С в аргоне в течение 40 с в лабораторной установке (глава 2, рисунок 11), для этого прессовали образцы диаметром 3 мм, высотой 1,5–2,5 мм.

4.2.1 ИПС ВЭС VNbMoTaW

ИПС смеси исходных элементов V, Nb, Mo, Ta, W приводит к формированию двух твердых растворов с ОЦК структурой на основе W и Ta, в то время как при ИПС и вакуумном спекании механически обработанных порошков ВЭС VNbMoTaW в течение 120 и 180 минут образуется однофазный твердый раствор с ОЦК структурой на основе VNbMoTaW. На рисунке 49 представлена серия дифрактограмм, после спекания из которых видно, что в обоих случаях, при спекании и ИПС материал остается однофазным.

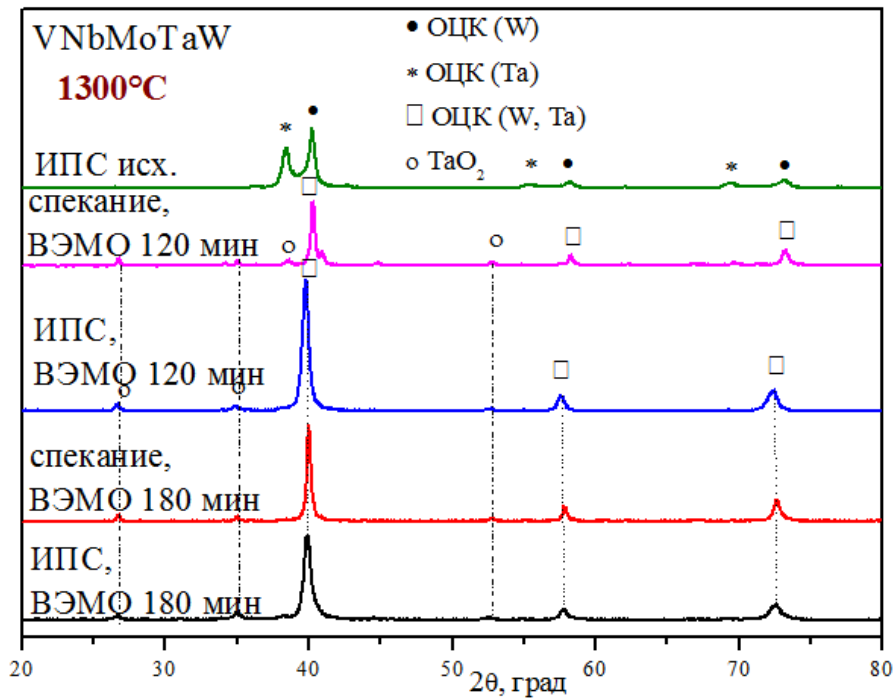


Рисунок 49 – Дифрактограммы после ИПС исходной смеси порошков V, Nb, Mo, Ta, W и после ИПС и обычного спекания ВЭС VNbMoTaW после ВЭМО (120, 180 минут)

Методом СЭМ обнаружено, что после спекания смеси порошка VNbMoTaW после 120 минут ВЭМО на микроструктуре присутствуют светлые включения вольфрама (рисунок 50 а), в то время как при спекании смеси порошка VNbMoTaW после 180 минут ВЭМО включения вольфрама отсутствуют (рисунок 50 б).

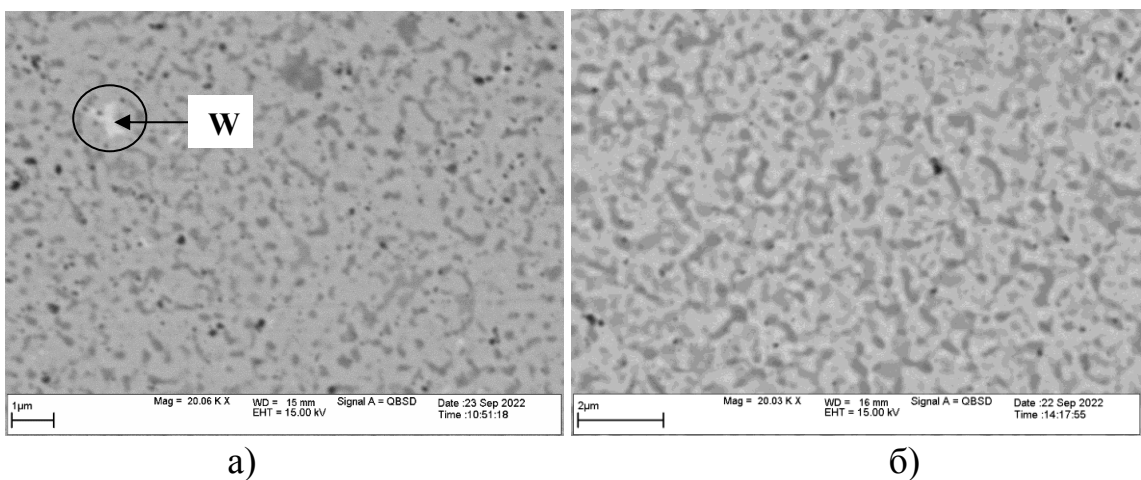


Рисунок 50 – Микроструктура образцов VNbMoTaW после спекания порошков, подвергнутых ВЭМО течение 120 минут (а), 180 минут (б)

После спекания порошка, подвергнутого ВЭМО в течение 120 и 180 минут, на СЭМ видны две основные фазы. Более светлая матричная фаза (рисунок 50 б) состоит из ВЭС $V_{12}Nb_{19}Mo_{26}Ta_{12}W_{22}$ с присутствием небольшого количества железа 9 ат.%, которое образовалось в результате намола. Более темная фаза отличается повышенным содержанием Nb, Ta. Точное количественное измерение локальных концентраций элементов затруднительно вследствие малого размера фаз.

Значение микротвердости образцов, спеченных из смеси, подвергнутой ВЭМО в течение 180 мин, составило 10,6 ГПа, что меньше, чем в работе [141] – 11,4 ГПа.

4.2.2 ИПС ВЭС TiVNbMoTa

При ИПС и вакуумном спекании ВЭС TiVNbMoTa после 150 и 180 минут на дифрактограммах (рисунок 51) нет существенных отличий, и в обоих случаях образуется ВЭС TiVNbMoTa с ОЦК структурой.

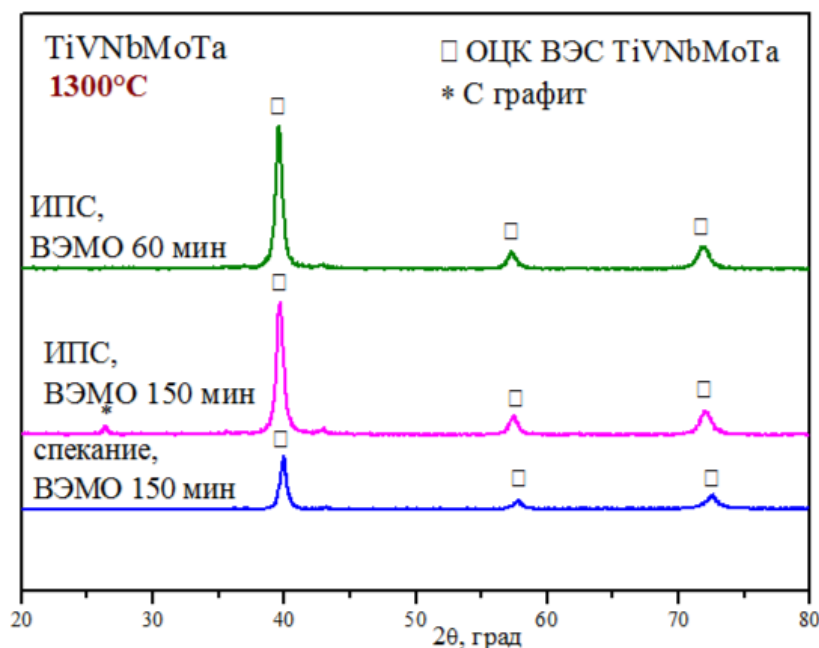


Рисунок 51 – Дифрактограммы после ИПС и обычного спекания ВЭС TiVNbMoTa после 60, 150, 180 минут ВЭМО

При спекании (40 с) образцы $TiVNbMoTa$ после 180 минут ВЭМО уменьшались в объеме в 1,5–2 раза (рисунок 52), а образцы из обычной смеси порошков (без ВЭМО) не спекались.

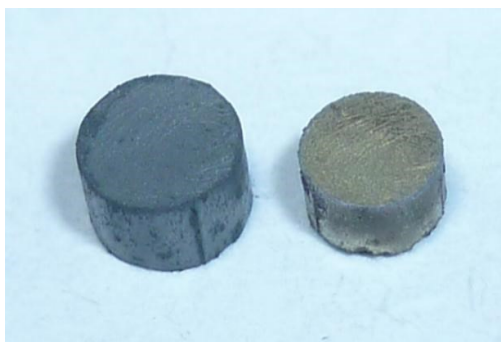


Рисунок 52 – Образцы до и после спекания $TiVNbMoTa$ (после 180 мин ВЭМО) при 1300 °С

Методом СЭМ обнаружено, что после спекания смеси порошка $TiVNbMoTa$ после 150 минут ВЭМО светлая матричная состоит из трех фаз: $Ti_7V_{16}Nb_{20}Mo_{17}Ta_{40}$, $Ti_{12}V_{18}Nb_{22}Mo_{26}Ta_{22}$, $Ti_{17}V_{19}Nb_{19}Mo_{23}Ta_{22}$ (рисунок 53 а-1). Темные включения соответствуют $Ti_6V_{24}Nb_{15}Ta_{55}$ (рисунок 53 а - 2).

Образцы спеченные из порошков ВЭС $TiVNbMoTa$ после 180 мин ВЭМО представлены на рисунке 53 б. Светлая матричная фаза состоит из ВЭС $Ti_7V_{20}Nb_{25}Mo_{22}Ta_{22}$ с присутствием небольшого количества железа 5 ат.%. Темная фаза состоит из ВЭС повышенным содержанием титана $Ti_{41}V_{16}Nb_{14}Mo_{11}Ta_{14}$, также с присутствием железа 4 ат.% (рисунок 53 б-2).

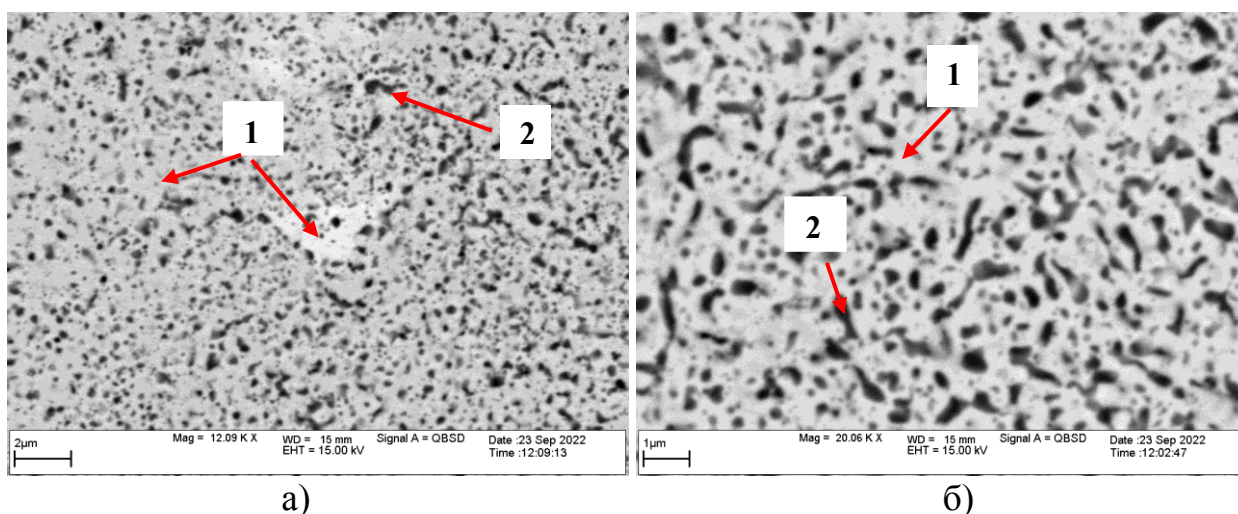


Рисунок 53 –Микроструктура образцов $TiVNbMoTa$ после спекания порошков, подвергнутых ВЭМО течение 150 (а) и 180 (б) минут

Микротвердость спечённых образцов ВЭС TiVNbMoTa после ВЭМО (150 и 180 минут) при нагрузке 100 г составила 7,73 и 6,04 ГПа соответственно.

4.2.3 ИПС ВЭС TiVNbTaW

На рисунке 54 представлена серия дифрактограмм после спекания порошков TiVNbTaW, подверженных ВЭМО в течение 60, 120 и 180 минут. Показано, что после ИПС и традиционного спекания формируется однофазный твердый раствор с ОЦК структурой.

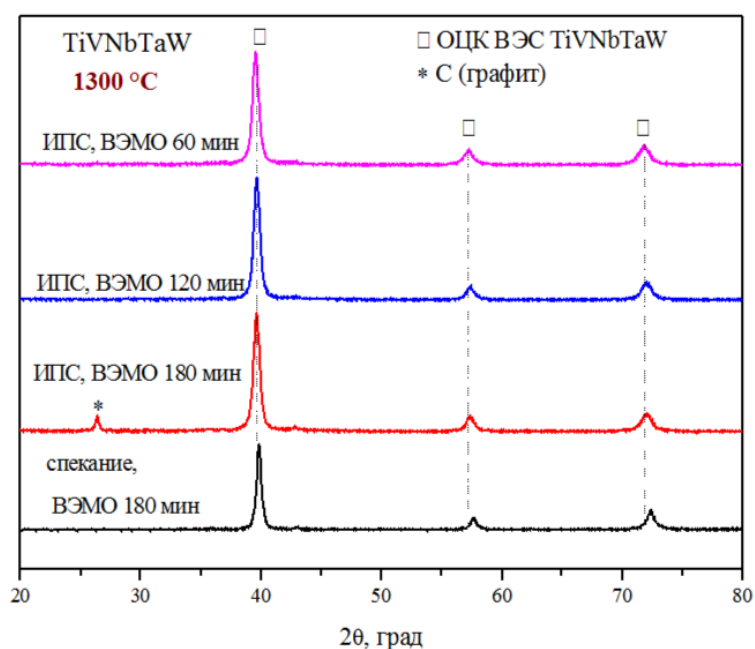
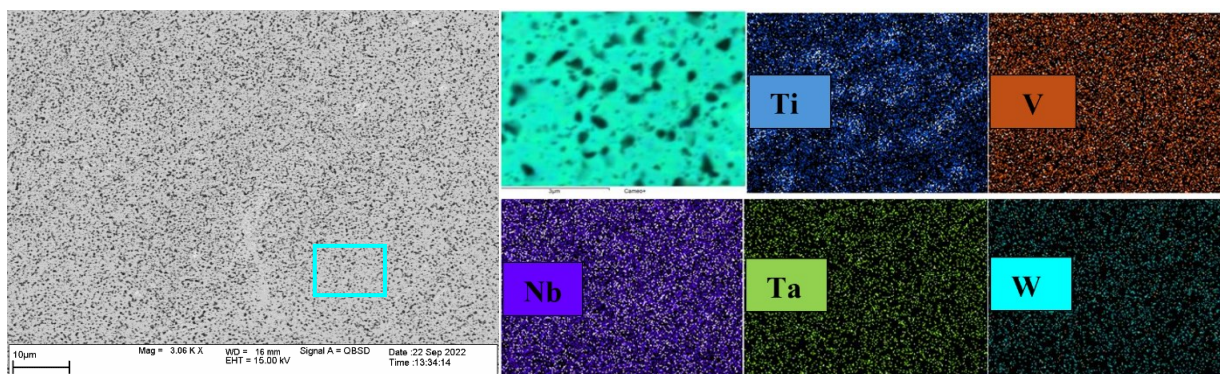


Рисунок 54 – Дифрактограммы после ИПС и обычного спекания ВЭС TiVNbTaW после 60, 120 и 180 минут ВЭМО

На рисунке 55 а, б приведены изображения шлифа после спекания ВЭС TaTiVNbW механически обработанных порошков в течение 180 мин и карта распределения элементов увеличенного фрагмента. Показано, что матрица серого цвета, состоящая из эквиатомного ВЭС TaTiVNbW, имеет темные включения, которые, как видно из карты распределения соответствуют фазе с преимущественным содержанием титана (рисунок 55 б).



а)

б)

Рисунок 55 – Микроструктура образца ВЭС TaTiVNbW после спекания порошка, подвергнутого ВЭМО течение 180 минут (а) и карта распределения элементов увеличенного фрагмента (б)

Микротвердость спечённых образцов ВЭС TaTiVNbW после ВЭМО (180 минут) при нагрузке 100 г составила 8,54 ГПа.

4.3 Выводы по главе

Впервые, в течение короткого времени механической обработки (180 мин) получены пятикомпонентные твердые растворы тугоплавких металлов с ОЦК структурами VNbMoTaW, TiVNbMoTa, TiVNbTaW. ВЭС на основе тугоплавких элементов могут найти применение в качестве высокотемпературных, жаропрочных материалов.

Спекание (1300 °С) порошков многокомпонентных сплавов, полученных методом ВЭМО, позволило получить плотные материалы, которые было невозможно получить спеканием смеси элементарных металлических порошков.

Микротвердость образцов ВЭС, полученных методом ВЭМО в течение 180 минут с последующим спеканием составила: VNbMoTaW – 10,6 ГПа, TiVNbMoTa – 6 ГПа, TiVNbTaW – 8,54 ГПа.

ГЛАВА 5. СВС В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ И ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА В СМЕСЯХ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Высокоэнтропийные соединения могут служить в качестве связки для получения керметов и прекурсоров для получения высокоэнтропийных карбидов, боридов, оксидов и т.д. В этих случаях целесообразно использование методов СВС, реализуемых в режимах фронтального распространения волны горения или теплового взрыва. При этом ВЭС металлов может быть как инертным, так и активным компонентом экзотермической смеси. В данной главе рассматриваются две возможности применения ВЭС. В первом случае рассматриваются процессы горения и теплового взрыва высокоэкзотермической смеси титан-углерод, разбавленной инертным ВЭС CrFeCoNiCu, приводящим к образованию кермета. Во втором случае ВЭС TaTiNbVW и TaNbVMoW играют активную роль, вступая в реакцию с углеродом с образованием высокоэнтропийных карбидов. Метод СВС является относительно простым, дешевым и высокопроизводительным методом получения тугоплавких материалов, как порошков, так и изделий.

5.1 Исследование механизма СВС при получении керметов CrFeCoNiCu –TiC

Для получения керметов в качестве экзотермической составляющей использовали смесь Ti+C, обладающую высокой теплотой реакции (тепловой эффект образования карбида титана TiC составляет 183 кДж/моль). Горение этой смеси давало тепло для плавления ВЭС или металлов, входящих в его состав, и формировало частицы карбида титана. Для исследования возможности получения кермета использовали два подхода: в первом случае использовали смесь исходных металлов (Cr+Fe+Co+Ni+Cu)+(Ti+C); во втором случае – смесь ВЭС, полученную после механической обработки в планетарной мельнице в течение 120 мин – CrFeCoNiCu+(Ti+C). Концентрация связующего Cr+Fe+Co+Ni+Cu (далее обозначено MIX) в смеси

TiC – MIX составляло от 10 до 90 масс.% и TiC – CrFeCoNiCu (эта связка далее обозначена ВЭС) от 30 до 70 масс.% [111].

5.1.1 Режим горения в смесях $(100-x)\text{ВЭС}+x(\text{Ti}+\text{C})$ и $(100-x)\text{MIX}+x(\text{Ti}+\text{C})$

Схема устройства и методика определения параметров горения приведены в главе 2.4 данной работы. Так как образцы находились под нагрузкой (давление сжатия $P = 0.1$ МПа) в процессе горения их размеры и плотность практически не менялись. На рисунке 56 а, б показана структура поверхности продуктов горения. Крупные поры диаметром до 0,5 мм в образце $0.4(\text{Ti}+\text{C})+0.6\text{ВЭС}$ (рисунок 56 б) образовались в результате плавления частиц ВЭС CrFeCoNiCu и растекания расплава по каркасу из TiC.

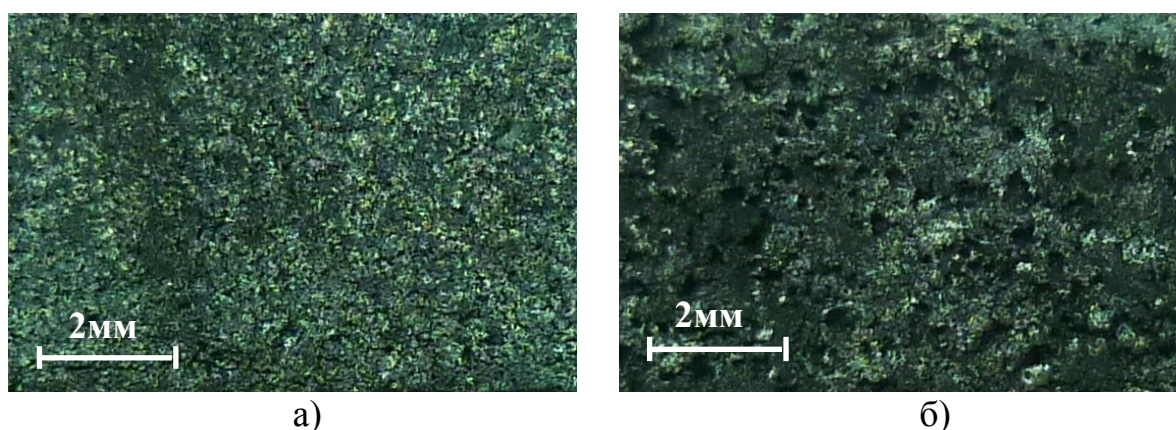


Рисунок 56 – Структура поверхности продуктов горения смеси Ti+C со смесью металлов MIX (а) и с ВЭС (б)

Плотность исходных образцов, рассчитанная как отношение измеренного веса к геометрическому объему, показана в таблице 19. В связи с тем, что эксперименты проводили под нагрузкой, изменения размеров образцов после горения были незначительны.

Таблица 19 – Плотность образцов ($\text{г}/\text{см}^3$), из смесей Ti+C с MIX и ВЭС

Состав связки	Ti + C, масс. %							
	30	40	50	60	70	80	90	100
MIX	3,23	3,02	2,51	2,51	2,5	2,04	1,88	1,85
ВЭС	3,2	3,01	2,79	2,78	2,48			1,85

Характерный вид термограмм горения показан на рисунке 57. Так как при содержании Ti+C в смеси менее 60 % при комнатной температуре образцы не горели или горели нестабильно, все эксперименты проводили при начальной температуре 500 ± 10 °C. Образцы с концентрацией (Ti+C) 30 масс. % и менее при этой начальной температуре не горели.

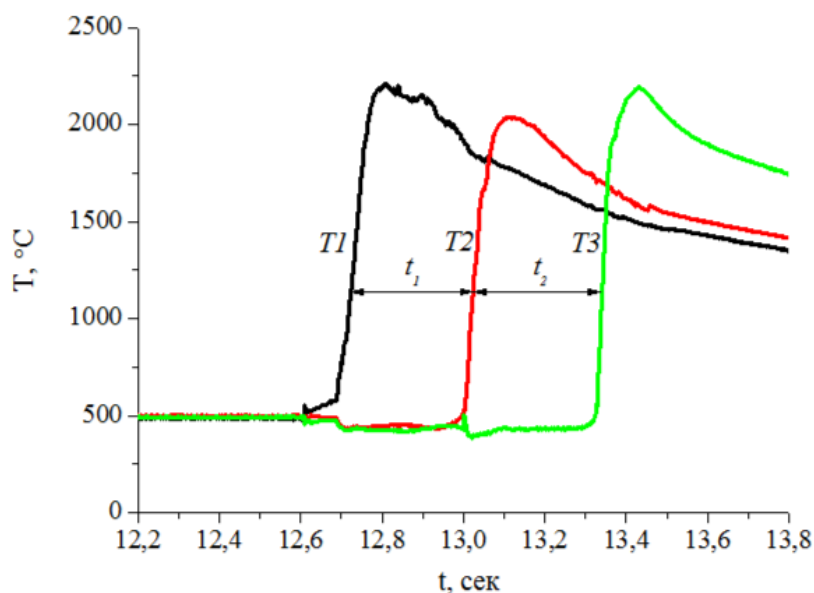


Рисунок 57 – Термограммы горения в смесях 30MIX+70(Ti+C)

На рисунке 58 показана зависимость от концентрации Ti+C скорости горения в смесях с MIX и ВЭС.

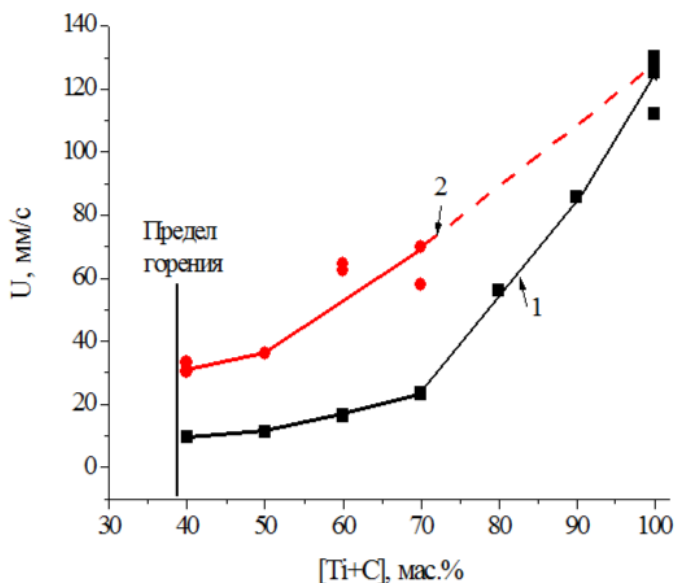


Рисунок 58 – Зависимость скорости горения в смесях с MIX (1) и ВЭС (2) от концентрации Ti + C

Как видно из рисунка 59, в исследованной области концентраций Ti+C скорости горения смесей с ВЭС в 2–3 раза превышает скорость горения смесей Ti+C с исходными металлами. Можно предположить, что это связано с различными микроструктурами волны горения, схемы которых показаны на рисунке 59.

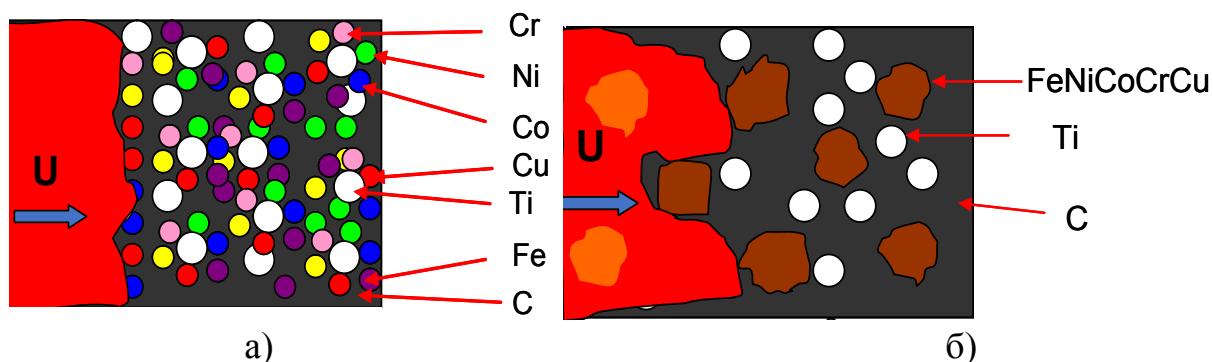


Рисунок 59 – Возможные структуры и схемы протекания реакции в смесях Ti+C с металлами (а) и с ВЭС (б)

Основной вклад в тепловыделение при воспламенении и горении смесей вносит реакция образования карбида титана. Механизмы реакций образования композитов при использовании MIX и ВЭС в качестве связки различаются, что связано с различием структуры смесей с Ti+C. В смеси металлов кроме основной ведущей реакции Ti+C, возможно протекание реакций образования интерметаллидов Fe, Ni, Co, и Cu с титаном, а также Cr с углеродом с образованием карбида Cr_3C_2 . Тепловой эффект этих реакций значительно меньше (таблица 20), чем для реакции Ti+C, а их инициирование возможно только после предварительного подогрева, и они могут протекать за фронтом горения [111].

Таблица 20 – Тепловые эффекты реакций, возможных при воспламенении и горении смесей MIX+C

Реакция	Ti+C	Ti+Cu	Ti+Ni	Ti+Co	Ti+Fe	3Cr+2C
Q, кДж/моль	183	79	67.2	35	40.6	108

На дифрактограммах бинарные соединения не обнаружены. При использовании смеси, состоящей из исходных металлов и сажи, поверхность контакта между частицами титана и углерода значительно меньше, так как элементарная ячейка смеси включает кроме титана значительное количество «инертных» частиц. Если предположить, что частицы металлов имеют близкие размеры, то на одну частицу титана в ячейке в зависимости от концентрации Ti+C приходится приблизительно от 1 (при $x = 90\%$ Ti+C) до 20 (при $x = 10\%$ Ti+C) частиц других металлов. В этом случае частицу титана окружает малая часть углерода, то есть смесь Ti+C оказывается разбавленной как в тепловом, так и в концентрационном Ti/C отношении. В случае использования порошка ВЭС, частицы которого в несколько раз больше частиц исходных металлов, имеет место только тепловое разбавление и перколяционный механизм горения [142]. При этом фронт горения проскакивает между частицами ВЭС, которые плавятся за фронтом и растекаются по образцу, оставляя крупные поры (рисунок 59).

На рисунке 60 показаны дифрактограммы продуктов горения смесей Ti+C со смесью металлов или с ВЭС при увеличении концентрации (Ti+C) в смеси от 0 до 100 %. При использовании смесей металлов в процессе горения они также образуют матрицу из ВЭС. Видно, что фазовый состав продуктов, полученных при использовании смеси металлов (дифрактограммы 5, 7) или ВЭС (дифрактограммы 4, 6), отличаются только концентрациями TiC или ВЭС. Здесь же приведены дифрактограммы продуктов, полученных при плавлении образцов из ВЭС и смеси металлов составляющих ВЭС (1, 2). Они практически не отличаются друг от друга [111].

Из этих дифрактограмм следует, что тепла, выделяемого при реакции при содержании в смеси Ti+C более 40 масс. % и начальной температуре 500 °С, достаточно для формирования связки из ВЭС.

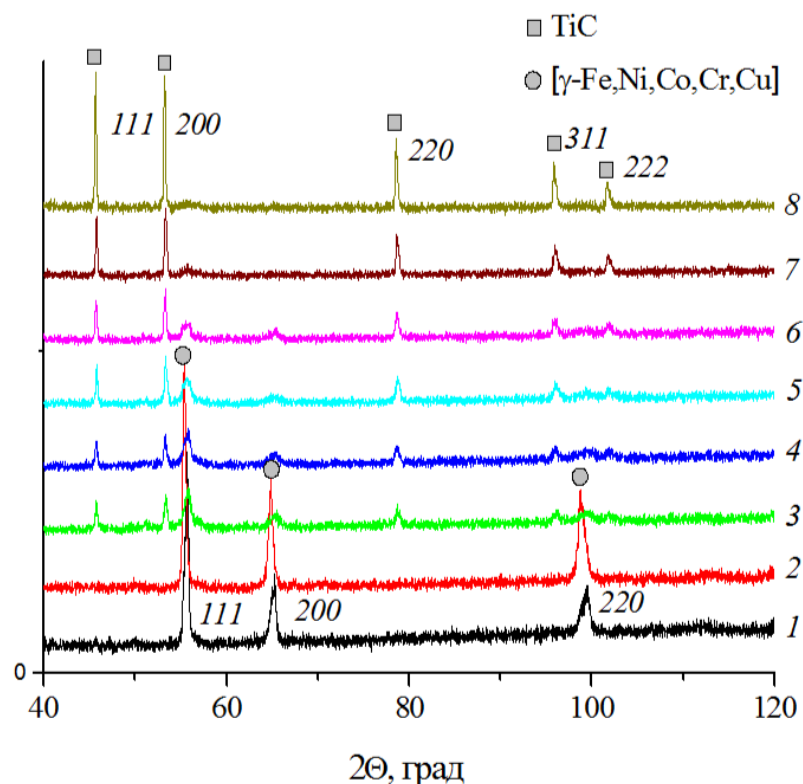


Рисунок 60 – Рентгенограммы продуктов плавления (1, 2) и горения (3–8) смесей. 1 – МІХ, 2 – ВЭС, 3 – 40TiC-60МІХ, 4 – 40TiC-60 ВЭС, 5 – 60TiC-40 МІХ, 6 – 60TiC-40ВЭС, 7 – 80TiC-20 МІХ, 8 – TiC

5.2 Тепловой взрыв в смесях $(100-x)\text{ВЭС}+x(\text{Ti}+\text{C})$ и $(100-x)\text{МІХ}+x(\text{Ti}+\text{C})$

Схема и описание методики проведения экспериментов по определению температуры воспламенения образцов приведено в главе 2.5 данной работы.

На рисунке 61 показаны характерные термограммы воспламенения образцов, спрессованных из исходных порошков при различных концентрациях в смеси Ti+C. При концентрации Ti+C до 80 масс. % температура воспламенения смесей с металлами $T_c = 1080 \pm 30$ °С. Температура воспламенения смеси Ti+C составляет около 1200 °С. Понижение температуры воспламенения смесей, содержащих медь, может быть обусловлено ее плавлением ($T_{\text{melt}} \text{Cu} = 1083$ °С). При плавлении меди происходит увеличение ее объема на 6 %, [143] что приводит к улучшению контактов между частицами, а также начинается реакция титана с медью,

которая, несмотря на слабую экзотермичность (расчетные значения энтальпии образования CuTi – 79 кДж/моль) [144], может инициировать реакцию взаимодействия титана с углеродом.

Температуры воспламенения образцов из смесей на основе порошков ВЭС CrFeCoNiCu при концентрации Ti+C в смеси 30–70 % близки к температуре воспламенения исходной смеси Ti+C .

При охлаждении в составах с концентрацией Ti+C 30–40 % на термограммах наблюдаются два перегиба (плато) около 1360 °С и 1200 °С, связанных с кристаллизацией расплава полиметаллической связи. Температура первого плато близка к температуре плавления смеси Cr+Fe+Co+Ni+Cu (1359 °С) и ВЭС CrFeCoNiCu (1365 °С) [93].

При большем содержании Ti+C этот эффект не регистрируется. При содержании в смеси 10–20 % Ti+C при охлаждении также наблюдается плато в области температур 1200 °С (рисунок 61, кривые 6–8).

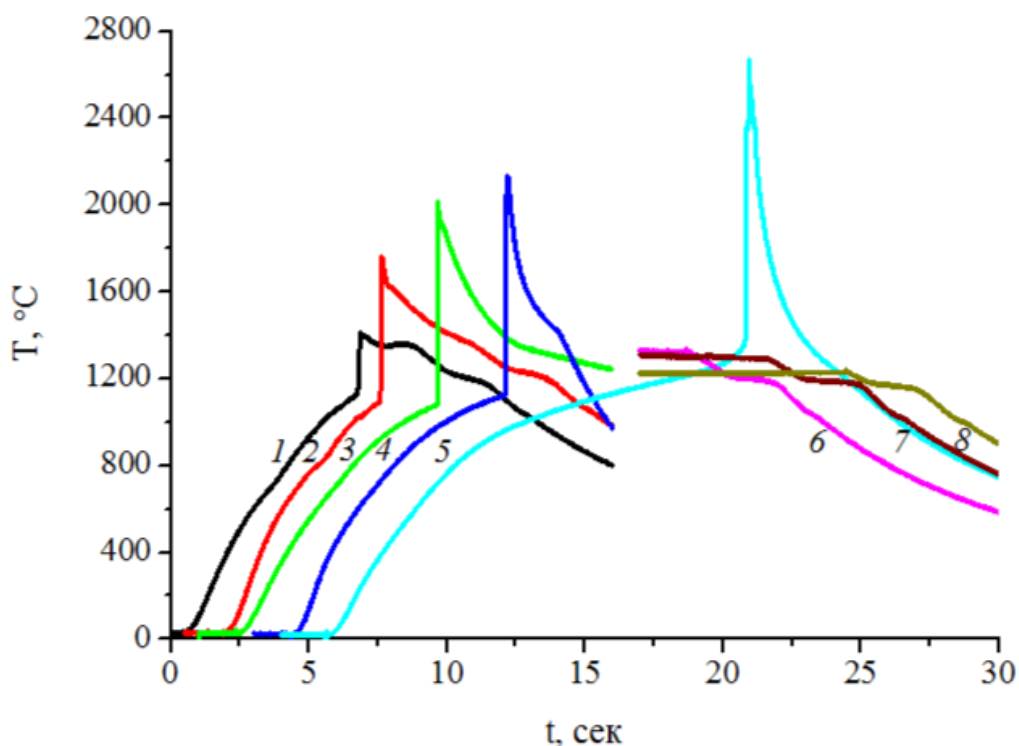


Рисунок 61 – Характерный вид термограмм воспламенения (1–5) и охлаждения (6 – 8) исходных смесей $(\text{Cr+Fe+Co+Ni+Cu})+(\text{Ti+C})$. 1 – 30 масс. % (Ti+C) ; 2 – 40; 3 – 60; 4 – 80; 5 – 100; 6, 7, 8 – 20

5.2.1 Продукты воспламенения и плавления смесей

При большой концентрации в смесях титана и углерода при воспламенении и горении образцов развивались высокие температуры, приводящие к плавлению высокоэнтропийной связки или смеси образующих ее металлов и формированию карбидных зерен. Для сравнения изменений, происходящих в структуре связки, порошки из смеси металлов и сплава CrFeCoNiCu были нагреты до температуры плавления. На рисунке 62 показаны характерные термограммы нагрева и охлаждения.

Плато, наблюдаемые при охлаждении продуктов реакции воспламенения образцов, содержащих энергосвободную смесь (Ti+C), и расплавов смесей металлов или ВЭС, возможно связаны с неоднородностью связки, состоящей из нескольких фаз, отличающихся содержанием входящих в нее металлов. Это подтверждается данными СЭМ.

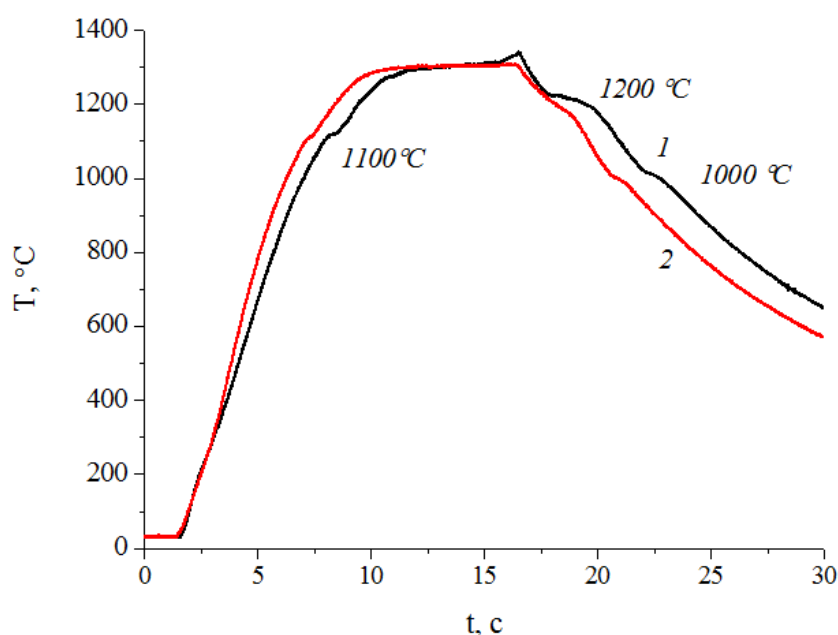
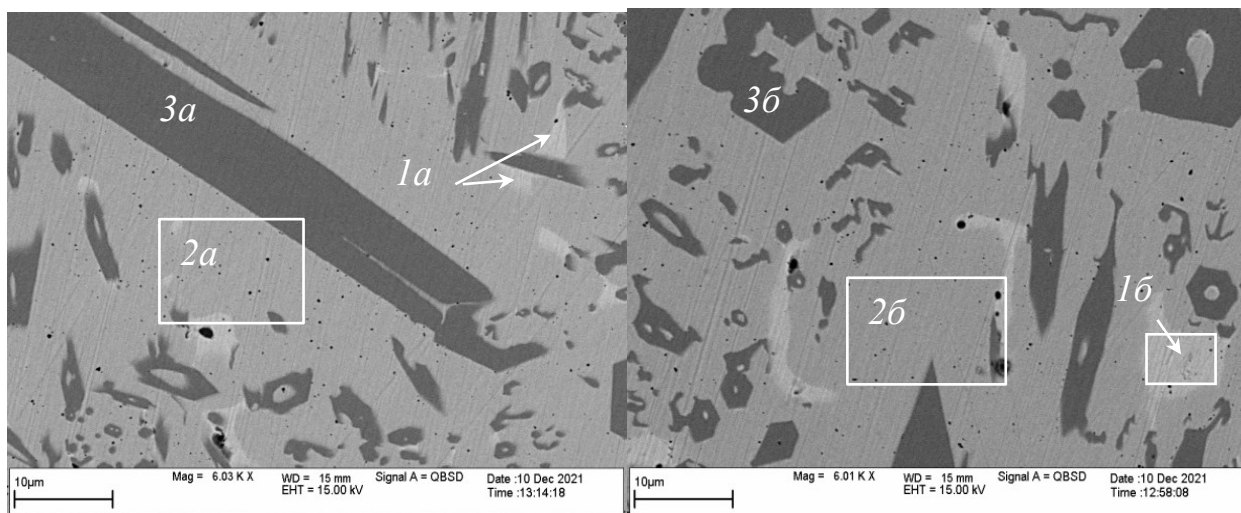


Рисунок 62 – Характерные термограммы нагрева до температуры плавления и охлаждения смеси металлов (1) и ВЭС CrFeCoNiCu (2)

При охлаждении образцов после плавления первое плато появляется при температуре около 1200°C и связано с кристаллизацией более тугоплавкой фазы – по-видимому, основной 5-компонентной

высокоэнтропийной фазы. Второе плато при температуре около 1000 градусов обусловлено кристаллизацией фазы на основе меди.

При плавлении образцов, спрессованных из порошков МІХ и ВЭС, происходит выделение из расплава нескольких фаз (рисунок 63, таблица 21). Основу расплавленных образцов МІХ и ВЭС составляет 5-компонентная фаза с усредненной формулой $Cu_{1,2}Fe_{1,4}Ni_{1,4}Co_{1,4}Cr$. Кроме того, в небольших количествах в связке присутствуют 5-компонентные фазы $Cu_2Ni_2Co_2Fe_2Cr$, $Cu_3Ni_3Co_{2,9}Fe_{2,5}Cr$, $Cu_{4,8}Ni_{4,5}Co_{4,6}Fe_{4,2}Cr$, $Cu_{40}Fe_2Ni_4Co_2Cr$, 4-компонентные с усредненной формулой $Cr_{12,5}Fe_{3,2}Co_{2,6}Ni$ и 3-компонентные с усредненной формулой $Co_{3,2}Fe_{3,5}Cr$. При плавлении МІХ и ВЭС, а также при воспламенении и горении их смесей с $Ti+C$ часть меди испаряется и осаждается на смотровом стекле и холодных деталях реактора.



а) б)
Рисунок 63 – Структура фаз расплавов МІХ (а) и ВЭС (б)

Таблица 21 – Состав (ат. %) фаз расплавов МІХ (а) и ВЭС (б)

Спектр	Cr	Fe	Co	Ni	Cu
1а	2,4	8,4	7,7	9,9	71,5
2а	12,4	23,8	24,9	20,5	18,3
3а	80,1	11,3	8,6		
1б	1,4	4,1	3,5	6,5	84,6
2б	14,8	21,2	22,5	21,5	20,0
3б	78,4	11,2	7,8	2,6	

Возможно, расплавы МІХ и ВЭС (рисунок 63) кристаллизуются с образованием одного и того же ГЦК твердого раствора, но недостаточно однородного по химическому составу. Часть хрома расходуется на формирование тройных и четверных фаз с высокой концентрацией хрома, не содержащих меди и кристаллизующихся в виде шестигранных трубок, заполненных основной фазой. Концентрации фаз на основе меди (рисунок 63, 1а, 2а) или хрома (рисунок 63, 1б, 2б) относительно невелики, и на рентгенограммах (рисунок 64, дифрактограммы 1, 2) они не проявляются. На рисунке 64 также показаны рентгенограммы продуктов, полученных спеканием методом ИПС. На рентгенограммах образцов после плавления порошков МІХ и ВЭС, по сравнению со спеченными образцами, наблюдается сдвиг пиков влево. Неоднородность химического состава проявляется при спекании при $t = 800$ и 900 °С. При этих температурах происходят выделение второй фазы и расщепление пиков (рисунок 64, дифрактограммы 3, 4). Обе образующиеся фазы имеют структуру ГЦК. При температуре спекания 1000 °С происходит гомогенизация состава.

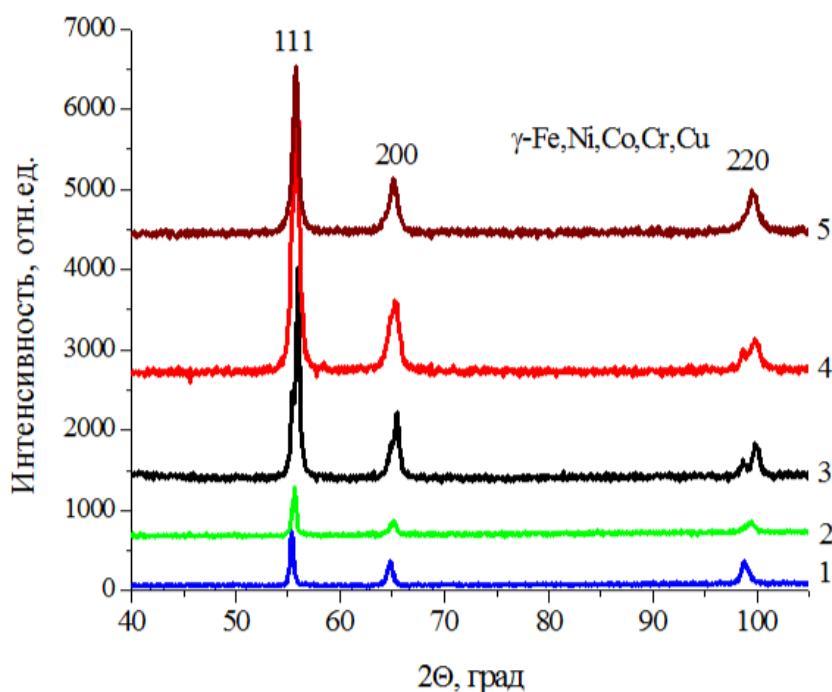


Рисунок 64 – Рентгенограммы продуктов плавления и спекания методом ИПС: 1 – расплав ВЭС, 2 – расплав МІХ, 3 – ВЭС ИПС (800 °С), 4 – ВЭС ИПС (900 °С), 5 – ВЭС ИПС (1000 °С)

На рисунке 65 показаны фотографии микроструктур, формирующихся при кристаллизации расплавов при реакциях смесей Ti+C с МІХ и ВЭС. Темные частицы – карбид титана (TiC). Связка неоднородна и включает в себя те же составляющие, которые выделяются при плавлении ВЭС или МІХ.

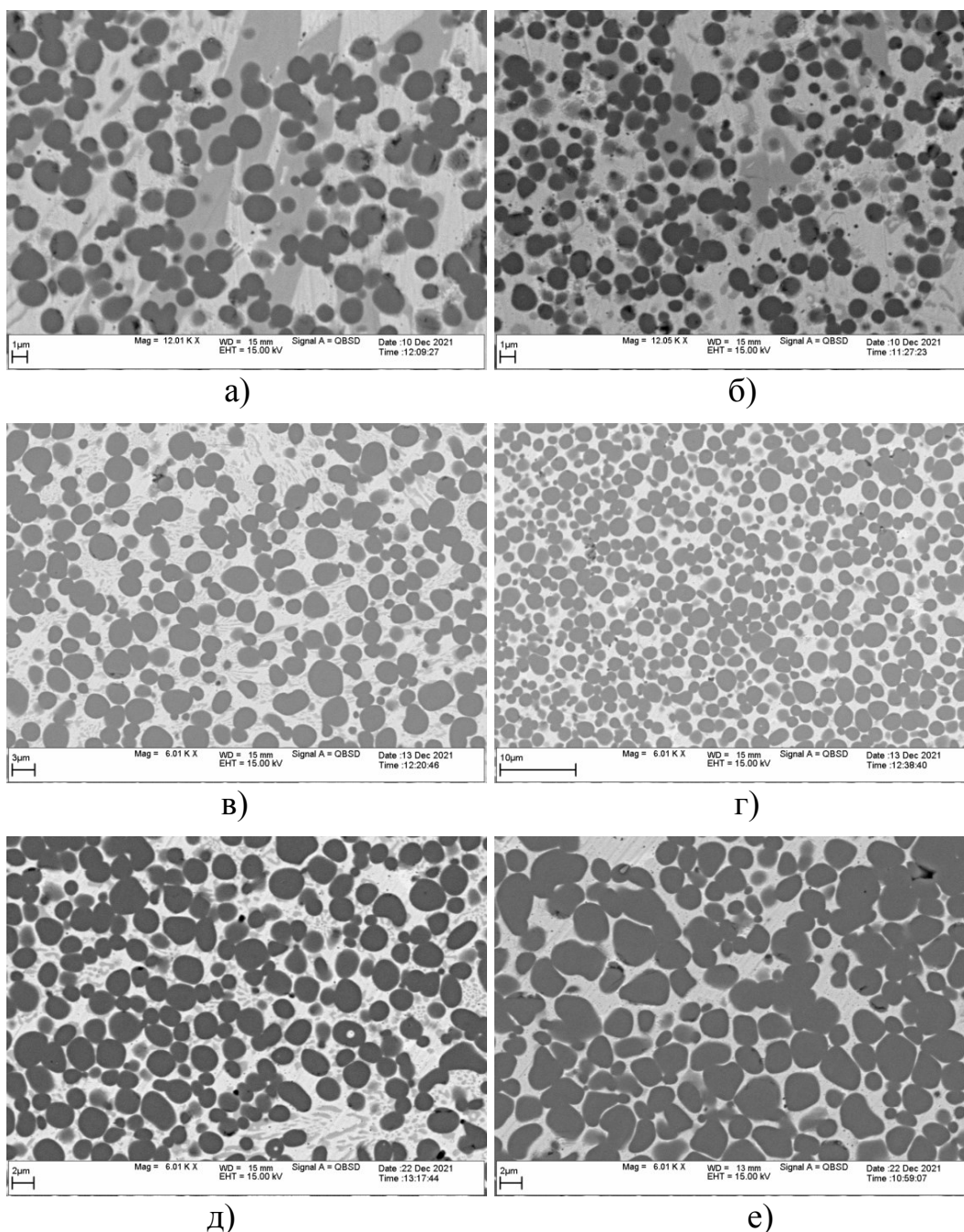


Рисунок 65 – Микроструктура сплавов после кристаллизации расплава:

а – 30(Ti+C) + 70MIX; б – 30(Ti+C) + 70ВЭС; в – 40(Ti+C) + 60MIX;

г – 40(Ti+C) + 60ВЭС; д – 60(Ti+C) + 40MIX; е – 70(Ti+C) + 30MIX

Результаты подсчета числа частиц TiC (n) в расплавленных образцах проводили на площади шлифа $S = 2500 \div 10500$ мкм² и рассчитывали объемную концентрацию частиц по формуле $N = (n/S)^{3/2}$. В таблице 22 приведены ее средние значения по результатам измерений на нескольких шлифах. В сплаве со связкой из ВЭС количество частиц карбида титана в единице объема было в 1,5–3,0 раза больше, чем в сплаве со связкой из MIX, а размер частиц соответственно меньше. С увеличением концентрации Ti+C от 30 до 40 масс. % в смеси с ВЭС количество частиц карбида титана в единице объема уменьшается. В смеси с MIX число частиц в единице объема проходит через минимум. Это может быть связано с двумя процессами – с одной стороны, повышается вероятность зарождения частиц, а с другой – происходит коагуляция частиц карбида титана.

Таблица 22 – Объемная концентрация частиц TiC в сплавах

№	Состав	N, 1/мм ³
1	30(Ti+C) + 70ВЭС	200000
2	40(Ti+C) + 60ВЭС	112000
3	30(Ti+C) + 70MIX	117000
4	40(Ti+C) + 60MIX	37000
5	60(Ti+C) + 40MIX	54000
6	70(Ti+C) + 30MIX	105000

Из рисунка 65 также видно, что с ростом концентрации карбида титана уменьшается размер фаз, составляющих связку. Основу связки, как и в случае расплавленных образцов MIX и ВЭС, составляет 5-компонентная фаза с усредненной формулой $Cu_{1,2}Fe_{1,4}Ni_{1,4}Co_{1,4}Cr$ с небольшими добавками указанных выше 5-, 4- и 3-компонентных фаз [111].

Микротвердость образцов MIX и ВЭС без карбидных зерен находится в пределах 2,4–6,9 ГПа. Ее минимальное значение соответствует областям с высоким содержанием меди, максимальное – с высокой концентрацией

хрома. Микротвердость образцов МІХ и ВЭС с содержанием в исходной смеси 30–70 % Ti+C составляет 3,6–10 ГПа и частично определяется концентрацией меди и хрома, но основной вклад в повышение значений микротвердости вносят близость друг к другу частиц TiC и равномерность их распределения по объему кермета. Микротвердость частиц TiC составляет 25–35 ГПа и соответствует известным данным [145].

Таким образом показана возможность получения керметов со связкой из высокоэнтропийного соединения при использовании в качестве энергетической добавки смеси титана с углеродом, образующей частицы TiC, что позволяет снизить энергетические затраты при получении кермета за счет проведения процесса в режиме горения или теплового взрыва. Обнаружено также, что при начальной температуре 500 °С предел горения образцов наступает при концентрации Ti+C 30 масс.%. При синтезе кермета связка из высокоэнтропийного сплава CrFeCoNiCu распадается на несколько фаз, но основу сплава составляет 5-компонентная фаза с усредненной формулой $Cu_{1,2}Fe_{1,4}Ni_{1,4}Co_{1,4}Cr$.

Показано, что предварительное получение ВЭС методом механического сплавления не является необходимой стадией подготовки исходных порошков, так как высокоэнтропийная связка образуется из смеси исходных металлов в процессе высокотемпературного синтеза кермета. В кермете со связкой из предварительно приготовленного ВЭС количество частиц TiC в единице объема в 1,5–3,0 раза больше, чем в сплаве со связкой из смеси металлов [111].

5.3 Получение высокоэнтропийных карбидов TaTiNbVWC₅ и TaNbVMoWC₅ методом теплового взрыва

Исследование процесса воспламенения и фазообразования проводили в смесях Ta-Ti-Nb-V-W-C и Ta-Nb-V-Mo-W-C приготовленных следующими способами:

- Способ 1 – смешение в фарфоровой ступке исходных порошков металлов с углеродом до получения однородной смеси; затем часть смеси подвергалась высокоэнергетической механической обработке (ВЭМО) в планетарной мельнице АГО-2;

- Способ 2 – смешение в ступке заранее приготовленных порошков высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) TaTiNbVW и TaNbVMoW с углеродом на воздухе до получения однородной смеси;

- Способ 3 – краткосрочное смешение порошков металлических ВЭС и углерода (вторичное ВЭМО) в планетарной мельнице.

Смешение и ВЭМО элементарных металлических порошков и порошка ВЭС с углеродом (смеси 1 и 3) проводили при различных временах в атмосфере аргона в планетарной мельнице АГО-2 при скорости вращения барабанов 2200 об/мин, отношении массы смеси к массе шаров 1:40.

Для определения характера теплового взрыва и температуры воспламенения (T_i) из полученных смесей прессовали образцы диаметром $D = 3$ и 5 мм, высотой до одного диаметра. Плотность исходных образцов из порошка ВЭС TaTiNbVW с углеродом составляла $5,1 \pm 0,2$ г/см³. Образцы на основе смеси ВЭС TaNbVMoW имели меньшую плотность ($4,5 \pm 0,2$ г/см³) из-за их расслаивания при увеличении давления прессования [146]. Методика проведения экспериментов по определению температуры воспламенения аналогична вышеописанной методике исследования воспламенения в смесях ВЭС CrFeCoNiCu +(Ti+C).

5.3.1. Влияние ВЭМО смесей исходных металлов с углеродом на характер воспламенения смесей

На рисунке 66 приведены дифрактограммы смесей порошков металлов с углеродом (Ti+Ta+Nb+V+W+5C и Ta+Nb+V+Mo+W+5C) полученных по Способу 1 при различных временах первичной ВЭМО. На дифрактограммах смесей исходных металлов и углерода, полученных в

ступке, видны пики металлов, многие из которых перекрываются; пиков углерода нет, так как используемый порошок сажи рентгеноаморфный. При увеличении времени ВЭМО на дифрактограммах исчезают рефлекссы исходных металлов или происходит их сдвиг, и появляются новые рефлекссы, что говорит о начале образования твердых растворов.

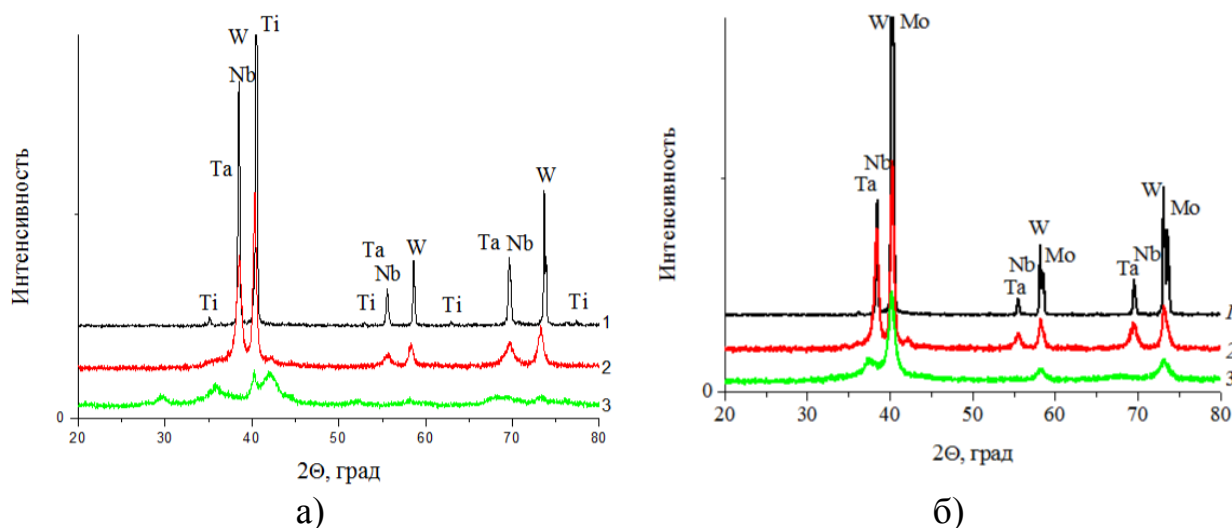
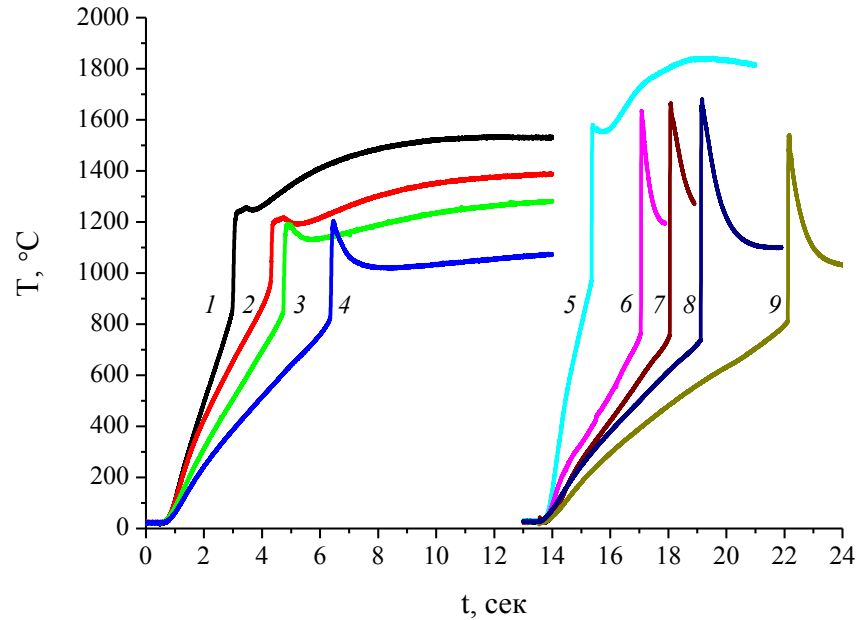


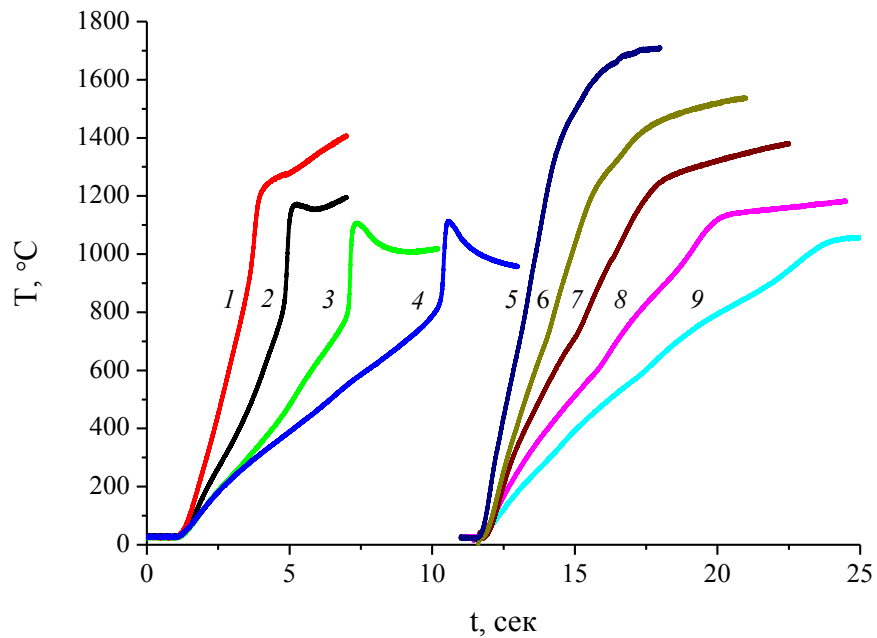
Рисунок 66 – Дифрактограммы смесей Ta+Ti+Nb+W+5C (а) Ta+ Nb+W+Mo+5C (б): 1 – исходная смесь, 2–5 мин ВЭМО, 3–20 мин ВЭМО

Образцы, спрессованные из смесей, полученных простым смешением в ступке порошков металлов и углерода до однородной массы без последующего ВЭМО, не воспламенялись при нагреве до 1400 °С. Активность и характер воспламенения смесей, полученных из смешанных в ступке смесей с последующей механоактивацией, зависит от времени ВЭМО. Термограммы нагрева образцов при различных способах и временах смешения показаны на рисунке 67. При нагреве образцов из исследованных смесей до температуры воспламенения T_i наблюдается резкое ускорение реакции, приводящее к тепловому взрыву. Для разных систем и способов подготовки смеси при тепловом взрыве происходит скачкообразный (рисунок 67 а), либо плавный рост температуры (рисунок 67 б). В первом случае скорость роста температуры образца при тепловом взрыве достигает 30000 – 80000 град/с, что на три порядка выше средней скорости инертного нагрева до температуры, а T_i определяется по резкому излому на

термограмме. Во втором случае скорость роста температуры при тепловом взрыве составляет 1000 – 3000 град/с, что на порядок выше скорости инертного нагрева на начальном участке. В этом случае температуру воспламенения можно определить как точку пересечения касательных к участкам инертного нагрева образца и резкого роста температуры [146].



(а)



(б)

Рисунок 67 – Термограммы нагрева образцов из смесей Ta+Ti+Nb+V+W+5C (а) и Ta+Nb+V+Mo+W+5C (б): термограммы 1–4 после 5 минут ВЭМО, 5–9 после 20 минут

Увеличение времени ВЭМО от 5 до 20 минут смесей Ta+Ti+Nb+V+W+5C повышает их активность, наблюдается ярко выраженный тепловой взрыв (рисунок 67 а). В системе Ta+Nb+V+Mo+W+5C при увеличении времени ВЭМО начинается формирование продуктов, и при нагреве образцов наблюдается только небольшое ускорение реакции, проявляемое как перегиб на термограммах (рисунок 67 б, термограммы 5–9). Скорости нагрева образцов на этих участках увеличиваются 1,5–2 раза. Заметим, что после самовоспламенения и теплового взрыва нагрев образцов продолжался до заданной максимальной температуры нагревателя, которая превышала T_i . Различие в характере взаимодействия этих систем связано главным образом с размером частиц, кинетикой взаимодействия титана и молибдена с углеродом и тепловым эффектом реакции. Так как наблюдаемая в экспериментах температура воспламенения значительно ниже температур плавления, развитие теплового взрыва обусловлено твердофазным взаимодействием. Коэффициенты диффузии углерода в титане на 2–3 порядка больше, чем в молибдене, тепловой эффект образования карбида титана TiC 183 кДж/моль, а карбида молибдена MoC – 10 кДж/моль [147]. Эти факторы могут приводить к более резкому развитию теплового взрыва в системе, содержащей титан. При ВЭМО происходят два процесса, оказывающие противоположное влияние на реакционную способность смесей – измельчение частиц и увеличение контактной поверхности между частицами, и образование конечного продукта. Размер частиц молибдена, используемого в работе, в 2–3 раза меньше размера частиц титана. Увеличение до определенного предела времени ВЭМО приводит за счет измельчения частиц титана к повышению активности смеси (рисунок 67 а). В смеси, содержащей молибден при увеличении времени ВЭМО начинается образование продукта, создающего диффузионный барьер, активность смеси уменьшается и при нагреве смеси наблюдается небольшое ускорение реакции (рисунок 67 б). Кроме того, увеличение времени ВЭМО смеси порошков металлов с углеродом приводит к загрязнению смеси

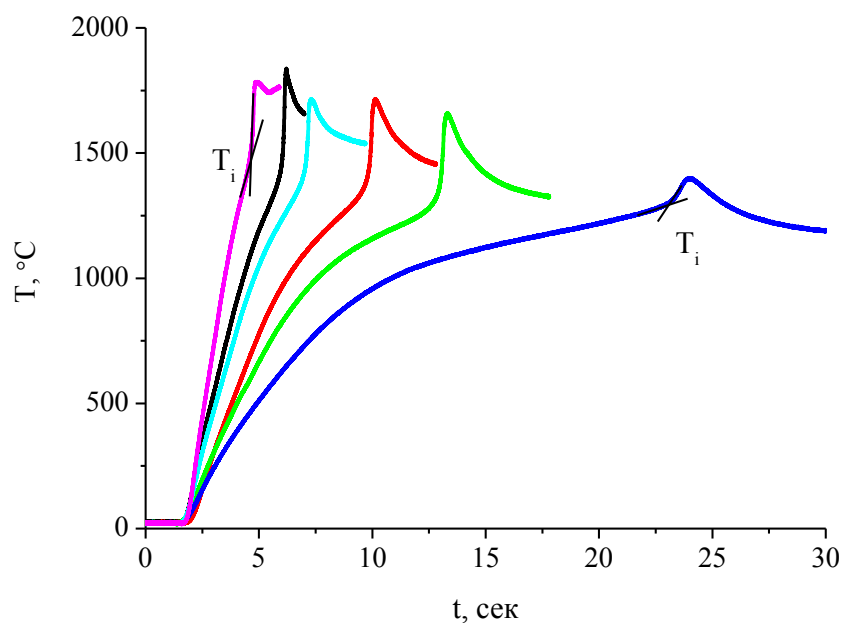
компонентами стали из барабанов и мелющих шаров, поэтому обработка более 20 мин, как правило, нецелесообразна.

Несмотря на большие разогревы и высокие температуры, развиваемые при тепловом взрыве простых смесей металлов с углеродом, в этом процессе образуется только смесь карбидов.

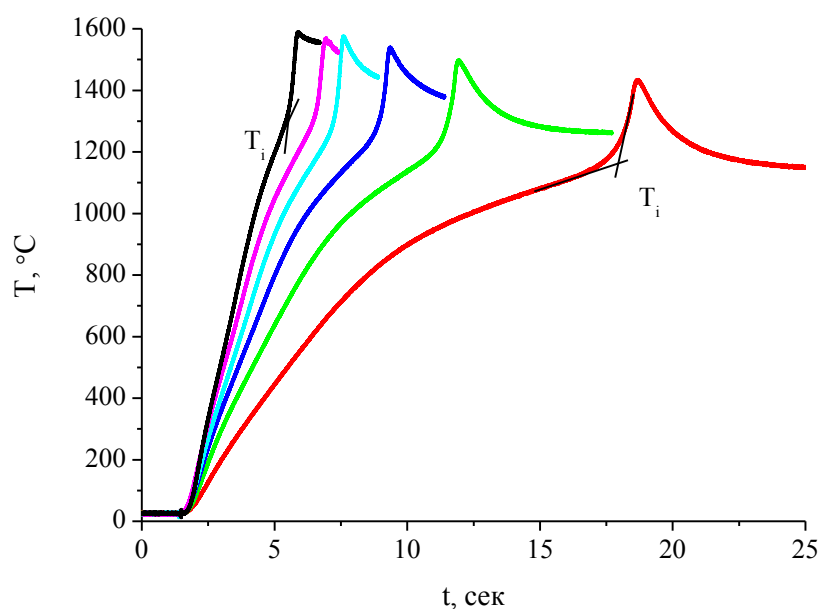
5.3.2 Воспламенение в смесях предварительно подготовленных порошков ВЭС с углеродом

При ВЭМО смесей исходных порошков металлов Ta+Ti+Nb+V+W и Ta+Nb+V+Mo+W образуются порошки высокоэнтропийных твердых растворов с объемно-центрированной кубической решеткой. Путем смешения и растирания в ступке этих порошков с углеродом, были получены реакционные смеси, которые при нагревании воспламенялись с заметным тепловыделением (рисунок 68). Температура воспламенения этих смесей на 300–500 °С выше, чем у смесей исходных металлов с углеродом и характеризуется более плавным нарастанием температуры [146].

Отличие в характере нарастания температуры в этих смесях от образцов после ВЭМО также вероятно связано с более низкой активностью ВЭС металлов. Как и в случае смесей исходных металлов с углеродом образуются многофазные продукты, содержащие твердые растворы и карбиды металлов.



(a)



(б)

Рисунок 68 – Термограммы нагрева образцов из ВЭС TiTaNbVW+5C (a) и TaNbVMoW+5C (б) смешанных в ступке при разных темпах нагрева

5.3.3 Воспламенение смесей, полученных дополнительной ВЭМО из ВЭС металлов с углеродом

При вторичной ВЭМО порошков ВЭС с углеродом происходит уменьшение интенсивности рефлексов исходной кубической решетки ВЭС

металлов и начинает формироваться кристаллическая решетка высокоэнтропийных карбидов (рисунки 69, 70).

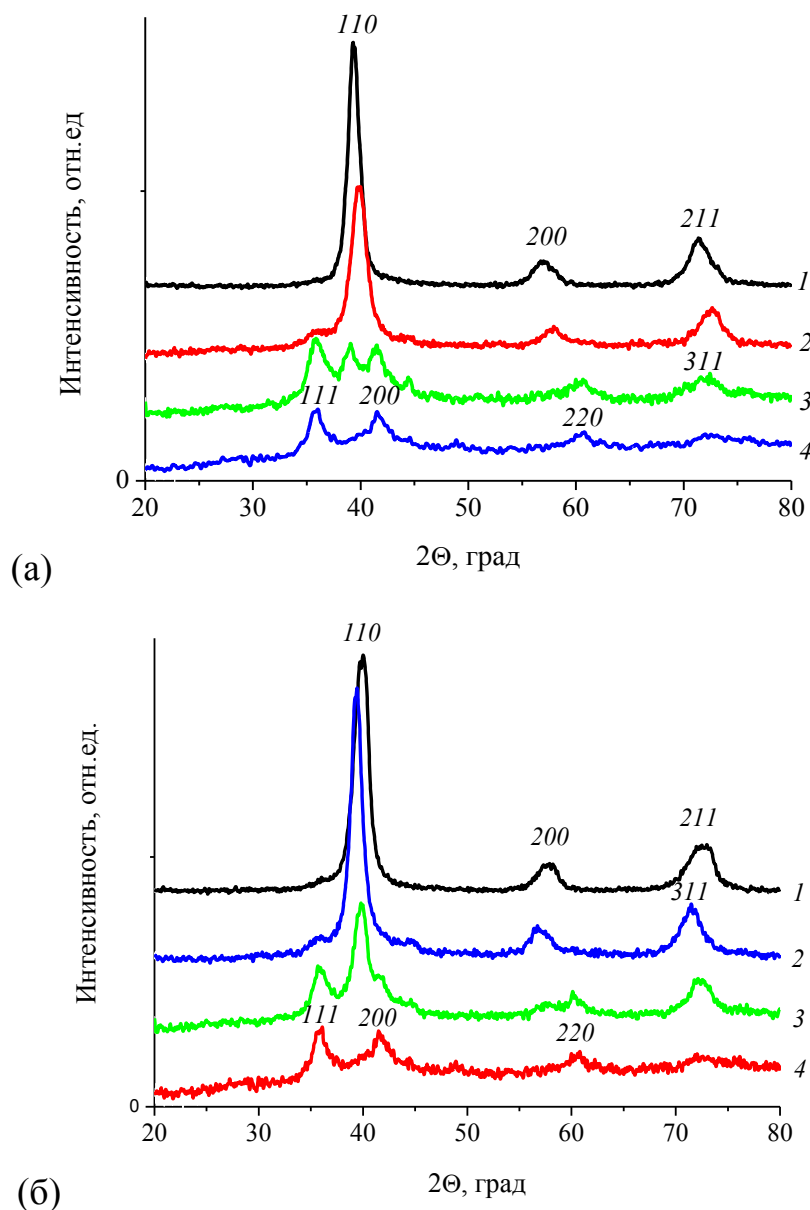


Рисунок 69 – Эволюция дифрактограмм при ВЭМО смесей TiTaNbVW+5C (а) и TaNbVMoW+5C (б): 1 – исходная смесь, 2–5 мин ВЭМО, 3–20 мин, 4–40 МИН

Изменение фазового состава после вторичного ВЭМО смесей ВЭС + углерод, показанное на рисунке 69, существенно влияет на картину теплового взрыва. На рисунке 70 а, б показаны начальные участки термограмм воспламенения образцов из смесей ВЭС металлов с углеродом, полученных

смешением в течение 5, 20 и 40 мин: кривые 1, 2 и 3 – термограммы первого нагрева с тепловым взрывом; кривые 1', 2' и 3' – термограммы повторного инертного нагрева тех же образцов; кривые 1'', 2'', и 3'' – разность температур между первым реакционным нагревом и повторным инертным [146].

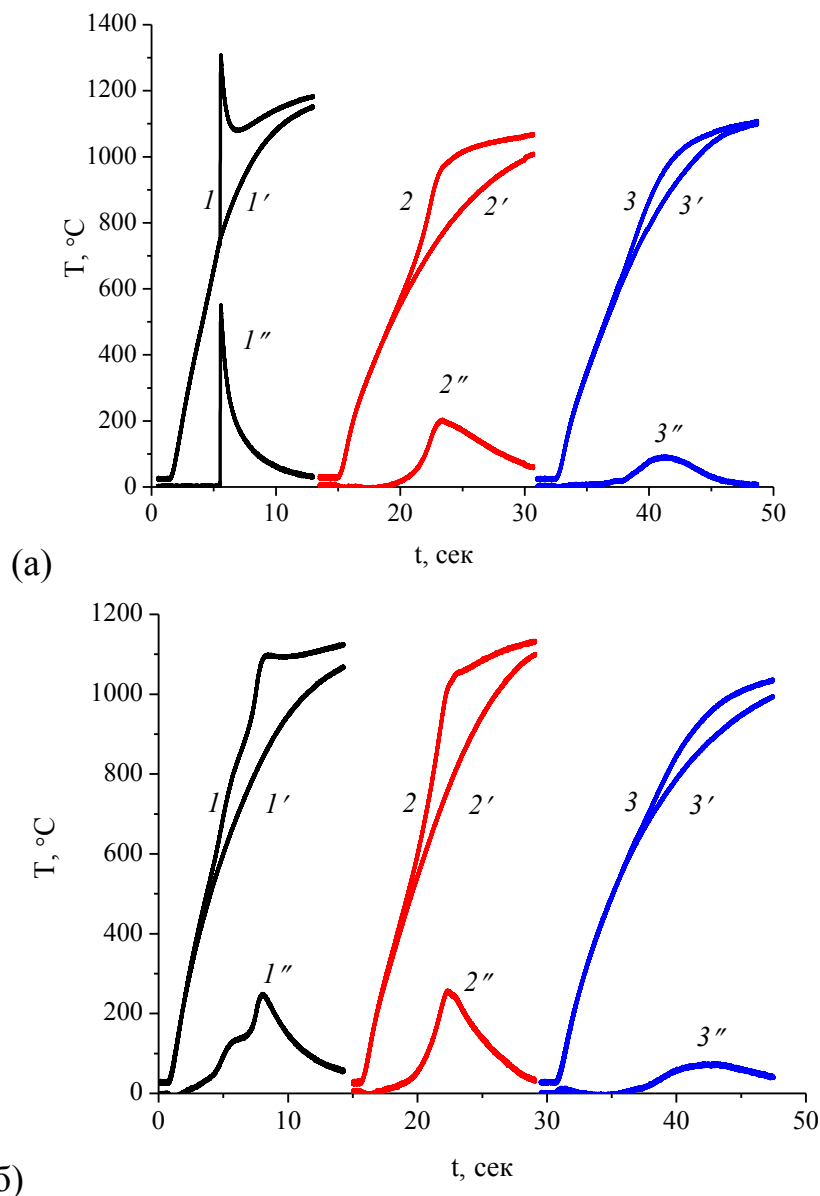


Рисунок 70 – Термограммы нагрева смесей: (а) порошок ВЭС TaTiNbVW+5C; (б) порошок ВЭС TaNbVMoW+5C после ВЭМО ВЭС и сажи в АГО-2 для кривых 1–5 мин, для кривых 2–20 мин; для кривых 3–40 мин

На рисунке 71 показана зависимость температуры воспламенения T_i (1, 2) и разогрева ΔT (1а, 2а). Смесей ВЭС TaTiNbVW+5C и ВЭС TaNbVMoW+5C после вторичной ВЭМО.

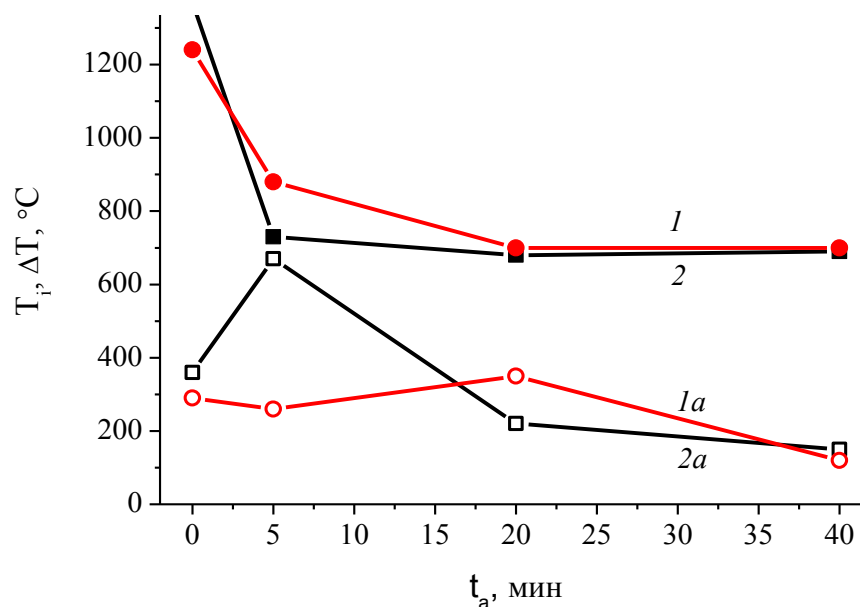


Рисунок 71 – Зависимость температуры воспламенения T_i (1, 2) и разогрева ΔT (1a, 2a). 1, 1a – ВЭС TaNbVMoW+5C; 2, 2a – ВЭС TaTiNbVW+5C от продолжительности вторичного ВЭМО

Как видно из рисунков 70 и 71 температура воспламенения уменьшается по мере увеличения времени вторичного ВЭМО (t_a) и выходит на постоянное значение. Величина разогрева ΔT имеет максимум для смеси ВЭС TaTiNbVW+5C при 5 мин ВЭМО, для смеси ВЭС TaNbVMoW+5C при 20 мин ВЭМО.

Тепловые эффекты в системе ВЭС TaTiNbVW+5C выше, чем в системе TaNbVMoW+5C (рисунок 71). Более низкие температуры воспламенения смесей ВЭС с титаном могут говорить об образовании при ВЭМО сплава, имеющего более низкую температуру полиморфного α - β превращения, чем в титане (882 °C). Так, например полиморфные превращения в метастабильных твердых растворах Ti-Nb могут протекать при $T = 425 \div 600$ °C [149]. Вероятно, это может приводить к образованию в процессе ВЭМО карбидной пленки на частицах TaTiNbVW. Карбидная пленка не проявляется на дифрактограммах, но об образовании карбидов на поверхности частиц может свидетельствовать цвет порошка смеси

TaTiNbVW+5C, при увеличении времени активации до 40 минут он изменяется от черного до серого [146].

5.3.4 Продукты теплового взрыва

На рисунке 72 показаны фотографии образцов из обработанных в течение 20 минут смесей ВЭС TaTiNbVW+5C и ВЭС TaNbVMoW+5C до и после воспламенения. Объем образцов из смеси ВЭС TaTiNbVW+5C после воспламенения уменьшался на 35 %, а плотность продуктов TaTiNbVWC₅ достигала $7 \pm 0,4$ г/см³. Образцы, содержащие молибден уменьшались в объеме на 30%, а плотность TaNbVMoWC₅ увеличивалась до $5,7 \pm 0,5$ г/см³. Отметим, что при воспламенении смесей, не подвергнутых ВЭМО или обработанных в течение короткого времени, продукты представляли собой не спеченный порошок.



Рисунок 72 – Фотографии исходных образцов из обработанных в течение 20 минут смесей ВЭС и после воспламенения: TaTiNbVW+5C (слева) и ВЭС TaNbVMoW+5C (справа)

На рисунке 73 показаны дифрактограммы продуктов теплового взрыва смесей ВЭС TaTiNbVW+5C (а) и ВЭС TaNbVMoW+5C (б) после различных времен ВЭМО.

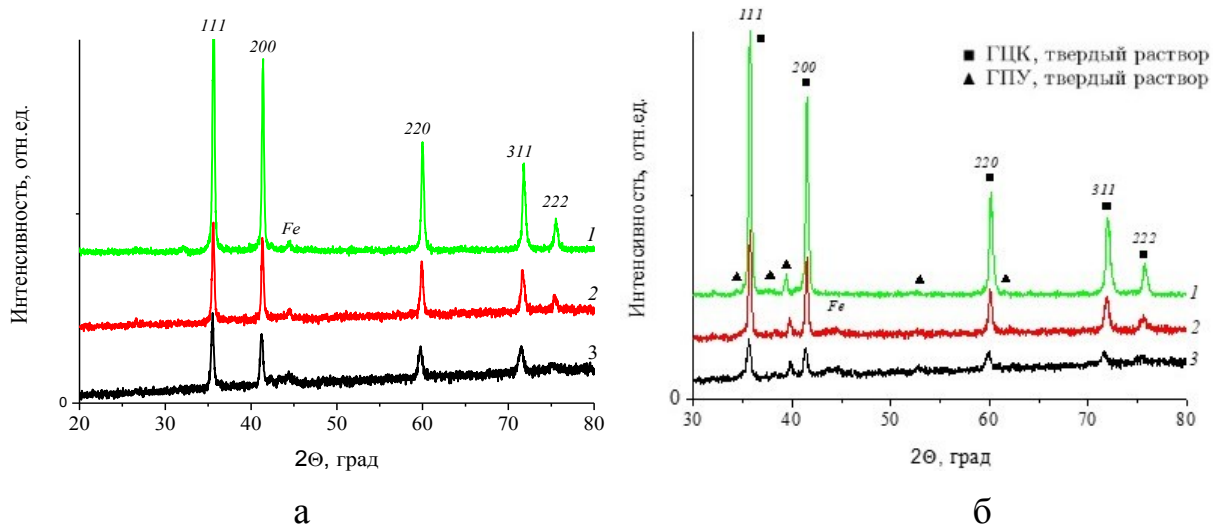


Рисунок 73 – Дифрактограммы продуктов теплового взрыва смесей ВЭС TaTiNbVW+5C (а) и ВЭС TaNbVMoW+5C (б): 1 – 5 мин ВЭМО, 2 – 20, 3 – 40

В результате воспламенения этих смесей образуются высокоэнтропийные карбиды. Продуктом синтеза в системе TaTiNbVW+5C является однофазный высокоэнтропийный карбид TaTiNbVWC₅ с гранецентрированной кубической (ГЦК) структурой. Параметры элементарной ячейки этой фазы соответствуют параметру ячейки спеченного карбида аналогичного химического состава 4.36(2)Å [150]. В системе TaNbVMoW+5C также основной фазой продукта является высокоэнтропийный карбид TaNbVMoWC₅ с ГЦК структурой, параметр элементарной ячейки которого близок к известному параметру ячейки спеченного карбида 4.34(0)Å [150]. Но в этой системе наблюдаются также вторая фаза с гексагональной структурой с параметрами $a = 2.99\text{Å}$, $c = 4.71\text{Å}$, близкими к параметрам карбидов Mo₂C и W₂C. Это позволяет допустить присутствие многокомпонентного гексагонального карбида на основе этих металлов. Оценка по методу корундовых чисел показала, что количество гексагональной фазы составляет $5 \pm 2,5\%$. Необходимо отметить также, что при увеличении t_a параметры решетки кубических карбидов также увеличиваются (Таблица 23); это явление требует дальнейшего изучения [148].

Таблица 23 – Параметры ячейки продуктов, полученных при тепловом взрыве

№	Смесь	t_a , мин	Параметр, Å
1	ВЭС TaTiNbVW+5C	5	4,3556
2		20	4,3638
3		40	4,3756
4	ВЭС TaNbVMoW+5C	5	4,3478
5		20	4,3553
6		40	4,3693

5.4 Выводы по главе

Показана возможность получения керметов со связкой из высокоэнтропийного соединения CrFeCoNiCu при использовании в качестве энергетической добавки смеси титана с углеродом, образующей частицы TiC. Это позволяет снизить энергетические затраты при получении кермета за счет проведения процесса в режиме горения или теплового взрыва. При начальной температуре 500 °C предел горения образцов наступает при концентрации Ti+C - 30 масс.%. При синтезе кермета связка из высокоэнтропийного сплава CrFeCoNiCu распадается на несколько фаз, но основу сплава составляет 5-компонентная фаза с усредненной формулой $Cu_{1,2}Fe_{1,4}Ni_{1,4}Co_{1,4}Cr$.

Представлен новый метод синтеза высокоэнтропийных карбидов, сочетающий предварительную ВЭМО и СВС в режиме теплового взрыва. Впервые исследовано формирование структуры ВЭК TaTiNbVWC₅ и TaNbVMoWC₅ непосредственно в режиме теплового взрыва. Температура воспламенения ВЭС TiVNbTaW и VNbMoTaW с углеродом при увеличении скорости нагрева увеличивалась от 840 до 940 °C. Для получения высокоэнтропийных карбидов оптимальным является трехстадийный процесс, включающий получение порошков высокоэнтропийных твердых растворов металлов, их кратковременную ВЭМО с углеродом и нагрев образцов из спрессованных смесей до температуры теплового взрыва.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Показано, что метод высокоэнергетической механической обработки позволяет синтезировать порошки высокоэнтропийных сплавов: CrFeCoNiCu за 120 минут и TiCrFeNiCu за 30 минут. Установлено, что в результате механосинтеза в системе Cr-Fe-Co-Ni-Cu формируется однофазный твердый раствор замещения с ГЦК структурой, а в системе Ti-Cr-Fe-Ni-Cu однофазный твердый раствор замещения с ОЦК структурой.

2. Исследована термическая стабильность синтезированного высокоэнтропийного сплава CrFeCoNiCu. Показано, что исходный однофазный твердый раствор CrFeCoNiCu при температуре 600 °С образует две фазы с ОЦК и ГЦК структурами; при 800 °С формируются две фазы с близкими структурами – ГЦК¹ на основе меди и ГЦК², обедненная медью; при 1000 °С основу сплава составляет обедненная медью фаза CrFeCoNiCu_{0,5} со структурой ГЦК², а фаза на основе меди мигрирует на поверхность порошковых частиц сплава.

3. Определены режимы искрового плазменного спекания (температура, давление, продолжительность выдержки) порошков высокоэнтропийных сплавов CrFeCoNiCu и TiCrFeNiCu. Установлено, что оптимальным режимом для искрового плазменного спекания материала на основе сплава CrFeCoNiCu является выдержка в течение 10 минут при температуре 800 °С и одноосном давлении 50 МПа. При этом основу материала составляют фазы ГЦК¹ (параметр элементарной ячейки $a = 3,611 \pm 0,001 \text{ \AA}$) и ГЦК² ($a = 3,580 \pm 0,001 \text{ \AA}$), также отмечено присутствие дисперсно-упрочняющих наночастиц на основе оксида хрома. Повышение температуры спекания до 1000 °С приводит к тому, что фаза на основе меди выходит из образца (по-видимому, вследствие выдавливания расплава) и основу материала составляет однофазный эквиатомный сплав CrFeCoNiCu_{0,5} с ГЦК² структурой. Для порошка TiCrFeNiCu показана возможность спекания при температуре до

700 °С, при этом исходная ОЦК фаза распадалась на две фазы с ГЦК и ОЦК структурами.

4. С помощью оптимизированных режимов получены консолидированные материалы на основе CrFeCoNiCu и TiCrFeNiCu, изучены их свойства. Материал на основе CrFeCoNiCu имеет плотность до 8,2 г/см³ (пористость около 1,5 %), обладает высокой микротвердостью 4,86 ГПа, прочностью на изгиб до 1,3 ГПа, а при испытаниях микроколонок диаметром 1 – 2 мкм он показал прочность на сжатие 2 ГПа. Этот материал обладает удельным электросопротивлением $6,87 \cdot 10^{-7}$ Ом·м и слабым ферромагнетизмом (коэрцитивная сила составляет 5,5 кА/м). Микротвердость материала TiCrFeNiCu, полученного из наноструктурированных порошков, составляет 7,7 ГПа, что в несколько раз выше микротвердости аналогичных материалов, спеченных из смеси исходных порошков (2,1 ГПа).

5. Изучены зависимости температуры воспламенения, скорости горения и состава продуктов горения в системе Ti-C-Cr-Fe-Co-Ni-Cu, где реакция образования TiC служила источником тепловыделения, а высокоэнтропийная связка вводилась в реакционную смесь либо в виде отдельных металлических порошков, либо в виде готового сплава. Обнаружены различия скорости горения в зависимости от формы вводимой металлической связки. Впервые показана возможность получения методом СВС керамико-металлического материала TiC – CrFeCoNiCu с содержанием высокоэнтропийного связующего CrFeCoNiCu от 30 до 70 мас.%. Исследования его микроструктуры показали, что карбидные зерна размером 1 – 5 мкм равномерно распределены в матрице из высокоэнтропийного сплава.

6. Разработан способ механосинтеза высокоэнтропийных сплавов TiVNbTaW, TiVNbMoTa, VNbMoTaW. Исследована динамика формирования однофазной ОЦК структуры твердых растворов в течение 180 минут высокоэнергетической механической обработки. Показано, что полученные

порошки могут быть использованы как для получения консолидированных материалов, так и в качестве прекурсоров для реакции с углеродом для синтеза высокоэнтропийных карбидов. Консолидированные материалы обладают высокой твердостью: TiVNbMoTa – 6 ГПа, TiVNbTaW – 8,54 ГПа, VNbMoTaW – 10,6 ГПа.

7. Представлен новый метод синтеза высокоэнтропийных карбидов, сочетающий предварительную высокоэнергетическую механическую обработку и СВС в режиме теплового взрыва. Впервые исследовано формирование структуры высокоэнтропийных карбидов TaTiNbVWC₅ и VNbMoTaWC₅ непосредственно в режиме теплового взрыва. Показано, что для получения высокоэнтропийных карбидов оптимальным является трехстадийный процесс, включающий получение порошков высокоэнтропийных сплавов, их кратковременную высокоэнергетическую механическую обработку с углеродом и нагрев образцов из спрессованных смесей до температуры теплового взрыва.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Cantor, B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys / B. Cantor, I.T.H. Chang, P. Knight, A.J.B. Vincent // Mater. Sci. Eng. A. – 2004. – V. 375-377. – P. 213-218.
2. Yeh, J.-W. Formation of simple crystal structures in Cu-Co-Ni-Cr-Al-Fe-Ti-V alloys with multiprincipal metallic elements / J.-W. Yeh, S.-K. Chen, J.-Y. Gan, S.-J. Lin, T.-Sh. Chin, T.-T. Shun, C.-H. Tsau, Sh.-Y. Chang // Metall. Mater. Trans. – 2004. – V. 35. – P. 2533-2536.
3. Yeh, J.-W. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes / J.-W. Yeh, S.-K. Chen, S.-J. Lin, J.-Y. Gan, T.-Sh. Chin, T.-T. Shun, C.-H. Tsau, Sh.-Y. Chang // Adv. Eng. Mater. – 2004. – V. 6. – № 5. – P. 299-303.
4. Yeh, J.-W. Recent Progress in high-entropy alloys / J.-W. Yeh // Annales De Chimie – Science des Materiaux. – 2006. – V. 31 – P. 633-648.
5. Yeh, J. W. Highentropy alloys – a new era of exploration / J.-W. Yeh, Y.-L. Chen, S.-J. Lin, S.-K. Chen // Mater. Sci. Forum. – 2007. – V. 560 – P. 1-9.
6. Chin-You, H. On the superior hot hardness and softening resistance of AlCoCr_xFeMo_{0.5}Ni high-entropy alloys / H. Chin-You, J. Chien-Chang, W. Woei-Ren, Sh. Tsing-Shien, Y. Jien-Wei, Ch. Swe-Kai // Materials Science and Engineering. – 2011. – V. 528 – № 10-11. – P. 3581-3588.
7. Senkov, O.N. Mechanical properties of Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ and V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ refractory high entropy alloys / O.N. Senkov, G.B. Wilks, J.M. Scott, D.B. Miracle // Intermetallics. – 2011. – V. 19 – № 5. – P. 698-706.
8. Tsai, M.H. Thermal stability and performance of NbSiTaTiZr V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ high entropy alloy barrier for copper metallization / M.H. Tsai, C.W. Wang, C.W. Tsai, W.J. Shen, J.W. Yeh, J.Y. Gan, W.W. Wu // Journal of the Electrochemical Society. – 2011 – V. 158 – № 11 – P. 1161-1165.

9. Chuang, M.H. Microstructure and wear behavior of Al_xCo_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_y high entropy alloys / M.H. Chuang, M.H. Tsai, W.R. Wang, S.J. Lin, J.W. Yeh // *Acta Materialia*. – 2011 – V. 59 – №16 – P. 6308-6317.
10. Kiran Kumar, N.A.P. Microstructural stability and mechanical behavior of FeNiMnCr high entropy alloy under ion radiation / N.A.P. Kiran Kumar, C. Li, K.J. Leonard, H. Bei, S.J. Zinkle // *Acta Materialia*. – 2016. – V. 113 – P. 230-244.
11. Zhang, Y. Microstructures and properties of high-entropy alloys / Y. Zhang, T.T. Zuo, Z. Tang, M.C. Gao, K.A. Dahmen, P.K. Liaw, Z.P. Lu // *Progress in Mater. Sci.* – 2014. – V. 61 – P. 1-93.
12. Gludovatz, B. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications / B. Gludovatz, A. Hohenwarter, D. Catoor, E.H. Chang, E.P. George, R.O. Ritchie // *Science*. – 2014. – V. 345 – P.1153-1158.
13. Yunzhu, Shi. Corrosion-Resistant High-Entropy Alloys: A Review / Shi. Yunzhu, B. Yang, P.K. Liaw //, *Metals*. – 2017. – V. 7 – P. 43.
14. Pachauri, P. Effect of powder metallurgy on high entropy alloy materials: A review / P. Pachauri, A. Kumar, M. Maurya // *Materials Today Proceedings*. – 2021. – V. 47 – № 6. – P. 1-8.
15. Otto, F. The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy / F. Otto, A. Dlouhy, Ch. Somsen, H. Bei, G. Eggeler, E.P. George // *Acta Materialia*. – 2013. – V. 61. – P. 5743-5755.
16. Kozelj, P. Discovery of a FeCoNiPdCu High-Entropy Alloy with Excellent Magnetic Softness / P. Kozelj, P. S. Vrtnik, A. Jelen, M. Krnel, D. Gačnik, G. Dražić, A. Meden, M. Wencka, D. Jezeršek, J. Leskovec, S. Maiti, W. Steurer, J. Dolinšek // *Adv. Eng. Mater.* – 2019. – V. 21. – № 5 – P. 1801055.
17. Li, Z. Mechanical properties of high-entropy alloys with emphasis on face-centered cubic alloys / Z. Li, S. Zhao, R.O. Ritchie, M.A. Meyers // *Progress in Materials Science*. – 2018. V. 102. – P. 296-345.

18. Gao, M.C. Fundamentals and Applications. High-Entropy Alloys / M.C. Gao, J.W. Yeh, P.K. Liaw, Y. Zhang // Springer. – 2016. – P. 516.
19. Murty, B.S. High-Entropy Alloys. Second edition / B.S. Murty, J.W. Yeh, S. Ranganathan, P.P. Bhattacharjee // Amsterdam: Elsevier. – 2019. – P. 374.
20. Guo, S. Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid solution phase or amorphous phase / S. Guo, C.T. Liu // Prog. Nat. Sci. – 2011. – V. 21. – P. 433-446.
21. Zhang, Y. High-Entropy Materials. A brief introduction / Y. Zhang // Singapore: Springer Nature. – 2019. – P. 159.
22. Yang, X. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys / X. Yang, Y. Zhang // Materials Chemistry and Physics. – 2012. – V. 132. – P. 233-238.
23. Zhang, Y. Solid-Solution Phase Formation Rules for Multi-component Alloys / Y. Zhang, Y.J. Zhou, J.P. Lin, G.L. Chen, P.K. Liaw // Advanced Engineering Materials. – 2008. – V. 10. – № 6. – P. 534-538.
24. Ye, Y.F. High-entropy alloy: challenges and prospects / Y.F. Ye, Q. Wang, J. Lu, C.T. Liu, Y. Yang // Materials Today. – 2016. – V. 19. – № 6. – P. 349-362.
25. Yeh, J.W. Alloy design strategies and future trends in high-entropy alloys / J.W. Yeh // JOM. – 2013. – V. 65. – № 12. – P. 1759-1771.
26. Guo, S. Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys / S. Guo, C. Ng, J. Lu, C.T. Liu // J. Appl. Phys. – 2011. – P. 109.
27. Tian, F. Empirical design of single phase high-entropy alloys with high hardness / F. Tian, L.K. Varga, N. Chen, J. Shen, L. Vitos // Intermetallics. – 2015. – V. 58 – P. 1-6.
28. Miracle, D.B. A critical review of high entropy alloys and related concepts / D.B. Miracle, O.N. Senkov // Acta Mater. – 2017. – V. 122. – P. 448-511.

29. Dong, Y. Effects of electro-negativity on the stability of topologically close-packed phase in high entropy alloys / Y. Dong, Y. Lu, L. Jiang, T. Wang, Y. Lu // *Intermetallics*. – 2014. – V. 52. – P. 105-109.
30. Yurchenko, N. Laves-phase formation criterion for high-entropy alloys / N. Yurchenko, N. Stepanov, G. Salishchev // *Materials Science and Technology*. – 2016. – V. 33. – № 1. – P. 17-22.
31. Poletti, M.G. Electronic and thermodynamic criteria for the occurrence of high entropy alloys in metallic systems / M.G. Poletti, Battezzati L. // *Acta Materialia*. – 2014. – V. 75 – P. 297-306.
32. Kitagawa, J. *Advances in High-Entropy Alloys* / J. Kitagawa // *Materials Research, Exotic Properties and Applications*. – 2021. – P. 154.
33. Yeh, J.-W. Physical metallurgy of high-entropy alloys / J.-W. Yeh // *JOM*. – 2015. – V. 67. – № 10. – P. 2254-2261.
34. George, E. P. High- entropy alloys / E.P.George, D. Raabe, R.O. Ritchie // *Nat. Rev. Mater.* – 2019. – V. 4. – P. 515-534.
35. Tsai, M.H. High-entropy alloys: A critical review / M.H. Tsai, J.W. Yeh // *Materials Research Letters*. – 2014. – V. 2 – № 3 – P. 107-123.
36. Pickering, E.J. High-entropy alloys: a critical assessment of their founding principles and future prospects / E.J. Pickering, N.G. Jones // *International Materials Reviews*. – 2016. – V. 61. – № 3 – P. 183-202.
37. Wang, S. Atomic structure modeling of multi-principal-element alloys by the principle of maximum entropy / S. Wang // *Entropy*. – 2013. – V. 15. – P. 5536-5548.
38. Tong, C.J. Microstructure Characterization of Al_xCoCrCuFeNi High-Entropy Alloy System with Multiprincipal Elements / C.J. Tong, Y.L. Chen, S.K. Chen, J.W. Yeh, T.T. Shun, C.H. Tsau, S.J. Lin, S.Y. Chang // *Metallurgical and Materials Transactions*. – 2005. – V. 36. – P. 881-893.
39. Tsai, K.-Y. Sluggish diffusion in Co-Cr-Fe-Mn-Ni high-entropy alloys / K.-Y. Tsai, M.-H. Tsai, J.-W. Yeh // *Acta Mater.* – 2013. – V. 61. – P. 4887-4897.

40. Kucza, W. Studies of “sluggish diffusion” effect in Co-Cr-Fe-Mn-Ni, Co-Cr-Fe-Ni and Co-Fe-Mn-Ni high entropy alloys; determination of tracer diffusivities by combinatorial approach / W. Kucza, J. Dąbrowa, G. Cieślak, K. Berent, T. Kulik, M. Danielewski // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017, 2018. – P. 920-928, 731.
41. Verma, V. On Interdiffusion in FeNiCoCrMn High Entropy Alloys / V. Verma, T. Tripathi, K.N. Kulkarni // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. – 2017. – V. 38. – P. 445-456.
42. Kulkarni, K. Investigations of quaternary interdiffusion in a constituent system of high entropy alloys / K. Kulkarni, G. P. S. Chauhan // *AIP Advances*. – 2015. – V. 5. – P. 097162.
43. Divinski, S.V. High-Entropy Alloys: Diffusion / S.V. Divinski, O.A. Lukianova, G. Wilde, A. Dash, N. Esakkiraja, A. Paul // *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. – 2020. – V. 237. – P. 118136.
44. Ranganathan, S. Alloyed Pleasures: Multimetallic Cocktails / S. Ranganathan // *Curr. Sci*. – 2003. – V. 85. – P. 1404-1406.
45. Рогачев, А.С. Структура, стабильность и свойства высокоэнтропийных сплавов / А.С. Рогачев // *Физика металлов и металловедение*. – 2020. – Т. 121. – № 8. – С. 807-841.
46. Torralba, J.M. High-entropy alloys fabricated via powder metallurgy. A critical review / J.M. Torralba, P. Alvaredo, A. García-Junceda // *Powder Metallurgy*. – 2019. – V. 62. – № 2. – P. 84-114.
47. Li, Z. Combinatorial metallurgical synthesis and processing of high-entropy alloys / Z. Li, A. Ludwig, A. Savan, H. Springer, D. Raabe, J. Mater // *Res*. – 2018. – P. 1-14.
48. Ren, X. Review on Preparation Technology and Properties of Refractory High Entropy Alloys / X. Ren, Y. Li, Y. Qi, B. Wang // *Materials*. – 2022. – V. 15. – P. 2931.

49. Velo, I.L. Fabrication and characterization of WC-HEA cemented carbide based on the CoCrFeNiMn high entropy alloy / I.L. Velo, F.J. Gotor, M.D. Alcalá, C. Real, J.M. Córdoba // *J. Alloys Compd.* – 2018. – V. 746. – P. 1-8.
50. Rogal, L. Effect of SiC nano-particles on microstructure and mechanical properties of the CoCrFeMnNi high entropy alloy / L. Rogal, D. Kalita, A. Tarasek, P. Bobrowski, F. Czerwinski // *J. Alloys Compd.* – 2017. – V. 708. – P. 344-352.
51. Jiang, P.F. Fabrication and wear behavior of TiC reinforced FeCoCrAlCu-based high entropy alloy coatings by laser surface alloying / P.F. Jiang, C.H. Zhang, S. Zhang, J.B. Zhang, J. Chen, Y. Liu // *Mater. Chem. Phys.* – 2020. – V. 255. – P. 123571.
52. Cai, Y. Fracture and wear mechanisms of FeMnCrNiCo + x(TiC) composite high-entropy alloy cladding layers / Y. Cai, L. Zhu, Y. Cui, M. Shan, H. Li, Y. Xin, J. Han // *Appl. Surf. Sci.* – 2021. – V. 543. – P. 148794.
53. Wang, Z. The microstructure and properties of novel Ti(C,N)-based cermets with multi-component CoCrFeNiCu high-entropy alloy binders / Z. Wang, J. Xiong, Z. Guo, T. Yang, J. Liu, B. Chai // *Mater. Sci. Eng.* – 2019. – V. 766. – P. 138345.
54. Rogachev, A.S. Combustion synthesis of TiC-based ceramic-metal composites with high entropy alloy binder / A.S. Rogachev, S.G. Vadchenko, N.A. Kochetov, D.Yu. Kovalev, I.D. Kovalev, A.S. Shchukin, A.N. Gryadunov, F. Baras, O. Politano // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2020. – V. 40. – P. 2527-2532.
55. Akrami, S. High-entropy ceramics: Review of principles, production and applications / S. Akrami, P. Edalati, M. Fuj, K. Edalati // *Materials Science and Engineering.* – 2021. – V. 146. – P. 100644.
56. Oses, C. High-entropy ceramics / C. Oses, C. Toher, S. Curtarolo // *Nature Reviews Materials.* – 2020. – V. 5. – P. 295-309.
57. Xiang, H. High-entropy ceramics: Present status, challenges, and a look forward / H. Xiang, Y. Xing, F. Dai, H. Wang, L. Su, L. Miao, Y. Zhou // *Journal of Advanced Ceramics.* – 2021. – V. 10. – № 3. – P. 385-441.

58. Rost, C.M. Entropy-stabilized oxides / C.M. Rost, E. Sacht, T. Borman, A. Moballegh, E.C. Dickey, D. Hou, J.L. Jones, St. Curtarolo, J.-P. Maria // *Nat. Commun.* – 2015. – V. 6 – P. 8485.
59. Gild, J. High-entropy metal diborides: a new class of high-entropy materials and a new type of ultrahigh temperature ceramics / J. Gild, Y. Zhang, T. Harrington, S. Jiang, T. Hu, M.C. Quinn, W.M. Mellor, N. Zhou, K.S. Vecchio, J. Luo // *Sci. Rep.* – 2016. – V. 6 – P. 37946.
60. Sarker, P. High-entropy high-hardness metal carbides discovered by entropy descriptors / P. Sarker, T. Harrington, C. Toher, C. Oses, M. Samiee, J.-P. Maria, D.W. Brenner, K.S. Vecchio, St. Curtarolo // *Nature communications.* – 2018. – V. 9. – P.4980.
61. Castle, E. Processing and properties of high-entropy ultra-high temperature carbides / E. Castle, T. Csanádi, S. Grasso, J. Dusza, M.J. Reece // *Sci. Rep.* – 2018. – V. 8. – P. 8609.
62. Yan, X. (Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})C high-entropy ceramics with low thermal conductivity / X. Yan, L. Constantin, Y.F. Lu, J.-F. Silvain, M. Nastasi, B. Cui // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 2018. – V. 101. – P. 4486-4491.
63. Wang, Z. High-entropy carbide ceramics: A perspective review / Z. Wang, Z.T. Li, S.J. Zhao, Z.G. Wu // *Tungsten.* – 2021. – V. 3. – P. 131-142.
64. Wang, Y. Processing and properties of high entropy carbides / Y. Wang // *Advances in Applied Ceramics.* – 2021. – V. 121. – № 2. – P. 57-78.
65. Ge, H. Local Lattice Distortion in High-Entropy Carbide Ceramics / H. Ge, C. Cui, H. Song, F. Tian // *Metals.* – 2021. – V. 11. – P. 1399.
66. Jin, T. Mechanochemical-assisted synthesis of high-entropy metal nitride via a soft urea strategy / T. Jin, X. Sang, R.R. Unocic, R.T. Kinch, X. Liu, J. Hu, H. Liu, Sh. Dai // *Adv. Mater.* – 2018. – V. 30. – P. 1707512.
67. Zhang, R.-Z. Data-driven design of ecofriendly thermoelectric high-entropy sulfides / R.-Z. Zhang, F. Gucci, H. Zhu, K. Chen, M.J. Reece // *Inorg. Chem.* – 2018. – V. 57. – P. 13027-13033.

68. Gild, J. A high-entropy silicide: $(\text{Mo}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{W}_{0.2})\text{Si}_2$ / J. Gild, J.L. Braun, K. Kaufmann, E. Marin, T. Harrington, P. Hopkins, K. Vecchio, J. Luo // *J. Materiomics*. – 2019. – V. 5. – P. 337-343.
69. Verma, A. High temperature wear in CoCrFeNiCu_x high entropy alloys: The role of Cu / A. Verma, P. Tarate, A.C. Abhyankar, M.R. Mohape, D.S. Gowtam // *Scr. Mater.* – 2019. – V. 161. – P. 28-31.
70. Zhang, L.J. The microstructural evolution and hardness of the equiatomic CoCrCuFeNi high-entropy alloy in the semi-solid state / L.J. Zhang, J.T. Fan, D.J. Liu, M.D. Zhang, P.F. Yu, Q. Jing, R. Liu // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – V. 745. – P.75-83.
71. Wu, B. Microstructures and thermodynamic properties of high-entropy alloys CoCrCuFeNi / B. Wu, Z. Xie, J. Huang, J. Lin, Y. Yang, L. Jiang, B. Wu, B. Sa // *Intermetallics*. – 2018. – V. 93. – P. 40-46.
72. Li, J. Study on microstructure of fiber laser welding of CoCrCuFeNi high entropy alloy / J. Li, H. Zhao, N. Zhou, Y. Zhang, Q. Qin, D. Wang, J. Jiao, G. Tang, Y. Li // *Materials*. – 2022. – V. 15. – P. 8777.
73. Sobiyi, K. Microstructure and Tribological Behaviour of CrCuFeNiTi High Entropy Alloys / K. Sobiyi, M. Bodunrin, E. Akinlabi, B. Obadele // *MATEC Web of Conferences*. – 2016. – V. 82. – P. 02007.
74. Mukanov, S. The Effect of Copper on the Microstructure, Wear and Corrosion Resistance of CoCrCuFeNi High-Entropy Alloys Manufactured by Powder Metallurgy / S. Mukanov, P. Loginov, A. Fedotov, M. Bychkova, M. Antonyuk, E. Levashov // *Materials*. – 2023. – V. 16 – P. 1178.
75. Wang, F. Will high-entropy carbides and borides be enabling materials for extreme environments? / F. Wang, F. Monteverde, B. Cui // *International Journal of Extreme Manufacturing*. – 2023. – V. 5. – № 2. – P. 22002.
76. Srivatsan, T. High Entropy Alloys / T. Srivatsan, M. Gupta // *Materials Science*. – 2020. – P. 758.

77. Oh, S.M. Microstructural stability and mechanical properties of equiatomic CoCrCuFeNi, CrCuFeMnNi, CoCrCuFeMn alloys / S.M. Oh, S.I. Hong // *Materials Chemistry and Physics*. – 2018. – V. 210. – P. 120-125.

78. Rogal, Ł. Semi-solid processing of the CoCrCuFeNi high entropy alloy / Ł. Rogal // *Materials & Design*. – 2017. – V. 119. – P. 406-416.

79. Батаева, З.Б. Обзор исследований сплавов, разработанных на основе энтропийного подхода / З.Б. Батаева, А.А. Руктуев, И.В. Иванов, А.Б. Юргин, И.А. Батаев // *Обработка металлов*. – 2021. – Т. 23. – № 2. – С. 116-146.

80. Gu, J. Regulating the strength and ductility of a cold rolled FeCrCoMnNi high-entropy alloy via annealing treatment / J. Gu, S. Ni, Y. Liu, M. Song // *Materials Science and Engineering*. – 2019. – V. 755. – P. 289-294.

81. Li, N. Achieving a High-Strength CoCrFeNiCu High-Entropy Alloy with an Ultrafine-Grained Structure via Friction Stir Processing / N. Li, C.-L. Jia, Z.-W. Wang, L.-H. Wu, D.-R. Ni, Z.-K. Li, Y.-L. Chang // *Acta Metallurgica Sinica*. – 2020. – V. 33. – № 7. – P. 947-956.

82. Vaidya, M. High-entropy alloys by mechanical alloying: A review / M. Vaidya, G.M. Muralikrishna, B.S. Murty // *Journal of Materials Research*. – 2019. – V. 34. – № 5. – P. 664-686.

83. Аборкин, А.В. Влияние передаточного отношения на энергосиловые условия столкновения размольных тел в планетарной мельнице / А. В. Аборкин, А.И. Елкин, В.В. Рябкова, А.П. Бугаёв, А.Р. Бобожанов, М.И. Алымов // *Известия ВУЗов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. – 2025. – Т. 19. – № 1. – С. 5-14. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-1-5-14>.

84. Rogachev, A.S. Mechanical activation of heterogeneous exothermic reactions in powder mixture s/ A.S. Rogachev // *Russ. Chem. Rev.* – 2019. – V. 88. – № 9. – P. 875-900.

85. Alshataif, Y. A. Manufacturing Methods, Microstructural and Mechanical Properties Evolutions of High-Entropy Alloys: A Review / Y.A.

Alshataif, S. Sivasankaran, F.A. Al-Mufadi, A.S. Alaboodi, H.R. Ammar // *Metals and Materials International*. – 2019. – V. 26. – P. 1099-1133.

86. Аборкин, А.В. Численное исследование влияния трения на характер движения и силовые условия столкновения мелющих тел в планетарной мельнице / А.В. Аборкин, А.И. Елкин, В.В. Рябкова, А.П. Бугаев, М.И. Алымов // *Металлург*. – 2025. – № 1. – С. 108-115.

87. Горохов, Е.В. Влияние формы рабочей камеры на характер движения размольных тел в планетарной мельнице / Е.В. Горохов, В.В. Рябкова, Д.М. Бабин, А.В. Аборкин // *Фундаментальные исследования и инновационные технологии в машиностроении: Научные труды IX Международной научной конференции, посвященной 135-летию со дня рождения профессора Хрущова Михаила Михайловича*. Москва – 2025. С. 83-84.

88. Suryanarayana, C. Mechanical alloying: A novel technique to synthesize advanced materials / C. Suryanarayana // *Research*. – 2019. – P. 1-17.

89. Рогачев, А.С. Горение для синтеза материалов: введение в структурную макрокинетiku / А.С. Рогачев, А.С. Мукасян // М.: Физматлит. – 2012. – 398 с.

90. Долгобородов, А.Ю. Развитие метода механоактивации термитных смесей / А.Ю. Долгобородов, Т.И. Бородина, В.Г. Кириленко, Б.Д. Янковский, Г.Е. Вальяно, А.Н. Стрелецкий, Г.А. Воробьева // *Горение и взрыв*. – 2024. – Т. 17. – № 1. – С. 105-117.

91. Real, C. Effects of the speed ratio on the efficiency of planetary mills / C. Real, F.J. Gotor // *Heliyon*. – 2019. – V. 5. – № 2. – P. e01227. DOI:10.1016/j.heliyon.2019.e01227.

92. Thangaraju, S. Phase stability of a mechanically alloyed CoCrCuFeNi high entropy alloy / S. Thangaraju, E. Bouzy, A. Hazotte // *Adv. Eng. Mater.* – 2017. – V. 19 – P. 1700095.

93. Shkodich, N.F. Fast mechanical synthesis, structure evolution, and thermal stability of nanostructured CoCrFeNiCu high entropy alloy / N.F.

Shkodich, I.D. Kovalev, K.V. Kuskov, D.Yu. Kovalev, Yu.S. Vergunova, Yu.B. Scheck, S.G. Vadchenko, O. Politano, F. Baras, A.S. Rogachev // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2022. – V. 893. – P. 161839.

94. Marych, M.V. The influence of synthesis conditions on the phase composition, structure, and properties of the high-entropy Ti–Cr–Fe–Ni–Cu alloy / M.V. Marych, G.A. Bagliuk, A.A. Mamonova, A.N. Gripachevskii // *Powder metallurgy and metal ceramics*. – 2019. – V. 57. – P. 9-10. DOI 10.1007/s11106-019-00012-z.

95. Kuziora, P. Why the ball to powder ratio (BPR) is insufficient for describing the mechanical ball milling process / P. Kuziora, M. Wyszynska, M. Polanski, J. Bystrzycki // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2014. – V. 39. – № 18. – P. 9883-9887. DOI:10.1016/j.ijhydene.2014.03.00.

96. Zhang, B. A new mechanism for improving electromagnetic properties based on tunable crystallographic structures of FeCoNiSi x Al 0.4 high entropy alloy powders / B. Zhang, Y. Duan, Y. Cui, G. Ma, T. Wang, X. Dong // *RSC Adv*. – 2018. – V. 8. – P. 14936-14946. DOI:10.1039/c8ra01762j.

97. Kumar, A. Mechanically alloyed high entropy alloys: Existing challenges and opportunities / A. Kumar, A. Singh, A. Suhane // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2022. – V. 17. – P. 2431-2456. DOI:10.1016/j.jmrt.2022.01.141.

98. Pandey, V.K. Phase evolution and thermal stability of mechanically alloyed CoCrCuFeNi high entropy alloy / V.K. Pandey, V. Shivam, B.N. Sarma, N.K. Mukhopadhyay // *Mater. Res. Express*. – 2019. – V. 6. – P. 1265b9. DOI: 10.1088/2053-1591/ab618f.

99. Praveen, S. Phase Evolution and Densification Behavior of Nanocrystalline Multicomponent High Entropy Alloys During Spark Plasma Sintering / S. Praveen, B.S. Murty, R.S. Kottada // *JOM*. – 2013. – V. 65. – № 12. – P. 1797-1804. DOI:10.1007/s11837-013-0759-0.

100. Liu, Q. Microstructure and mechanical properties of ultra-fine grained MoNbTaTiV refractory high-entropy alloy fabricated by spark plasma sintering /

Q. Liu, G. Wang, X. Sui, Y. Liu, X. Li, J. Yang // Journal of Materials Science and Technology – 2019. – V. 35. – № 11. – P. 2600-2607. DOI:10.1016/j.jmst.2019.07.013.

101. Wang, G. Synthesis and thermal stability of a nanocrystalline MoNbTaTiV refractory high-entropy alloy via mechanical alloying / G. Wang, Q. Liu, J. Yang, X. Li, X. Sui, Y. Gu, Y. Liu // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2019. – V. 84.– P. 104988. DOI:10.1016/j.ijrmhm.2019.104988.

102. Kang, B. Ultra-high strength WNbMoTaV high-entropy alloys with fine grain structure fabricated by powder metallurgical process / B. Kang, J. Lee, H.J. Ryu, S.H. Hong // Materials Science and Engineering. – 2017. – V. 712. – P. 616-624 DOI:10.1016/j.msea.2017.12.021.

103. Chen, C.-L. Influence of V and Heat Treatment on Characteristics of WMoNbTaV Refractory High-Entropy Alloy Coatings by Mechanical Alloying / C.-L. Chen, S. Sutrisna // Coatings. – 2021. – V. 11. – № 3. – P. 265. DOI:10.3390/coatings11030265.

104. Mukanov, S. The Effect of Copper on the Microstructure, Wear and Corrosion Resistance of CoCrCuFeNi High-Entropy Alloys Manufactured by Powder Metallurgy / S. Mukanov, P. Loginov, A. Fedotov, M. Bychkova, M. Antonyuk, E. Levashov // Materials. – 2023. – V. 16. – P. 1178. DOI:10.3390/ma16031178.

105. Cavaliere, P. Spark Plasma Sintering of Materials. Advances in Processing and Applications / P. Cavaliere // Springer. – 2019. – P. 781. DOI:10.1007/978-3-030-05327-7.

106. Monchoux, J.-P. Elaboration of Metallic Materials by SPS: Processing, Microstructures, Properties, and Shaping / J.-P. Monchoux, A. Couret, L. Durand, T. Voisin, Z. Trzaska, M. Thomas // Metals. – 2021. – V. 11. – P. 322. DOI: 10.3390/met11020322.

107. Sharma, A. S. High-entropy alloys and metallic nanocomposites: Processing challenges, microstructure development and property enhancement /

A.S. Sharma, S. Yadav, K. Biswas, B. Basu // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. – 2018. – V. 131. – P. 1-42. DOI: 10.1016/j.mser.2018.04.003.

108. Райченко, А.И. Основы процесса спекания порошков пропусканием электрического тока / А.И. Райченко // М.: Металлургия. – 1987. – 128с.

109. Rajendrachari, S. An Overview of High-Entropy Alloys Prepared by Mechanical Alloying Followed by the Characterization of Their Microstructure and Various Properties / S. Rajendrachari // *Alloys*. – 2022. – V. 1. – P. 116-132. DOI: 10.3390/alloys1020008.

110. Вадченко, С.Г. Формирование продуктов при воспламенении, горении и плавлении смесей высокоэнтропийного сплава FeNiCoCrCu с титаном и углеродом / С.Г. Вадченко, Ю.С. Вергунова, А.С. Рогачев, И.Д. Ковалев, Н.И. Мухина // *Известия ВУЗов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. – 2023. – Т. 17. – № 1. – С. 28-38. DOI: 10.17073/1997-308X-2023-1-28-38.

111. Мержанов, А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений / А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская // *ДАН СССР*. – 1972. – Т. 204. – № 2. – С. 366-369.

112. Кириленко, В.Г. Нанотермиты с управляемыми характеристиками горения - новые возможности для микротрастеров / В.Г. Кириленко, А.Ю. Долгобородов, М.А. Бражников // *Горение и взрыв*. – 2025. – Т. 18. – № 3. – С. 108-123.

113. Левашов, Е.А. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Е.А. Левашов, А.С. Рогачев, В.И. Юхвид, И.П. Боровинская // Москва: БИНОМ. – 1999. – 176 с.

114. Левашов, Е.А. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза: учеб, пособие /

Е.А. Левашов, А.С. Рогачев, В.В. Курбаткина, Ю.М. Максимов, В.И. Юхвид // М.: Изд. Дом МИСиС. – 2011. – 377с.

115. Бобожанов, А.Р. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез высокоэнтропийных материалов: Обзор / А.Р. Бобожанов, А.С. Рогачев // Известия ВУЗов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2024. – Т. 18. – № 6. – С. 5-16. DOI: 10.17073/1997-308X-2024-6-5-16.

116. Санин, В.Н. Центробежная СВС-металлургия литых высокоэнтропийных сплавов системы Co-Cr-Fe-Ni-Mn, упрочняемых структурными выделениями на основе боридов и силицидов Mo и Nb / В.Н. Санин, Д.М. Икорников, О.А. Голосова, Д.Е. Андреев, В.И. Юхвид // Физическая мезомеханика. – 2021. – Т. 24. – № 4. – С. 73-82.

117. Долгобородов, А.Ю. Механоактивированный термитный состав Al/CuO / А.Ю. Долгобородов, В.Г. Кириленко, А. Н. Стрелецкий, И. В. Колбанев, А. А. Шевченко, Б. Д. Янковский, С. Ю. Ананьев, Г. Е. Вальяно // Горение и взрыв. – 2018. – Т. 11. – № 3. – С. 117-124.

118. Долгобородов, А.Ю. Механическая активация и горение нанокompозитов на основе алюминия и твердых окислителей / А.Ю. Долгобородов, А.Н. Стрелецкий, В.Г. Кириленко, Б.Д. Янковский, С.Ю. Ананьев, Л.И. Гришин // Современная химическая физика на стыке физики, химии и биологии: Сборник тезисов Международной научной конференции. Черноголовка – 2021. С. 35.

119. Долгобородов, А.Ю. Особенности получения быстрогорящих составов металл-окислитель методом предварительной механоактивации / А.Ю. Долгобородов, А.Н. Стрелецкий, В.Г. Кириленко, Т.И. Бородина, Г.Е. Вальяно, Л.И. Гришин // Тезисы XVII Всероссийского симпозиума по горению и взрыву: Тезисы докладов, Черноголовка. – 2024. – С. 85.

120. Wang, X.F. Novel microstructure and properties of multicomponent CoCrCuFeNiTi_x alloys / X.F. Wang, Y. Zhang, Y. Qiao, G.L. Chen // Intermetallics. – 2007. – V. 15. – P. 357-362.

121. Yu, P.F. The high-entropy alloys with high hardness and soft magnetic property prepared by mechanical alloying and high-pressure sintering / P.F. Yu, L.J. Zhang, H. Cheng, H. Zhang, M.Z. Ma, Y.C. Li, R.P. Liu // *Intermetallics*. – 2016. – V. 70. – P. 82-87. DOI:10.1016/j.intermet.2015.11.00.

122. Rocha-Rangel, E. Study of Al Addition on Sintered CuCrFeNiTi as a Potential Alloy for Automotive Components / E. Rocha-Rangel, I. Estrada-Guel, J.A. Castillo-Robles, J.A. Rodríguez-García, C.G. Garay-Reyes, A. Villalobos-Aragón, C.D. Gómez-Esparza, C.A. Calles-Arriaga, R. Martínez-Sánchez // *Metals*. – 2023. – V. 13. – P. 77. DOI: 10.3390/met13010077.

123. Yao, H.W. Mechanical properties of refractory high-entropy alloys: Experiments and modeling / H.W. Yao, J.W. Qiao, J.A. Hawk, H.F. Zhou, M.W. Chen, M.C. Gao // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – V. 696. – P. 1139-1150. DOI:10.1016/j.jallcom.2016.11.188.

124. Poulia, A. An evaluation of the microstructural aspects, mechanical properties and dry sliding wear response of MoTaNbVTi refractory high entropy alloy / A. Poulia, E. Georgatis, A. Karantzalis // *Met. Mater. Int.* – 2019. – V. 25. – P. 1529-1540. DOI: 10.1007/s12540-019-00283-6.

125. Sangiovanni, D. G. Enhancing plasticity in high-entropy refractory ceramics via tailoring valence electron concentration / D.G. Sangiovanni, W. Mellor, T. Harrington, K. Kaufmann, K. Vecchio // *Materials & Design*. – 2021. – V. 209. – P. 109932.

126. Iwan, S. Experimental and computational studies on high-entropy carbide MoNbTaVWC₅ under high pressures / S. Iwan, M.Sh. Ahmad, Ch.-Ch. Chen, Sh.A. Catledge, Y.K. Vohra // *J. Appl. Phys.* – 2025. – V. 138. – P. 145901. DOI: 10.1063/5.0291488.

127. Liu, D. Phase evolution and properties of (VNbTaMoW)C high entropy carbide prepared by reaction synthesis / D. Liu, A. Zhang, J. Jia, J. Meng, B. Su // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2020. – V. 40. – P. 2746-2751. DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2020.03.020.

128. Moskovskikh, D.O. High-entropy (HfTaTiNbZr)C and (HfTaTiNbMo)C carbides fabricated through reactive high-energy ball milling and spark plasma sintering / D.O. Moskovskikh, S. Vorotilo, A.S. Sedegov, K.V. Kuskov, K.V. Bardasova, P.V. Kiryukhantsev-Korneev, M. Zhukovskiy, A.S. Mukasyan // *Ceramics International*. – 2020. – V. 46. – P. 19008-19014. DOI:10.1016/j.ceramint.2020.04.230.

129. Vadchenko, S.G. Burning Velocity of Double-Layer Ti + 2B Strips: Influence of Clearance Space / S.G. Vadchenko, O.D. Boyarchenko // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. – 2018. – V. 27. – № 2. – P. 103-106. DOI: 10.3103/S1061386218020164.

130. Kamynina, O.K. Multilayer Ti-Ta-Ni-TiC-TiB Composite by Combustion-Aided Joining / O.K. Kamynina, S.G. Vadchenko, N.F. Shkodich, E.V. Petrov // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. – 2020. – V. 29 – № 4. – P. 220-224. DOI: 10.3103/S1061386220040032.

131. Vadchenko, S. G. Thermal Explosion in Various Ni-Al Systems: Effect of Mechanical Activation / S.G. Vadchenko, O.D. Boyarchenko, N.F. Shkodich, A.S. Rogachev // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. – 2013. – V. 22. – № 1. – P. 60-64.

132. Крупкин, В.Г. Влияние геометрических параметров тела на критические условия теплового взрыва при постоянной температуре на поверхности / В.Г. Крупкин, Г.Н. Мохин // *Химическая физика*. – 2015. – Т. 34 – № 2. – С. 43-48.

133. ГОСТ 20018-74 (СТ СЭВ 1253-78, ИСО 3369-75). Сплавы твердые спеченные. Метод определения плотности (с Изменениями № 1, 2, 3). – М.: 1991. – 11 с.

134. Praveen, S. Alloying behavior in multi-component AlCoCrCuFe and NiCoCrCuFe high entropy alloys / S. Praveen, B.S. Murty, R.S. Kottada // *Mater. Sci. Eng.* – 2012. – V. 534. – P. 83-89.

135. Varalakshmi, M. Formation and stability of equiatomic and nonequiatomic nanocrystalline CuNiCoZnAlTi high-entropy alloys by mechanical alloying Kamaraj / M. Varalakshmi, B.S. Murty // Metall. Mater. Trans. – 2010. – V. 41. – P. 2703-2709. DOI:10.1007/s11661-010-0344-x.

136. Rogachev, A.S. Influence of the high energy ball milling on structure and reactivity of the Ni+Al powder mixture / A.S. Rogachev, N.F. Shkodich, S.G. Vadchenko, F. Baras, D.Yu. Kovalev, S. Rouvimov, A.A. Nepapushev, A.S. Mukasyan // J. Alloys Comp. – 2013. – V. 577. – P. 600-605. DOI:10.1016/j.jallcom.2013.06.114

137. Rogachev, A.S. Reactivity of mechanically activated powder blends: Role of micro and nanostructures / A.S. Rogachev, N.F. Shkodich, S.G. Vadchenko, F. Baras, R. Chassagnon, N.V. Sachkova, O.D. Boyarchenko // Int. J. Self-Prop. High-Temp.Synth. – 2012. – V. 22. – № 4. – P. 210-216. DOI:10.3103/S1061386213040067.

138. Shkodich, N.F. Structural evolution and magnetic properties of high-entropy CuCrFeTiNi alloys prepared by high-energy ball milling and spark plasma sintering / N.F. Shkodich, M. Spasova, M. Farle, D.Yu. Kovalev, A.A. Nepapushev, K.V. Kuskov, Yu.S. Vergunova, Yu.B. Scheck, A.S. Rogachev // J. of Alloys and Compounds. – 2020. – V. 816. – P. 152611. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.152611.

139. Rogachev, A.S. Hierarchical structure and remarkable properties of the CoCrFeNiCu high entropy alloy produced by fast mechanical synthesis and spark plasma sintering / A.S. Rogachev, D.Yu. Kovalev, Yu.S. Vergunova, S.G. Vadchenko, D.O. Moskovskikh, N.Yu. Yurchenko, E.S. Panina, C. Zhang, O.V. Boyarchenko, Yu.G. Morozov, A. Sheardy, M. Zhukovskyi, A.S. Mukasyan // J. of Alloys and Compounds. – 2024. – Vol. 1002. – P. 175401.

140. Макаров, Д. Удельное сопротивление для распространенных материалов, [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.asutpp.ru/udelnoe-soprotivlenie.html>. Дата последнего обращения 18.12.25.

141. Xin, S.W. Ultrahard bulk nanocrystalline VNbMoTaW high-entropy alloy / S.W. Xin, M. Zhang, T.T. Yang, Y.Y. Zhao, B.R. Sun, T.D. Shen // *Journal of Alloys and Compounds*. –2018. – V. 769. – P. 597-604. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.07.331.

142. Гринчук, П.С. Перколяционный фазовый переход при горении гетерогенных смесей / П.С. Гринчук, О.С. Рабинович // *Физика горения и взрыва*. – 2004. – Т. 40. – № 4. – С. 41-53.

143. Прасицкий, Г.В. Параметры и техника получения теплоотводящих материалов для полупроводниковых приборов / Г.В. Прасицкий, М.В. Инюхин // *Научно-технические вестники ИТМО*. – 2014. – Т. 15. – № 2. – С. 10-19.

144. Shirasawa, N. Calculation of alloying effect on formation enthalpy of TiCu intermetallics from firstprinciples calculations for designing Ti-Cu-system metallic glasses / N. Shirasawa, Y. Takigawa, T. Uesugi, K. Higashi // *Philos. Mag. Lett.* – 2016. – V. 96. – №. 1. – P. 1-8. DOI:10.1080/09500839.2015.1134833.

145. Weimer, A.W. Carbide, nitride, and boride materials synthesis and processing / A.W. Weimer – London: Publ. Chapman & Hall, 1997. – 671 p.

146. Вадченко, С.Г. Тепловой взрыв в смесях порошков Ta-Ti-Nb-V-W-C и Ta-Nb-V-Mo-W-C / С.Г. Вадченко, Ю.С. Вергунова, А.С. Рогачев, И.Д. Ковалев, Д.Ю. Ковалев // *Физика горения и взрыва*. –2025. – Т. 61 – № 1. – С. 68-76. DOI: 10.15372/FGV2023.9370;

147. Самсонов, Г.В. Тугоплавкие соединения. Справочник. 2-е изд. / Г.В. Самсонов, И.М. Виноцкий – М.: Металлургия, 1976. – 558 с.

148. Вергунова, Ю.С. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез высокоэнтропийных карбидов в режиме безгазового теплового взрыва / Ю.С. Вергунова, С.Г. Вадченко, И.Д. Ковалев, Д.Ю. Ковалев, А.С. Рогачев, М.И. Алымов // *Доклады академии наук. Химия, науки о материалах*. – 2023. – Т. 513. – № 1. – С. 131-134. DOI: 10.31857/S268695352360023X.

149. Zhang, Y. Thermodynamic Assessment of the Nb-Ti system / Y. Zhang, H. Liu, Z. Jin // *Calphad*. – 2001. – V. 25. – № 2. – P. 305-317. DOI:10.1016/S0364-5916(01)00051-7.

150. Harrington, T.J. Phase stability and mechanical properties of novel high entropy transition metal carbides/ 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, S. Vecchio // *Acta Materialia* – 2019. – V. 166. – P. 271-280. DOI:10.1016/j.actamat.2018.12.054.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения
им. А.Г. Мержанова Российской академии наук (ИСМАН)

УТВЕРЖДАЮ
Директор ИСМАН

член-корр. РАН

М.И. Алымов

« 18 » марта 2026 г.



ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕЖИМЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИКО-МЕТАЛЛИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА КАБРИД ТИТАНА – ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫЙ СПЛАВ FeNiCoCrCu

Ноу-хау

НХ - 1 -2026

Зав.лаб. Динамики
микронеодородных
процессов,
д.ф.-м.н.

 Рогачев А.С.

в.н.с., к.ф.-м.н.

 Вадченко С.Г.

м.н.с

 Вергунова Ю.С.

Черноголовка