

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСИС»

На правах рукописи

Березин Максим Александрович

**СОЗДАНИЕ ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫХ СВЯЗОК В СИСТЕМЕ
Co-Cr-Fe-Ni-Ti ДЛЯ АЛМАЗНЫХ СЕГМЕНТОВ И КОЛЬЦЕВЫХ АЛМАЗНЫХ
СВЕРЛ**

Специальность 2.6.5 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель
канд. техн. наук, доцент
Зайцев Александр Анатольевич

Москва – 2026

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	16
1.1. Эволюция металлургических сплавов: от традиционных систем к высокоэнтропийным	16
1.2 Принципы, лежащие в основе концепции ВЭС.....	20
1.2.1 Фазовая стабильность и эффект высокой энтропии	20
1.2.2. Искажение кристаллической решетки.....	26
1.2.3. Замедленная диффузия.....	29
1.2.4. Коктейльный эффект	32
1.3. Правила Юма-Розери и термодинамические параметры для ВЭС	35
1.4. Дефекты кристаллической структуры ВЭС	40
1.5. Механизмы упрочнения и механические свойства ВЭС системы Co-Cr-Fe-Ni-X	43
1.6. Методы получения ВЭС.....	60
1.7. Алмазный режущий инструмент с металлической связкой на основе ВЭС.....	62
1.7.1 Способы изготовления АРИ	64
1.7.2 Размер, форма и концентрация алмазов	65
1.7.3 Сродство углерода к металлам	66
1.7.4 Графитизация и образование карбидов	67
1.7.5 Защитные покрытия.....	68
1.7.6 Металлические связки для АРИ.....	69
1.8 Выводы по Главе 1. Постановка целей и задач исследования.....	76
ГЛАВА 2. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	79
2.1 Исходные материалы.....	79
2.2 Механическое легирование смеси порошков	80
2.3 Гранулометрический анализ порошков.....	80
2.4 Анализ содержания примесей кислорода и азота	81
2.5 Горячее прессование.....	81
2.6 Рентгеноструктурный анализ	81
2.7 Исследование микроструктуры и элементного состава образцов.....	82

2.8 Подготовка образцов для исследования микроструктуры и фазового состава	83
2.9 Просвечивающая электронная микроскопия	83
2.10 Подготовка образцов для просвечивающей электронной микроскопии	84
2.11 Дифференциальная сканирующая калориметрия	86
2.12 Измерение плотности	86
2.13 Измерение твердости	87
2.14 Механические испытания	87
2.15 Трибологические испытания	88
2.16 Методы изготовления алмазного инструмента	89
2.17 Методы проведения испытаний алмазного инструмента	90
2.18 Термодинамическое моделирование	91
ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА ПОРОШКОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СВЯЗОК ДЛЯ АРИ НА ОСНОВЕ ВЭС СИСТЕМЫ Co-Cr-Fe-Ni-Ti	92
3.1. Обоснование выбора параметров механического легирования	95
3.2. Исследование влияния продолжительности МЛ на микроструктуру и фазовый состав порошков	96
3.3. ДСК-анализ механически легированных порошков (CoCrFeNi) _{100-x} Ti _x , полученных с использованием металлического порошка титана и гидрида титана	104
3.4 Анализ структурных превращений в механически легированных порошках (CoCrFeNi) ₈₈ Ti ₁₂ методом ПЭМ <i>in situ</i> в сочетании с дифракционным анализом	110
3.5 Исследование влияния содержания титана и способа его введения (Ti/TiH ₂) на микроструктуру, фазовый состав и механические свойства компактированных ВЭС системы Co-Cr-Fe-Ni-Ti	121
3.6 Корректировка режима МЛ с целью повышения механических свойств ВЭС системы Co-Cr-Fe-Ni-Ti	137
3.7 Обобщение результатов сравнения сплавов (CoCrFeNi) _{100-x} Ti _x , изготовленных с помощью непрерывного и периодического МЛ	169
ГЛАВА 4. ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТАЛЛ-АЛМАЗНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ВЭС СИСТЕМЫ Co-Cr-Fe-Ni-Ti	171
4.1. Получение компактных металл-алмазных композитов на основе ВЭС системы Co-Cr-Fe-Ni-Ti и качественная оценка адгезии ВЭС к алмазному монокристаллу	171

4.2 Исследование взаимодействия алмаза с ВЭС Co-Cr-Fe-Ni-Ti в процессе нагрева методом ПЭМ <i>in situ</i>	172
ГЛАВА 5. СРАВНЕНИЕ СПОСОБОВ УПРОЧНЕНИЯ СПЛАВА ВТОРИЧНЫМИ ФАЗАМИ ИЛИ ДИСПЕРСНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ. ИЗГОТОВЛЕНИЕ И ИСПЫТАНИЕ АЛМАЗНЫХ СЕГМЕНТОВ.....	181
5.1. Обоснование модификации среднеэнтропийного сплава Co-Cr-Fe-Ni дисперсными наночастицами WC и ZrO ₂	181
5.2 Исследование влияния дисперсных наночастиц WC и ZrO ₂ на микроструктуру, фазовый состав и механические свойства компактированных СЭС системы Co-Cr-Fe-Ni	182
5.3 Обобщение результатов сравнения композитов на основе CoCrFeNi, упрочнённых WC и ZrO ₂	195
5.5 Изготовление алмазных сегментов для кольцевых алмазных сверл на основе связок системы Co-Cr-Fe-Ni-Ti, дисперсионно-упрочнённых вторичными интерметаллидными фазами, или связок системы Co-Cr-Fe-Ni, дисперсно-упрочнённых наночастицами WC.....	199
5.6 Проведение стендовых испытаний кольцевых алмазных сверл на основе разработанных высокоэнтропийных и среднеэнтропийных связок в производственных условиях	202
ВЫВОДЫ.....	213
Список использованных источников	217
ПРИЛОЖЕНИЕ А	244
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	245
ПРИЛОЖЕНИЕ В	246

ВВЕДЕНИЕ

Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) представляют собой перспективный класс металлических материалов, принципиально отличающийся от традиционных сплавов, базирующихся на одном или двух основных элементах. Ключевая особенность ВЭС заключается в использовании нескольких компонентов (пяти и более) без явного доминирования одного из них, что делает неприменимым традиционное понятие основы сплава. Многие ВЭС демонстрируют высокие механические свойства (прочность, пластичность, термостабильность, коррозионная стойкость), зачастую превосходящие показатели традиционных сплавов, что делает их перспективными для ответственных инженерных применений. Широкое композиционное разнообразие ВЭС открывает возможности для направленного дизайна составов, соответствующих конкретным технологическим и эксплуатационным требованиям.

Структура ВЭС представляет собой неупорядоченный твёрдый раствор замещения, образующийся благодаря случайному распределению атомов различных элементов в узлах решётки. Различие атомных радиусов вызывает её искажение, а неупорядоченность повышает конфигурационную энтропию, стабилизируя раствор. Этот принцип лёг в основу концепции ВЭС. Однако для устойчивости многокомпонентного раствора необходима не только высокая энтропия, но и близкая к нулю или слабоотрицательная энтальпия смешения. В противном случае многокомпонентный твердый раствор может при кристаллизации распадаться с образованием металлических и интерметаллических фаз. Интерметаллиды в больших количествах ухудшают характеристики сплава, а в малых могут способствовать дисперсионному упрочнению. Этот механизм, наряду с другими (измельчением зерна, твердорастворным упрочнением и т.д.), формирует комплексное упрочнение и повышает свойства ВЭС. Ключевую роль в управлении механизмами упрочнения играют химический состав и методы синтеза ВЭС. В этом

отношении технологии порошковой металлургии, такие как высокоэнергетическое механическое легирование с последующим горячим прессованием, обладают рядом преимуществ перед традиционным литьем. Они обеспечивают получение материалов с ультрамелкозернистой и наноразмерной структурой, высокой степенью гомогенизации, а также позволяют изготавливать изделия сложной геометрии с минимальными потерями материала.

Сочетание технологий порошковой металлургии с принципами дизайна ВЭС открывает перспективу создания новых связок для алмазного режущего инструмента, превосходящих традиционные аналоги на основе кобальта и железа. Связка для алмазного инструмента должна обладать комплексом свойств: оптимальной износостойкостью, высокой адгезией к алмазу, сопротивлением ударным и циклическим нагрузкам, а также пластичностью, исключающей хрупкое разрушение. Перспективными для создания таких связок являются ВЭС на основе системы Co-Cr-Fe-Ni-Ti. Управление их свойствами достигается за счёт легирования Ti, модификации дисперсными частицами и оптимизации режимов механико-термической обработки, что позволяет целенаправленно влиять на механизмы упрочнения.

Разработка высокоэнтропийных связок в системе Co-Cr-Fe-Ni-Ti для алмазного инструмента с повышенными эксплуатационными характеристиками требует комплексного подхода, сочетающего дизайн состава и выбор технологии синтеза. Современные исследования сосредоточены на повышении прочности и пластичности таких ВЭС путём управления механизмами упрочнения и совершенствования методов производства. Эти исследования имеют стратегическое значение для развития отечественной промышленности и укрепления технологической независимости страны.

Актуальность диссертационной работы подтверждается выполнением её в соответствии с планами университета по следующим проектам:

– Проект Российского научного фонда № 22-79-10144 «Разработка высокоэнтропийных связок для нового поколения алмазного режущего инструмента с повышенными эксплуатационными характеристиками за счет комплексного модифицирования и реализации механизмов дисперсного и дисперсионного упрочнения» (тема № 8340306), 2022-2025;

– Проект Российского научного фонда № 22-79-10144-П «Разработка высокоэнтропийных связок для нового поколения алмазного режущего инструмента с повышенными эксплуатационными характеристиками за счет комплексного модифицирования и реализации механизмов дисперсного и дисперсионного упрочнения» (тема № 8340306), 2026-2027;

– Государственное задание Министерства науки и высшего образования РФ, проект № FSME-2025-0003 по теме: «Разработка на основе отечественной компонентной базы ультрамелкозернистых керамических композиционных материалов с повышенной трещиностойкостью, прочностью и износостойкостью для высоконагруженных узлов трения», 2025-2027.

Цель данной работы заключалась в разработке связок для алмазного режущего инструмента с повышенными эксплуатационными характеристиками на основе сплавов системы Co-Cr-Fe-Ni, легированных Ti либо дисперсно-упрочненных WC или ZrO₂. Для достижения цели исследований были поставлены следующие научно-технические задачи:

1. разработать дисперсионно-упрочненные ВЭС системы Co-Cr-Fe-Ni-Ti из элементных порошков путем механического легирования и горячего прессования. В рамках поставленной задачи:

а) провести исследование влияния режимов механического легирования на микроструктуру и фазовый состав порошковых композиций и выбрать подходящий режим;

б) методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) *in situ* провести исследование эволюции фаз в механически легированных порошках и выбрать оптимальный режим температуры горячего прессования;

в) исследовать влияние содержания Ti и способа его введения (в виде металлического порошка либо порошка гидрида титана TiH_2) на фазовый состав, микроструктуру и механические свойства сплавов $(CoCrFeNi)_{100-x}Ti_x$, изготовленных по выбранным режимам механического легирования и горячего прессования;

г) провести оптимизацию режима механического легирования, изучить фазовый состав, микроструктуру и механические свойства сплавов $(CoCrFeNi)_{100-x}Ti_x$ ($x = 4 - 20$ ат.%), изготовленных с использованием оптимизированного режима механического легирования;

2. разработать металл-алмазные композиты на основе ВЭС системы Co-Cr-Fe-Ni-Ti. В рамках поставленной задачи:

а) изготовить металл-алмазные композиты на основе ВЭС системы Co-Cr-Fe-Ni-Ti, выполнить качественную оценку адгезии ВЭС к алмазному монокристаллу;

б) исследовать взаимодействие алмаза со связкой на основе ВЭС Co-Cr-Fe-Ni-Ti в процессе нагрева методом ПЭМ *in situ*;

3. разработать дисперсно-упрочненные сплавы системы Co-Cr-Fe-Ni из элементных порошков металлов с добавлением наночастиц WC или ZrO_2 путем механического легирования и горячего прессования. В рамках поставленной задачи:

а) исследовать влияние содержания дисперсных наночастиц WC и ZrO_2 на микроструктуру, фазовый состав и механические свойства компактированных сплавов системы Co-Cr-Fe-Ni;

б) провести сравнение свойств сплавов системы Co-Cr-Fe-Ni, дисперсно-упрочненных наночастицами WC и ZrO_2 , и сплавов системы Co-Cr-

Fe-Ni-Ti, дисперсионно-упрочненных вторичными фазами; выбрать композиции для изготовления алмазного режущего инструмента;

4. изготовить модельные образцы алмазного режущего инструмента и провести их испытания. В рамках поставленной задачи:

а) по оптимизированным режимам с использованием выбранных композиций изготовить алмазные сегменты для кольцевых сверл и получить модельные образцы кольцевых алмазных сверл;

б) провести стендовые испытания кольцевых алмазных сверл в условиях, моделирующих их условия работы при обработке абразивных материалов, выполнить оценку полученных результатов, сделать выбор оптимальной композиции для алмазного режущего инструмента.

Научная новизна

1. Установлено, что концентрация титана оказывает существенное влияние на механические свойства высокоэнтропийных сплавов $(\text{CoCrFeNi})_{100-x}\text{Ti}_x$ с достижением наибольших значений прочности $\sigma_{\text{изг.}}^B = 3275$ МПа, $\sigma_{\text{раст.}}^B = 1203$ МПа, твердости 85 HRA, пластичности $\varepsilon = 20,3$ % при $x = 4$ ат. %, что обусловлено твердорастворным упрочнением и выделением дисперсных наночастиц оксинитрида титана $\text{Ti}(\text{N}_{0,9}\text{O}_{0,1})$ размером 10 – 30 нм и σ -фазы $(\text{Fe,Co,Ni})(\text{Cr,Fe,Ti})$ размером 50 – 300 нм, при их содержании 1,2 масс.% и 1 масс.%, соответственно.

2. Методом *in situ* просвечивающей электронной микроскопии установлено явление преимущественной диффузии никеля из неупорядоченного ГЦК-твердого раствора высокоэнтропийного сплава $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$ к грани алмаза (100), с образованием при температуре выше 600 °С нанокластеров никеля, инициирующих графитизацию, а выше 700 °С на данной грани формируется покрытие на основе двойного карбида $(\text{Cr,Ti})_7\text{C}_3$ толщиной до 500 нм.

3. Установлено, что введение 2 об.% полых корундовых микросфер (ПКМ) в состав связки $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4$ обеспечивает оптимальную скорость абразивного износа связки, способствуя вскрытию алмазных зерен при сохранении прочности сцепления алмаза со связкой. При повышении концентрации ПКМ снижается прочность связки и алмазоудержание, а связка без ПКМ недостаточно устойчива к циклическим ударным нагрузкам.

Практическая значимость

1. Разработан технологический процесс получения алмазных кольцевых сверл для обработки железобетона, и зарегистрирована технологическая инструкция ТИ 71-11301236-2025 на производство алмазных сегментов со связкой из многокомпонентных порошковых сплавов системы Co-Cr-Fe-Ni-Ti.

2. В депозитарии НИТУ МИСИС зарегистрировано ноу-хау «Алмазный инструмент со связкой на основе высокоэнтропийного сплава для сухого сверления железобетонных изделий» № 09-732-2024 ОИС от 03.10.2024, номер государственного учета РИД 624103100308-6 от 31.10.2024.

3. В ООО ТД «Кермет» проведены испытания алмазных кольцевых сверл диаметром 62 мм в условиях мокрого сверления высокоармированного железобетона и установлено, что сегменты со связкой $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}}$, содержащие 2 об.% ПКМ, обладают скоростью сверления 5,1 см/мин, что в 1,7–3,4 раза выше, чем базовые аналоги марок BS, BS+, BN. При этом приведенный износ разработанной связки составляет 0,73 мм/м, что в 2–4,1 раза ниже чем у базовых аналогов. По результатам испытаний связка $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}}$ с добавкой 2 об.% ПКМ рекомендована к практическому использованию в серийном производстве алмазных кольцевых сверл, предназначенных для сверления железобетона (Акт производственных испытаний № 16/02-2026).

Достоверность полученных результатов

Достоверность результатов диссертационной работы обеспечивается применением современного оборудования, аттестованных методик исследования, большим объемом экспериментальных данных и статистической обработкой результатов, а также их сопоставлением с данными других авторов.

Апробация работы

Основные результаты и положения диссертации докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: XI-й Евразийская научно-практическая конференция «Прочность неоднородных структур» – ПРОСТ-2023 (Россия, Москва, 18–20 апреля 2023 г.); VIII Всероссийская конференция по наноматериалам (Россия, Москва, 21–24 ноября 2023 г.); 66-я Всероссийская научная конференция МФТИ (Россия, Долгопрудный, 1–6 апреля 2024 г.); Международная конференция «Физическая мезомеханика. Материалы с многоуровневой иерархически организованной структурой и интеллектуальные производственные технологии» (Россия, Томск, 09–12 сентября 2024 г.); Курчатовский форум «Исследования с применением синхротронного излучения, нейтронов и электронов» – Курчатов ФСНЭ-2024 (Россия, Москва, 21–23 октября 2024 г.); 16-я Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (Россия, Москва, 30 октября – 1 ноября 2024 г.); 67-я Всероссийская научная конференция МФТИ (Россия, Долгопрудный, 31 марта – 5 апреля 2025 г.); V Байкальский материаловедческий форум (Россия, Улан-Удэ, 4–10 июля 2025 г.); VII Международная школа-конференция «Перспективные многокомпонентные (высокоэнтропийные) материалы», посвященная 100-летию со дня рождения профессора Юрия Александровича Скакова (Россия, Москва, 6–10 октября 2025 г.).

Основные положения, выносимые на защиту

1. Закономерности влияния концентрации титана (4 – 20 ат.%), способа его введения (металлический порошок Ti или гидрид TiH₂) и режима механического легирования на фазовый состав, микроструктуру и механические свойства сплавов системы Co-Cr-Fe-Ni-Ti, синтезированных методом механического легирования с последующим горячим прессованием.

2. Закономерности влияния типа модифицирующих добавок (карбид вольфрама или диоксид циркония) и их содержания (0,5, 1, 2 об.%) на фазовый состав, микроструктуру и механические свойства композиционных материалов на основе системы Co-Cr-Fe-Ni, синтезированных методом механического легирования с последующим горячим прессованием.

3. Установленные последовательность и температурные диапазоны процессов, происходящих на границе раздела «связка Co-Cr-Fe-Ni-Ti–алмаз» в металл-алмазных композитах при нагреве до 900 °С в колонне ПЭМ.

4. Технологический режим получения методами порошковой металлургии высокоэнтропийных связок для нового поколения алмазного режущего инструмента с повышенными эксплуатационными характеристиками на основе системы Co-Cr-Fe-Ni-Ti.

Публикации

По материалам диссертации имеется 14 публикаций, в том числе 3 статьи в журналах из перечня ВАК и входящих в базы данных Scopus, Web of Science, 10 тезисов докладов в сборниках трудов всероссийских и международных конференций и 1 «Ноу-хау».

1. Berezin M.A., Zaitsev A.A., Romanenko B.Y., Loginov P.A. Effect of mechanical alloying modes on the microstructure, phase composition, and mechanical properties of powder high-entropy Co-Cr-Fe-Ni-Ti alloys // Physics of

Metals and Metallography. – 2024. – Vol. 125. – P. 1472–1485. ISSN 1555-6190, 0031-918X. <https://doi.org/10.1134/S0031918X24601707>.

2. Loginov P.A., Zaitsev A.A., Berezin M.A., Sheveyko A.N., Sidorenko D.A., Eganova E.M., Levashov E.A. Interaction of diamond with CoCrFeNiTi HEA during in situ TEM heating: From early-stage catalytic graphitization to metal carbides // Surfaces and Interfaces. – 2025. – Vol. 59. – № 105980. ISSN 2468-0230, <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2025.105980>.

3. Березин М.А., Зайцев А.А., Скорописцев В.К., Муканов С.К., Логинов П.А. Влияние дисперсных наночастиц WC и ZrO₂ на структуру, механические и трибологические свойства среднеэнтروпийных порошковых сплавов Co-Cr-Fe-Ni // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2026. – Т. 20. – № 1. – С. 45-58. ISSN 2412-8767, 1997-308X, <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2026-1-45-58>.

4. Березин М.А., Зайцев А.А., Логинов П.А., Романенко Б.Ю., Левашов Е.А. Исследование структуры и свойств высокоэнтропийных сплавов Fe-Cr-Co-Ni-Ti, полученных методом порошковой металлургии. Сборник трудов XI-й Евразийской научно-практической конференции «Прочность неоднородных структур» – ПРОСТ-2023. – Москва, 2023. – С. 129. ISBN 978-5-9907712-3-9.

5. Березин М.А., Зайцев А.А., Логинов П.А., Романенко Б.Ю., Левашов Е.А. *In situ* исследование процесса графитизации алмаза в контакте с высокоэнтропийным сплавом Co-Cr-Fe-Ni-Ti с применением ПЭМ // Сборник материалов VIII Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО-2023». – Москва, 2023. – С. 150–151.

6. Березин М. А., Зайцев А. А., Романенко Б. Ю., Логинов П. А. Графитизация алмаза в металл-алмазном композите при нагреве: от углеродных луковиц до многослойных графеновых нановолокон // Труды 66-й Всероссийской научной конференции МФТИ, 1–6 апреля 2024 г. Нано-, био-, информационные, когнитивные и социогуманитарные науки и технологии. — М: Физматкнига, 2024. С. 72-74. ISBN 978-5-89155-416-0.

7. Логинов П.А., Зайцев А.А., Федотов А.Д., Березин М.А., Левашов Е.А.. Разработка металлических связок с повышенными механическими и адгезионными характеристиками для высокопроизводительного алмазного режущего инструмента // Тезисы докладов Международной конференции «Физическая мезомеханика. Материалы с многоуровневой иерархически организованной структурой и интеллектуальные производственные технологии» 09-12 сентября 2024 года, Томск, Россия. – С. 460-461.

8. Березин М.А., Зайцев А.А., Романенко Б.Ю., Логинов П.А. Исследование графитизации алмаза в колонне ПЭМ // Сборник тезисов Курчатовского форума «Исследования с применением синхротронного излучения, нейтронов и электронов». Курчатов ФСНЭ-2024: сборник тезисов, Москва, 21–23 октября 2024 года. – Москва, 2024. – 124 с.

9. Логинов П.А., Зайцев А.А., Федотов А.Д., Березин М.А., Левашов Е.А.. Новое поколение комплексно-модифицированных металломатричных композиционных материалов и их применение в алмазном режущем инструменте // Сборник тезисов докладов 16-ой Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», 30 октября – 1 ноября 2024 г., МГУ имени М.В.Ломоносова, г. Москва, Россия. – С. 169-170.

10. Березин М. А., Зайцев А. А., Логинов П. А. Оптимизация механического легирования для разработки высокопрочных порошковых высокоэнтропийных сплавов системы CoCrFeNiTi // Труды 67-й Всероссийской научной конференции МФТИ, 31 марта – 5 апреля 2025 г. Электроника, фотоника и молекулярная физика. – М: Физматкнига, 2025. С. 83-84. ISBN 978-5-89155-445-0.

11. Логинов П.А., Федотов А.Д., Березин М.А., Левашов Е.А. Структура и механические свойства керметов на основе TiC - Cr₃C₂ со связкой из высокоэнтропийных сплавов // V Байкальский материаловедческий форум: Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием, Улан-Удэ - оз. Байкал (с. Горячинск), 04–10 июля 2025 года. –

Улан-Удэ: Институт монголоведения, буддологии и тибетологии Сибирского отделения Российской академии наук, 2025. – С. 461-462

12. Berezin M.A., Zaitsev A.A., Loginov P.A. Optimization of mechanical alloying for the development of high-strength powder high-entropy alloys in the CoCrFeNiTi system // Advanced multicomponent ("high-entropy") materials: Abstracts of the VII International School-Conference dedicated to the 100th anniversary of Yuri Aleksandrovich Skakov, Belgorod, October 6-10, 2025. – Belgorod: LLC "Epicenter", 2025. – P. 36. ISBN 978-5-6055117-3-1.

13. Loginov P.A., Fedotov A.D., Zaitsev A.A., Berezin M.A., Levashov E.A. Diamond containing composites with CoCrCuFeNi and CoCrFeNiTi high entropy alloys used as binders: *in situ* TEM studies and application // Advanced multicomponent ("high-entropy") materials: Abstracts of the VII International School-Conference dedicated to the 100th anniversary of Yuri Aleksandrovich Skakov, Belgorod, October 6-10, 2025. – Belgorod: LLC "Epicenter", 2025. – P. 172. ISBN 978-5-6055117-3-1.

14. Логинов П.А., Федотов А.Д., Березин М.А., Зайцев А.А., Левашов Е.А. Алмазный инструмент со связкой на основе высокоэнтروпийного сплава для сухого сверления железобетонных изделий. Свидетельство о регистрации секрета производства (ноу-хау) в депозитарии ноу-хау НИТУ МИСИС № 09-732-2024 ОИС от «3» октября 2024 года, номер государственного учета РИД 624103100308-6.

Объем и структура работы

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, общих выводов, списка использованной литературы и 3 приложений. Диссертация изложена на 247 страницах, содержит 20 таблиц и 80 рисунков. Список использованной литературы содержит 246 источников.

ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Эволюция металлургических сплавов: от традиционных систем к высокоэнтропийным

Традиционная стратегия разработки металлургических сплавов основана на выборе основного компонента, определяющего ключевые свойства, с последующим легированием для корректировки дополнительных характеристик. Подавляющее большинство промышленных сплавов содержит один основной элемент и редко имеет более трех основных металлических элементов. Так, стали легируются углеродом, хромом, никелем и другими элементами для улучшения специфических свойств, оставаясь сплавами на основе железа. Аналогично, алюминиевые, медные, никелевые и титановые сплавы получают путем добавления к основному металлу относительно небольших количеств других элементов для модификации прочности, коррозионной стойкости или жаропрочности [1-3]. В нескольких случаях два или три компонента присутствуют в значительных пропорциях, например, в латунях Cu-Zn или припоях Sn-Pb [4]. Интерметаллиды представлены соединениями Ni-Al, Ti-Al, Fe-Al и др.; композиты с металлической матрицей – материалами на основе Al, Ti, Ni и других металлов, а также интерметаллидных соединений [5].

Несмотря на огромную практическую значимость, данный подход существенно ограничивает композиционное пространство. На сегодняшний день разработано около тридцати классов промышленных сплавов, большинство из которых было создано к 1970-м годам [6]. Однако, постоянный спрос на материалы с улучшенными свойствами для передовых применений обуславливает необходимость поиска принципиально новых стратегий проектирования сплавов [7].

Одна из таких стратегий основана на смешивании нескольких основных элементов в относительно высоких концентрациях. Несмотря на свою

простоту, идея, основанная на том, что несколько металлических компонентов могут образовывать однофазный кристаллический сплав, возникла лишь в 1995 г., когда Йе (Yeh) выдвинул предположение, что в сплавах с пятью и более металлическими элементами с эквимолярным или близким к эквимолярности соотношением высокая энтропия смешения будет благоприятствовать образованию многокомпонентных твёрдых растворов, а не сложных структур из интерметаллических соединений [3]. До этого сплавы с множеством основных элементов практически не изучались, что вероятно было связано с трудоемкостью исследования многокомпонентных систем и сложностью построения соответствующих диаграмм состояний, а также с интуитивным ожиданием того, что чем больше компонентов содержится в материале, тем больше сложных и хрупких микроструктур образуется [8, 9].

Однако исследования последних десятилетий, посвящённые многокомпонентным сплавам, подтвердили, что они действительно способны образовывать простые фазы твердых растворов, включая нанокристаллические и аморфные структуры [3]. С целью оптимизации свойств этих композиционно сложных сплавов, исследователи отошли от эквиатомных ограничений в их составе таким образом, что количество каждого из элементов может варьироваться от 5 до 35 ат.%. Такие сплавы получили название «высокоэнтропийные сплавы» (ВЭС), в связи с более высокими значениями энтропии смешения ($S_{\text{смеш}}$) по сравнению с обыкновенными сплавами, при этом значение $S_{\text{смеш}}$ растёт с увеличением количества входящих в систему компонентов.

Предшественниками ВЭС принято считать объемные аморфные сплавы (металлические стекла) [9, 10], которые также относятся к многокомпонентным системам. При кристаллизации из расплава они образуют метастабильную аморфную фазу, которая при нагреве переходит в кристаллическое состояние, зачастую распадаясь при этом на несколько фаз. В отличие от них, ВЭС при кристаллизации образуют неупорядоченный твёрдый раствор замещения с гранецентрированной кубической (ГЦК) [4, 11-

17], объемноцентрированной кубической (ОЦК) [18-20], гексагональной плотноупакованной (ГПУ) [21-24] или ромбической [25] кристаллической решеткой. В таком растворе атомы различных типов случайным образом занимают узлы кристаллической решётки, что приводит к её значительному искажению. Неупорядоченное положение атомов обуславливает высокую конфигурационную энтропию, которая и дала название сплавам. Таким образом, структура ВЭС занимает промежуточное положение между стабильными кристаллическими фазами с низкой равновесной концентрацией дефектов и метастабильными металлическими стеклами, лишёнными дальнего порядка [9].

В зависимости от состава и/или способа получения ВЭС могут обладать широким спектром микроструктур и свойств. Ключевые преимущества этих сплавов – низкие коэффициенты диффузии, высокая коррозионная стойкость, сочетание высокой прочности и пластичности в широком диапазоне температур – делают их перспективными для создания новых материалов и технологий [9]. Высокие эксплуатационные характеристики ВЭС по сравнению с традиционными сплавами, а также огромное количество возможных составов, обуславливает устойчивый интерес к ВЭС как в фундаментальных, так и в прикладных исследованиях.

К настоящему времени разработано и исследовано несколько однофазных ВЭС, которые рассматриваются в качестве модельных. Изменение состава этих сплавов (количества, типа и концентрации элементов) напрямую влияет на комплекс их свойств: модуль упругости, энергию дефекта упаковки, прочность и пластичность [7].

Наиболее известным представителем ВЭС является пятикомпонентный эквимольный сплав Кантора CrMnFeCoNi , который демонстрирует уникальное сочетание высокой прочности и пластичности, усиливаемое при криогенных температурах [14, 15, 26, 27], а также обладает выдающейся термической стабильностью, коррозионной стойкостью и радиационной устойчивостью [28-31]. Данный сплав относится к семейству ВЭС на основе

3d-переходных металлов Co-Cr-Fe-Ni-X (где X = Al, Ti, Cu, V или Mn). Сплавы этого семейства обладают однофазной ГЦК-структурой, либо содержат смесь ГЦК и ОЦК фаз, где ГЦК-фазу стабилизируют Ni, Mn, Cu, а ОЦК – Cr [9]. На базе сплава Кантора разработаны многочисленные производные составы, включая неэквимоллярный сплав $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{40}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ [32-35], двухфазные ГЦК-ГПУ сплавы серии $\text{Fe}_{80-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ ($x = 30 - 45$) и др. [7].

Семейство ВЭС на основе тугоплавких металлов (Mo, Ta, W, Nb, Hf) характеризуется наличием исключительно ОЦК-фаз. Наиболее изученным представителем этой группы является однофазный ОЦК сплав Сенкова TiZrHfNbTa [19, 36, 37]. Отдельную группу образуют ВЭС на основе редкоземельных элементов. К ним относятся, в частности, практически однофазные сплавы с ГЦК-структурой, такие как YGdTbDyLu и GdTbDyTmLu [9, 22]. Однако это семейство ВЭС остается на сегодняшний день наименее изученным. Сообщается также о многокомпонентных сплавах системы CoGdYScTiZr, содержащих трехкомпонентные ГПУ-фазы ScTiZr и GdScY, наряду с кубическими фазами и интерметаллидными соединениями [9, 38].

Из-за невозможности формирования простой ОЦК или ГЦК элементарной ячейки при равном соотношении пяти и более элементов структура эквиатомного ВЭС представляет собой полностью разупорядоченный твёрдый раствор замещения, где дальний порядок в расположении атомов отсутствует. Такие растворы способны упорядочиваться при отжиге, если это термодинамически выгодно [9, 39]. Непосредственными следствиями многокомпонентности ВЭС выступают четыре ключевых фактора: высокая энтропия, искажение кристаллической решётки, замедленная диффузия и коктейльный эффект. Именно они определяют микроструктуру и свойства этих материалов.

1.2 Принципы, лежащие в основе концепции ВЭС

1.2.1 Фазовая стабильность и эффект высокой энтропии

Фазовый состав сплавов в равновесном состоянии подчиняется правилу фаз Гиббса:

$$f = n - p + 2, \quad (1.1)$$

где f – число термодинамических степеней свободы, n – число компонентов, p – число фаз.

Поскольку $f \geq 0$, максимальное число фаз ограничено ($p \leq n + 2$), однако образование однофазного раствора в многокомпонентной системе не противоречит правилу фаз, хотя и не гарантировано для каждой конкретной системы [9].

Стабильность сплава зависит от величины свободной энергии Гиббса

$$G = H - TS, \quad (1.2)$$

где H – энтальпия, T – абсолютная температура и S – энтропия.

Согласно второму закону термодинамики, в изобарно-изотермических условиях равновесие достигается при минимальном значении G . Следовательно, полностью разупорядоченный твердый раствор стабилен при температуре T , если условие

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0 \quad (1.3)$$

выполняется для любого гипотетического изменения его структуры. Эффект высокой энтропии состоит в том, что энтропийные затраты на упорядочивание превышают энергетическую выгоду от образования более прочных связей [9].

Полная энтропия сплава включает четыре составляющие: энтропию колебаний атомов в кристаллической решетке, энтропию магнитных моментов, энтропию движения электронов и конфигурационную энтропию смешения [40]. Однако, доминирующей в ВЭС традиционно считается

конфигурационная энтропия [41], которая рассчитывается по формуле Больцмана:

$$S = -k \ln w, \quad (1.4)$$

где k – постоянная Больцмана ($1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К), а w – число микросостояний, то есть количество способов расположения атомов в решетке, создающих одно и то же макроскопическое состояние. Для многокомпонентного раствора с N атомами и мольными долями компонентов $x_1, x_2, \dots, x_i$

$$w = N! / (N_1! N_2! \dots N_i!), \quad (1.5)$$

где $N_1, N_2, \dots, N_i$ – число атомов каждого типа ($N_1 = x_1 N$, и т.д.).

При образовании идеального раствора из чистых компонентов изменение конфигурационной энтропии (энтропии смешения) принимает вид:

$$\Delta S_{смеш} = -k \ln w = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + \dots + x_i \ln x_i) \quad (1.6),$$

Для эквимолярного n -компонентного сплава это выражение рассчитывается как:

$$\Delta S_{смеш} = -R(1/n \ln 1/n + 1/n \ln 1/n + \dots + 1/n \ln 1/n) = -R \ln 1/n = R \ln n, \quad (1.7)$$

где R – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/(моль·К)), n – число элементов сплава [3, 6].

Даже в простых бинарных сплавах типа А-В полная смешиваемость компонентов во всем диапазоне составов (от чистого А до чистого В) встречается редко. Обычно фазовые диаграммы показывают области твёрдых растворов вблизи краев, соответствующих чистым элементам, и множество интерметаллических соединений между ними. В равновесном состоянии фазовый состав сплава из двух элементов, А и В, определяется соотношением свободной энергии смешения

$$\Delta G_{смеш} = \Delta H_{смеш} - T \Delta S_{смеш} \quad (1.8)$$

и энергией образования всех возможных интерметаллидов, состоящих из элементов А и В, то есть соединений вида $A_i B_j$, где $i, j = 1, 2, 3, \dots$:

$$\Delta G_{обр} = \Delta H_{обр} - T\Delta S_{обр}, \quad (1.9)$$

где $\Delta H_{смеш}$ и $\Delta S_{смеш}$ – изменения энтальпии и энтропии смешения, $\Delta H_{обр}$ и $\Delta S_{обр}$ – изменения энтальпии и энтропии при образовании интерметаллического соединения со стехиометрией АВ, T – абсолютная температура. В случае образования двух интерметаллидов с разной стехиометрией, например, АВ₂ и А₂В, для каждого соединения необходимы дополнительные выражения, аналогичные уравнению 1.9 [7].

Интерметаллиды могут выделяться в виде включений в твёрдых растворах – в этом случае изменение свободной энергии включает как энергию смешения раствора, так и энергию образования интерметаллида. Также возможны кластеризация или упорядочение атомов разных видов и распад системы на два твёрдых раствора с разными параметрами решетки.

Согласно правилу фаз Гиббса, в многокомпонентных сплавах растёт и количество потенциально возможных фаз. Кроме бинарных интерметаллидов могут образовываться тройные и более сложные соединения, часто нестехиометрические [7]. Некоторые из возможных реакций смешения показаны на Рисунке 1.1.

Исходя из соавт. предположили, что стабилизировать твердые растворы можно повышая количество элементов в близких к эквиатомным концентрациях [3, 6]. Это должно уменьшить образование интерметаллидов, поскольку повышенная конфигурационная энтропия смешения в сплавах, состоящих из нескольких легирующих элементов (уравнение 1.8), должна противодействовать тенденции к образованию интерметаллических соединений (уравнение 1.9). Для упрощения задачи авторы сделали допущение, что рассматриваемый твердый раствор является идеальным, и в этом случае $\Delta H_{смеш} = 0$ (уравнение 1.8), и что конкурирующее интерметаллическое соединение является совершенно упорядоченным, и в этом случае $\Delta S_{обр} = 0$ (уравнение 1.9). Относительная стабильность твердого раствора и интерметаллического соединения тогда зависит от того, является ли величина $-T\Delta S_{смеш}$ (уравнение 1.8) более отрицательной, чем $\Delta H_{обр}$

(уравнение 1.9).

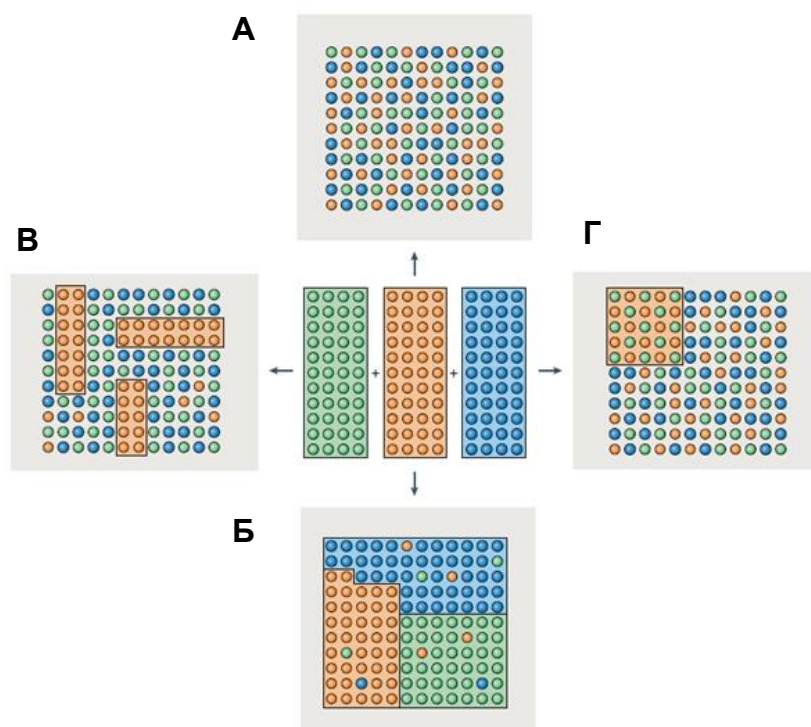


Рисунок 1.1 – Возможные реакции смешения для элементов трехкомпонентного эквиатомного сплава (элементы обозначены красными, синими и зелеными кружками): образование одного (а) или нескольких (в) твердых растворов, спинодальное расслоение (б), выделение интерметаллического соединения в твердом растворе (г) [7]

Согласно правилу Ричардса [42], изменение энтропии при плавлении простых веществ, в том числе металлов составляет $\sim R$. Энтропийный вклад в свободную энергию ($-T\Delta S_{смеш}$) становится особенно значимым при высоких температурах. Например, при 1000 К, $-T\Delta S_{смеш} = -RT \approx -8,31$ кДж/моль, что сравнимо со значениями энтальпии образования интерметаллидов. Таким образом, при высоких температурах энтропийный вклад становится достаточно большим, чтобы конкурировать с энтальпией образования интерметаллидов и смещать равновесие в сторону образования твердого раствора.

Для эквимольных сплавов с увеличением количества основных элементов значение $\Delta S_{смеш}$ также повышается (Таблица 1.1), указывая на то, что энтропийный фактор способен эффективно противодействовать тенденции к упорядочению и сегрегации. Следовательно, сплавы с большим числом основных элементов при затвердевании будут скорее образовывать неупорядоченные твердые растворы, а не интерметаллические соединения. Таким образом, высокая энтропия в многокомпонентных сплавах действует как «термодинамический рычаг», который при высоких температурах может перевесить энтальпийный вклад от образования упорядоченных интерметаллических фаз, стабилизируя неупорядоченный твердый раствор.

Таблица 1.1 – Энтропия смешения эквимольных сплавов, рассчитанная по формуле (7); n – количество основных элементов [43]

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
$\Delta S_{смеш}$	0	0,69R	1,1R	1,39R	1,61R	1,79R	1,95R	2,08R	2,2R	2,3R	2,4R	2,49R	2,57R

Из Таблицы 1.1 видно, что энтропия смешения трехкомпонентного эквимольного сплава уже немного превышает значение $1R$, а для пятикомпонентного сплава она выше $1R$ на 61 %. Значение $1,5R$ достаточно велико, чтобы конкурировать с сильными энергиями связи разнородных атомных пар при высоких температурах, и поэтому его принято считать границей между ВЭС и СЭС. В сплавах с пятью и более основными элементами вклад энтропии в свободную энергию ($-T_{пл}\Delta S_{смеш}$) при температуре плавления $T_{пл}$ сравним с энтальпиями образования ($\Delta H_{обр}$) прочных интерметаллических соединений, таких как NiAl и TiAl. Это подавляет образование интерметаллидов, за исключением тех, которые имеют большую теплоту образования (прочных керамических соединений – оксидов, карбидов, нитридов и силицидов), и способствует формированию неупорядоченных твёрдых растворов при затвердевании [3].

Значение $1R$ может служить рубежом для разделения средне- и низкоэнтропийных сплавов, поскольку ожидается, что энтропия смешения

меньше $1R$ будет значительно менее конкурентоспособна с энергиями связи разнородных атомных пар при высоких температурах [3]. Для большинства традиционных сплавов на основе железа (стали), алюминия и меди $\Delta S_{смеш} < 1R$, тогда как некоторые концентрированные сплавы на основе Ni, Co-суперсплавы и объемные металлические стекла (bulk metal glasses) имеют среднюю энтропию в диапазоне от $1R$ до $1,5R$ [43].

Таким образом, Йе с соавт. определили высокоэнтропийные сплавы как сплавы с пятью или более элементами в эквимолярных концентрациях. Чтобы обеспечить гибкость в проектировании сплавов, они впоследствии ослабили требование эквимолярности и допустили диапазон концентраций от 5 до 35 ат. % для каждого составляющего элемента.

Верхней границей числа основных металлических элементов для ВЭС принято считать 13 элементов. Действительно, для 12-, 13-, 14- и 15-элементных эквимолярных сплавов значение конфигурационной энтропии $\Delta S_{смеш}$ составляет соответственно $2,49R$, $2,57R$, $2,64R$ и $2,71R$. Прирост энтропии при добавлении каждого нового элемента составляет $0,08R$, $0,07R$ и $0,07R$, при этом увеличение между 13- и 14-элементным сплавом невелико (2,7 %). Поэтому практически обоснованный диапазон числа основных элементов для ВЭС – от 5 до 13. Дальнейшее повышение числа основных элементов не дает существенного выигрыша в энтропии, но может усложнять обработку сырья и переработку сплавов. Произвольный выбор группы из 13 металлов позволяет получить 7099 вариантов эквимолярных ВЭС. Комбинаторный расчет выглядит следующим образом:

$$C_5^{13} + C_6^{13} + C_7^{13} + C_8^{13} + C_9^{13} + C_{10}^{13} + C_{11}^{13} + C_{12}^{13} + C_{13}^{13} = 7099$$

Сплавы с некоторыми отклонениями от принятого состава также могут рассматриваться как ВЭС. Например, эквимолярный сплав из 21 элемента, с концентрацией каждого компонента менее 5 ат. %, безусловно, тоже относится к ВЭС [6, 43].

Таким образом, фундаментальный принцип, лежащий в основе концепции ВЭС, заключается в стабилизирующем влиянии высокой энтропии

на фазовый состав. Высокое значение $\Delta S_{смеш}$ в ВЭС при повышенных температурах способно компенсировать энтальпию смешения, снижая общую свободную энергию и стабилизируя твердый раствор. Этот термодинамический принцип является краеугольным камнем концепции ВЭС, открывающим путь к созданию огромного количества ранее неисследованных сплавов с уникальными свойствами. Однако критерий высокой энтропии, основанный на количестве элементов, недостаточен для предсказания образования однофазного твердого раствора в многокомпонентных сплавах. Последующее изучение ВЭС выявило ряд характерных особенностей, таких как искажение кристаллической решетки, замедленная диффузия и коктейльный эффект, которые будут рассмотрены далее.

1.2.2. Искривление кристаллической решетки

В многокомпонентной матрице твердого раствора в ВЭС каждый атом окружён различными видами других атомов растворённого вещества. Это приводит к деформации кристаллической решётки за счёт разницы в размерах атомов, как показано на Рисунке 1.2 [43]. Помимо этого, значительные искажения решётки связаны с несимметричностью межатомных связей и, как следствие, неоднородностью локальной электронной структуры, причём степень этой несимметрии варьируется от одной позиции к другой в кристаллической решётке. В результате деформация кристаллической решётки в ВЭС значительно превышает деформацию в традиционных сплавах, где большинство атомов матрицы окружено атомами того же вида [43].

На Рисунке 1.2 (в) схематически изображена структура с ОЦК решёткой, содержащей пять основных элементов [44]. Фактически, такая многокомпонентная решетка оказывается сильно искажённой из-за различий в размерах атомов всех компонентов. При значительных различиях размеров искажённая решётка может переходить в аморфное состояние, поскольку энергия искажения становится слишком высокой для сохранения

кристаллической структуры.

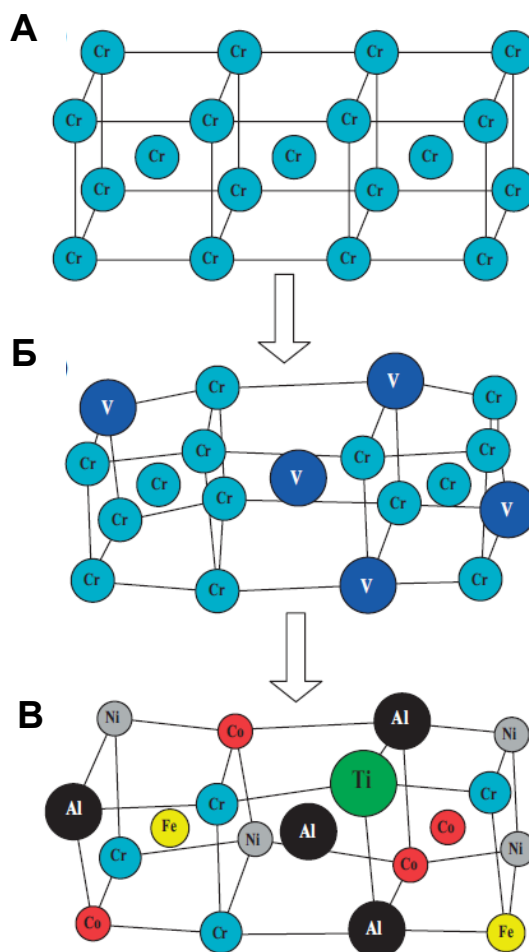
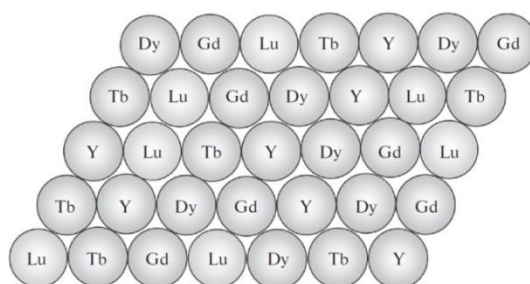


Рисунок 1.2 – Схема ОЦК кристаллической структуры: совершенная решетка (а); решетка, искаженная в результате добавления одного компонента с другим атомным радиусом (б); сильно искаженная решетка, вызванная случайным распределением многих видов атомов разного размера в узлах решетки в многокомпонентном твердом растворе (в) [44].

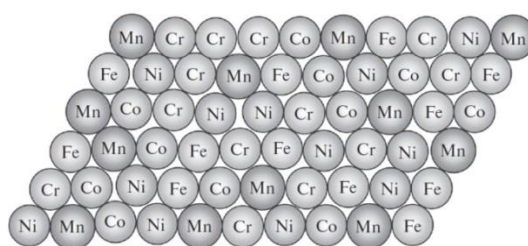
Для многих ВЭС характерно наличие четырёх близких по размеру элементов и одного отличающегося. Крупные атомы стремятся занять положения на максимальном расстоянии друг от друга, снижая энергию искажений. Например, в ГПУ-сплаве YGdTbDyLu атомы формируют почти идеальную треугольную сетку (Рисунок 1.3 а), поскольку четыре из пяти элементов (Y, Gd, Tb и Dy) имеют схожие размеры 0,36 нм, тогда как атом Lu

имеет размер 0,35 нм.

А



Б



В

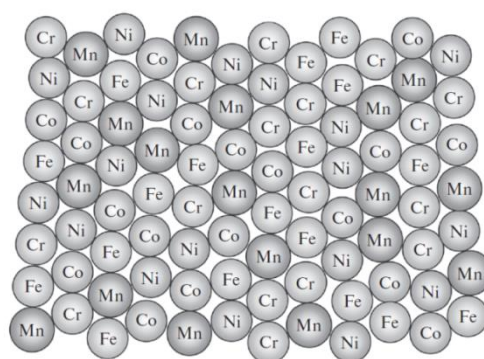


Рисунок 1.3 – Плотнупакованная ГПУ структура сплава YGdTbDyLu (а);
плотнупакованная ГЦК структура (б) и плоскость наиболее плотной
упаковки ОЦК структуры (в) сплава CoCrFeNiMn [9]

В сплаве CoCrFeNiMn с ГЦК-решёткой плотноупакованные плоскости образуют искажённую треугольную сетку (Рисунок 1.3 б). Максимальные искажения возникают вокруг более крупных атомов Mn, которые обладают большим диаметром (0,274 нм) по сравнению с другими атомами (0,248 – 0,250 нм). В ОЦК-варианте этого сплава упаковка более рыхлая, но

также деформирована (Рисунок 1.3 в).

Искажение решетки влияет на механические, термические, электрические, оптические и химические свойства материалов. В частности, в высокоэнтропийных сплавах это приводит к твердорастворному упрочнению, повышенному термическому и электрическому сопротивлению, а также диффузному рассеянию рентгеновских лучей [6]. Искажение кристаллической решётки не только влияет на свойства материалов, но и снижает влияние температуры на эти свойства. Твёрдость и прочность существенно возрастают благодаря интенсивному упрочнению раствора в сильно искажённой решётке. Например, твёрдость тугоплавких ОЦК ВЭС – четырёхкомпонентного сплава NbMoTaW и пятикомпонентного сплава VNbMoTaW составляет соответственно 4455 МПа и 5250 МПа по Виккерсу. Эти значения в три раза превышают расчётные по правилу смесей [18].

Электропроводность и теплопроводность ВЭС значительно снижаются из-за рассеяния электронов и фононов [45]. Кроме того, обнаружено, что значения температуропроводности ВЭС являются относительно малыми и слабо зависят от температуры, в то время как у обычного металла (чистого алюминия) она относительно велика и сильно зависит от температуры [46].

Интенсивность пиков рентгеновской дифракции снижается из-за диффузного рассеяния на искажённых атомных плоскостях [47]. Все перечисленные свойства демонстрируют слабую зависимость от температуры, что объясняется незначительным искажением решётки от тепловых колебаний атомов на фоне исходного сильного статического искажения в ВЭС. В результате такие характеристики, как прочность, твёрдость и электрическое сопротивление, сохраняют стабильность в широком температурном диапазоне [46, 47].

1.2.3. Замедленная диффузия

Фазообразование в ВЭС требует кооперативной диффузии различных

элементов для перераспределения компонентов между фазами. Однако концентрация вакансий для диффузии замещения в ВЭС остаётся ограниченной, как и в традиционных сплавах, поскольку образование каждой вакансии характеризуется положительной энтальпией образования и вкладом в избыточную энтропию смешения. Эти факторы определяют положение минимума свободной энергии системы при определённой равновесной концентрации вакансий для данной температуры [48]. В многокомпонентной матрице ВЭС каждая вакансия находится в окружении атомов различной химической природы, что создаёт конкуренцию между элементами в процессе диффузии. Предполагается, что в ВЭС происходит замедленная диффузия с повышенной энергией активации процесса. Этот эффект объясняется значительными флуктуациями потенциала кристаллической решётки между узлами, возникающими из-за различий в атомных радиусах и химическом взаимодействии компонентов [49]. Многочисленные локализованные минимумы потенциала решётки функционируют как энергетические ловушки, создающие дополнительные энергетические барьеры для мигрирующих атомов. Это приводит к увеличению времени пребывания атомов в отдельных узлах решётки и, как следствие, к существенному снижению средней скорости диффузионных процессов в ВЭС по сравнению с традиционными сплавами.

Ожидается, что эффект замедленной диффузии может обеспечить ряд важных преимуществ. К ним относятся: способность сохранять пересыщенные твёрдые растворы и формировать мелкодисперсные выделения, повышенная температура рекристаллизации, замедление роста зерен и коалесценции частиц, повышенное сопротивление ползучести. Эти особенности позволяют целенаправленно регулировать микроструктуру и свойства сплавов для повышения их эксплуатационных характеристик. В частности, склонность к образованию нанокристаллических и аморфных структур открывает путь к оптимизации механических, физических и химических свойств [6].

Однако, ввиду сложности прямого измерения диффузии, первоначальные доказательства существования эффекта замедленной диффузии основывались на следующих косвенных наблюдениях [50]:

- образование нанокристаллов в литом сплаве $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$ [51]
- сохранение нанокристаллов в сплаве AlCrMoSiTi после отжига [52]
- предотвращение образования низкотемпературных фаз при охлаждении $\text{Al}_{0,5}\text{CoCrCuFeNi}$ [53]
- превосходные диффузионно-барьерные свойства AlMoNbSiTaTiVZr по сравнению с TaN/TiN и Ru/TaN [54].

Кроме того, исследование роста зерен в холоднокатаном и отожжённом листе ВЭС CoCrFeMnNi [55] показало, что энергия активации этого процесса значительно выше, чем у нержавеющей стали AISI 304LN, что согласуется с проявлением эффекта замедленной диффузии.

Однако, гипотеза замедленной диффузии в ВЭС была подвергнута критике в работе [50]. Как отмечают авторы, представленные выше наблюдения допускают альтернативное объяснение. В частности, анализируемые сплавы содержат от 1 до 5 тугоплавких металлов с температурой плавления выше 2100 К, а термическая обработка проводилась при сравнительно низких температурах в течение коротких выдержек (от <1 мин до 5 ч), что существенно ограничивает массоперенос. Для сравнения, в традиционных суперсплавах наноразмерные выделения сохраняются десятки и сотни часов при температурах, достигающих 85 % от абсолютной температуры плавления T_m . Таким образом, хотя косвенные наблюдения действительно свидетельствуют о замедленной кинетике, они не доказывают, что диффузия в ВЭС протекает медленнее, чем в обычных сплавах [50].

Сложный химический состав многокомпонентных сплавов создаёт значительные методические трудности при измерении параметров диффузии. Эти проблемы были успешно преодолены в единственном исследовании, предоставившем прямые экспериментальные данные по диффузии в ВЭС системы CoCrFeMnNi [49]. Согласно полученным результатам, коэффициенты

диффузии в сплаве $\text{CoCrFeMn}_{0,5}\text{Ni}$ при одинаковой температуре, как правило, превышают значения для традиционных материалов. В частности, коэффициенты диффузии никеля (D_{Ni}) в сплаве $\text{CoCrFeMn}_{0,5}\text{Ni}$, нержавеющей стали Fe-15Cr-20Ni и чистом железе при 1173 К составляют $14,3 \cdot 10^{-18}$, $6,56 \cdot 10^{-18}$ и $3,12 \cdot 10^{-18}$ м²/с соответственно, а при 1323 К – $5,74 \cdot 10^{-16}$, $2,15 \cdot 10^{-16}$ и $1,2 \cdot 10^{-16}$ м²/с соответственно. Это демонстрирует, что исследованном диапазоне температур D_{Ni} в сплаве $\text{CoCrFeMn}_{0,5}\text{Ni}$ не только не ниже, но и превышает соответствующие значения для аустенитных сталей и чистых металлов. Критический анализ гипотезы замедленной диффузии в ВЭС, проведенный на основе нормирования коэффициентов диффузии на температуру плавления $T_{\text{пл}}$, показывает, что значения $D_{T_{\text{пл}}}$ для сплава $\text{CoCrFeMn}_{0,5}\text{Ni}$ соответствуют диапазону, характерному для широкого спектра ГЦК-металлов ($4,5 \cdot 10^{-14}$ – $6,6 \cdot 10^{-12}$ м²/с) и бинарных сплавов ($6,4 \cdot 10^{-14}$ – $4,9 \cdot 10^{-12}$ м²/с) [49]. Однако важно отметить, что точное измерение коэффициентов диффузии представляет значительные трудности и экспериментальные данные и в настоящее время получены лишь для одного многокомпонентного сплава, поэтому для проверки этой гипотезы применительно ко всему классу таких материалов необходимы более тщательные исследования. Окончательные выводы могут быть сделаны лишь после накопления обширной экспериментальной базы, включающей различные классы ВЭС. Между тем, от скорости диффузии во многом зависят некоторые свойства сплавов, например, стойкость материалов к окислению и коррозии.

1.2.4. Коктейльный эффект

Свойства ВЭС не сводятся к простой сумме характеристик входящих элементов. Взаимодействие между соседними атомами разных типов создает новые свойства, часто непредсказуемые на основе характеристик исходных элементов [50, 56]. Это явление, известное как коктейльный эффект, отражает

синергетическое взаимодействие множества основных элементов, влияющее на структуру и свойства ВЭС. Например, в одном узле решётки атом может значительно искажать структуру из-за крупного размера, а в соседнем – влиять на электронное строение благодаря химическому сродству. Синергия возникает как из базовых характеристик элементов, так и из их взаимного влияния на микроструктуру [9].

Понятие «коктейльный эффект» было изначально предложено для объяснения выдающихся структурных и функциональных характеристик трёх классов материалов: объёмных металлических стёкол, сверхупругих и сверхпластичных металлов и ВЭС [2, 57]. В отличие от других основных эффектов, коктейльный эффект – не гипотеза, а подтверждённый феномен, показывающий, что исключительные свойства материалов часто возникают благодаря неожиданным синергетическим взаимодействиям.

К проявлениям коктейльного эффекта относятся:

- физические свойства, например, близкий к нулю коэффициент теплового расширения или каталитическая активность;
- функциональные характеристики, например, термоэлектрический отклик;
- уникальные структурные свойства, например, сверхвысокая прочность в сочетании с хорошей трещиностойкостью, усталостной прочностью или пластичностью [9].

Во всех этих случаях свойства определяются сложной взаимосвязью состава, микроструктуры, электронного строения и других характеристик материала. Поэтому при проектировании сплавов важно учитывать все задействованные факторы, прежде чем выбирать оптимальный состав и параметры технологического процесса [9].

Например, использование большего количества легких элементов снижает плотность сплава, а введение элементов с высокой окислительной стойкостью (Al, Cr, Si) улучшает сопротивление коррозии при высоких температурах. Легирование алюминием, образующим прочные связи с Co, Cr, Cu, Fe, и Ni и стимулирующим формирование ОЦК фазы, улучшает прочность

и твердость. В частности, в литых сплавах $Al_xCoCrCuFeNi$ алюминий, подобно углероду в сталях, существенно увеличивает твёрдость, хотя механизмы этого процесса в обоих случаях различаются [6] (Рисунок 1.4).

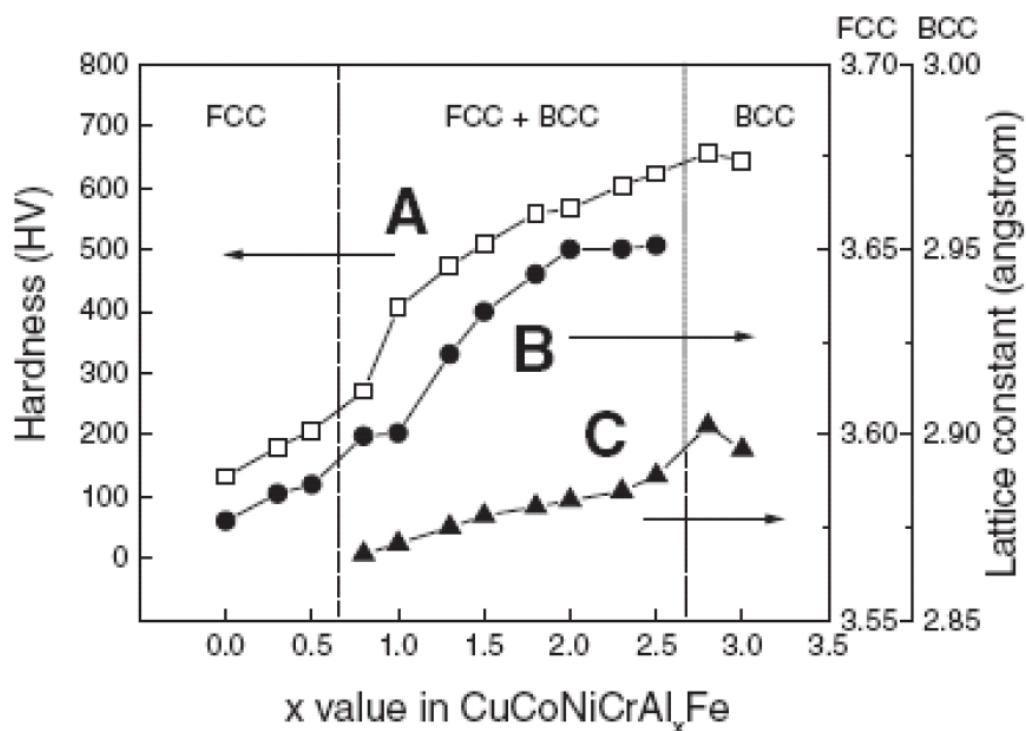


Рисунок 1.4 – Влияние содержания алюминия на твёрдость литых сплавов $Al_xCoCrCuFeNi$. А – твёрдость; В – параметры решётки ГЦК; С – параметры решётки ОЦК [6]

В качестве другого примера можно привести работу [58], в которой авторы изучали сплавы $FeCoNi(AlSi)_{0-0,8}$ в поисках оптимального сочетания магнитных, электрических и механических свойств. Лучшие показатели показал сплав $FeCoNi(AlSi)_{0,2}$ с намагниченностью насыщения 1,15 Тл, коэрцитивной силой 1400 А/м, удельным сопротивлением 69,5 мкОм·см, пределом текучести 342 МПа и деформацией без разрушения 50 %. Этот сплав является отличным мягким магнитным материалом для широкого спектра применений. Такой результат достигнут благодаря эквимолярному составу ферромагнитных элементов (Fe, Co, Ni), формирующих пластичную ГЦК-фазу с высокой плотностью упаковки, и добавлению немагнитных элементов

(Al, Si) образующих слабые антипараллельные магнитные связи с Fe, Co и Ni, что усиливает деформацию решётки. Это обеспечивает высокую намагниченность, низкую коэрцитивную силу, хорошую пластичность, прочность и электрическое сопротивление [58].

В целом коктейльный эффект подчёркивает важность учёта нелинейных и непредсказуемых результатов, возникающих при нестандартных комбинациях элементов и микроструктур в обширном пространстве составов многокомпонентных сплавов.

1.3. Правила Юма-Розери и термодинамические параметры для ВЭС

Правила Юма-Розери служат одним из фундаментальных критериев образования твёрдых растворов [50, 59-61]. Согласно этим правилам, твердые растворы замещения формируются в сплавах, компоненты которых обладают близкими значениями атомных радиусов (разница атомных радиусов компонентов не должна превышать 15 %, а в случае твердых растворов на основе железа – не более чем на 8 %), одинаковым типом кристаллической решётки, минимальной разницей в электроотрицательности (в противном случае образуются химические соединения) и близкими валентностями.

Хотя правила Юма-Розери были первоначально сформулированы для бинарных систем, носят эмпирический характер и имеют множество исключений, они остаются полезным инструментом для предварительного отбора элементов-кандидатов, способных формировать многокомпонентные твёрдые растворы [9].

В случае ВЭС множество основных компонентов с равной вероятностью занимают узлы кристаллической решётки, формируя твёрдый раствор. Значительные искажения решётки, обусловленные различиями в атомных радиусах, создают уникальную структуру, отличную от чистых металлов и традиционных сплавов (Рисунок 1.2).

Для адаптации правил Юма-Розери к прогнозированию образования твердых растворов в ВЭС используются следующие параметры: разность атомных радиусов (δ), разность электроотрицательностей ($\Delta\chi$), средняя концентрация валентных электронов (VEC), энтальпия смешения ($\Delta H_{смеш}$), а также параметр Ω , который объединяет энтальпию смешения, энтропию смешения ($\Delta S_{смеш}$) и температуру плавления $T_{пл}$ [44, 62-64].

Для описания совокупного эффекта разницы атомных размеров в многокомпонентных сплавах используется параметр δ .

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^N x_i (1 - r_i/\bar{r})^2}, \quad (1.10)$$

где N – количество компонентов в сплаве, x_i – атомная доля i -го компонента, $\bar{r} = \sum_{i=1}^N x_i r_i$ – средний атомный радиус, r_i – атомный радиус i -го элемента [56, 65].

Другой параметр – энтальпия смешения ($\Delta H_{смеш}$) – используется для характеристики химического сродства между многочисленными основными компонентами в ВЭС. Энтальпия смешения для твердого раствора $\Delta H_{смеш}$ (кДж/моль) определяется как:

$$\Delta H_{смеш} = 4 \sum_{i=1, i \neq j}^N \Delta H_{ij}^{смеш} x_i x_j, \quad (1.11)$$

где $H_{ij}^{смеш}$ – энтальпия смешения элементов i и j [66, 67].

Для систематизации соотношения между энтальпийными $\Delta H_{смеш}$ и энтропийными $\Delta S_{смеш}$ факторами авторы работы [64] ввели параметр Ω , характеризующий баланс этих вкладов в образование твёрдого раствора. Его расчет проводится по формуле [64]:

$$\Omega = \frac{T_{пл} \Delta S_{смеш}}{|\Delta H_{смеш}|}, \quad (1.12)$$

где $\Delta S_{смеш}$ – энтропия смешения, и $T_{пл}$ – температура плавления [68]:

$$T_{пл} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i \Delta H_i^{пл}}{\sum_{i=1}^N x_i \Delta S_i^{пл}}, \quad (1.13)$$

где ΔH_i^{nl} и ΔS_i^{nl} обозначают энтальпию и энтропию плавления элемента i , соответственно.

Взаимосвязь между параметром δ и энтальпией смешения $\Delta H_{смеш}$ для известных ВЭС и многокомпонентных объемных металлических стекол представлена на Рисунке 1.5.

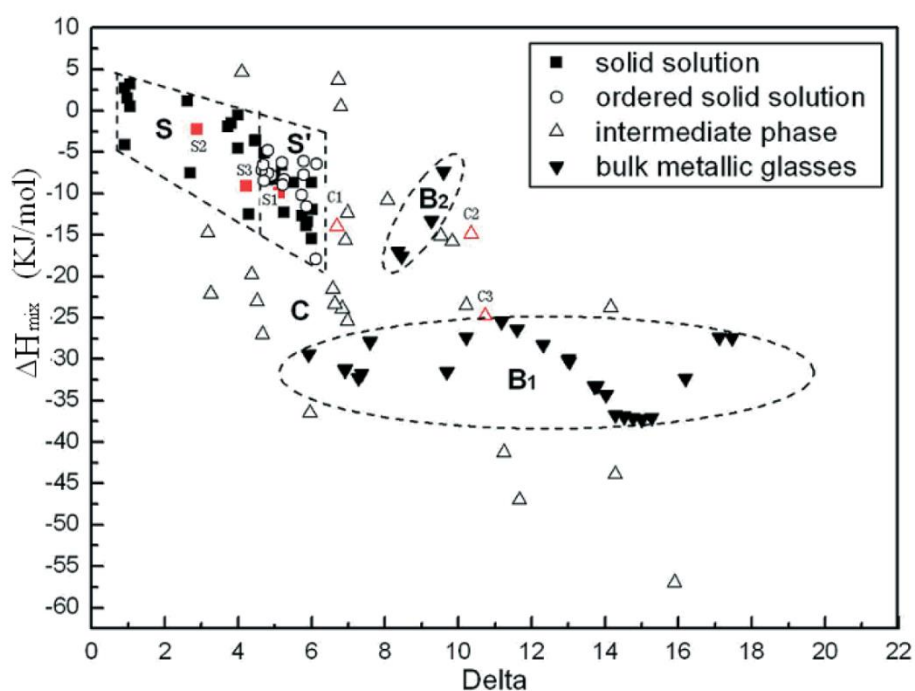


Рисунок 1.5 – Корреляция между параметром δ и энтальпией смешения $\Delta H_{смеш}$ для ВЭС и многокомпонентных объемных металлических стекол (для удобства значения δ увеличены в 100 раз) [44]

Как видно из диаграммы, зона S (неупорядоченных твердых растворов) формируется только при небольшой разнице атомных размеров и значениях $\Delta H_{смеш}$ в интервале от слабоположительных до слабоотрицательных.

Для зоны S', которой соответствуют более высокие значения δ и отрицательные значения $\Delta H_{смеш}$, основными фазами также являются неупорядоченные твердые растворы, однако в некоторых ВЭС наблюдается выделение незначительного количества упорядоченного твердого раствора.

Зоны B1 и B2, характеризующиеся большими значениями δ и более отрицательными значениями $\Delta H_{смеш}$ по сравнению с ВЭС, соответствуют

областям образования объемных металлических стекол. В зоне С формируется множество промежуточных фаз (интерметаллидов).

Согласно эмпирическим данным, энтальпия смешения, при которой возможно существование неупорядоченного твердого раствора, лежит в диапазоне от -15 до $+5$ кДж/моль [44].

Все изученные ВЭС характеризуются более высоким значением энтропии смешения $\Delta S_{смеш}$ ($12 - 17,5$ Дж/(моль К)) по сравнению с объемными металлическими стеклами ($9 - 11$ Дж/(моль К)) [44].

Анализ опубликованных данных по ВЭС [69] позволил сформулировать правило формирования фаз с использованием параметров δ и Ω , согласно которому фаза неупорядоченного твердого раствора образуется при $\Omega \geq 1,1$ и $\delta \leq 6,6$ %. Однако было отмечено, что значения δ , соответствующие образованию ГЦК-фазы, значительно перекрываются с диапазоном для ОЦК-фазы, что указывает на необходимость введения новых параметров для более точного прогнозирования фазового состава [70].

Существуют два основных определения концентрации электронов: VEC (от англ. Valence Electron Concentration) – общее число электронов, включая d -электроны валентной зоны, и e/a – среднее число свободных электронов на атом [71]. Эти параметры для мультикомпонентного сплава рассчитываются по формулам [62, 68]:

$$VEC = \sum_{i=1}^N x_i VEC_i, \quad (1.14)$$

$$e/a = \sum_{i=1}^N x_i (e/a)_i, \quad (1.15)$$

где x_i – атомная доля, VEC_i и $(e/a)_i$ – значения VEC и e/a для i -го компонента.

Параметр VEC не прогнозирует образование твёрдых растворов, но позволяет определить их кристаллическую структуру в ВЭС: при $VEC \geq 8,0$ стабилизируется ГЦК-фаза; в интервале $6,87 \leq VEC < 8,0$ наблюдается двухфазная область ГЦК+ОЦК, а при $VEC < 6,87$ формируется чистая ОЦК-фаза [62, 68].

Применимость параметра e/a для прогнозирования кристаллической

структуры ВЭС остается дискуссионной, поскольку для многих переходных металлов не установлены однозначные значения e/a , а для отдельных элементов этот параметр может варьироваться в зависимости от химического окружения [62].

Второй критерий Юма-Розери, известный как электрохимический фактор, требует близости значений электроотрицательности атомов-компонентов, образующих твёрдый раствор [59]. При прогнозировании свойств ВЭС предложено использовать значения электроотрицательности по шкале Аллена, так как они демонстрируют лучшую корреляцию с правилами Юма-Розери при описании формирования ВЭС [68]. В отличие от шкалы Полинга, которая является полностью эмпирической и основана на разности энергий химических связей [72], электроотрицательность элементов по Аллену представляет собой среднюю энергию ионизации одного валентного электрона в свободном атоме. Значения электроотрицательности по Полингу и по Аллену существенно различаются для некоторых переходных металлов [73-75]. Различие электроотрицательностей компонентов сплава ($\Delta\chi$) определяется по формуле:

$$\Delta\chi = \sqrt{\sum_{i=1}^N x_i \left(1 - \frac{\chi_i}{\bar{\chi}}\right)^2}; \bar{\chi} = \sum_{j=1}^N x_j \chi_j, \quad (1.16)$$

где χ_i – электроотрицательность по Аллену i -го элемента.

Сочетание параметров δ и $\Delta\chi$ служат важным ориентиром при проектировании ВЭС. В области $\delta = 1 - 6 \%$ и $\Delta\chi_{\text{Аллен}} = 3 - 6 \%$ формируются исключительно твёрдые растворы без интерметаллических фаз. При этом ОЦК-твёрдые растворы образуются при бóльших значениях δ и меньших $\Delta\chi_{\text{Аллен}}$ по сравнению с ГЦК-растворами, тогда как при более высоких значениях $\Delta\chi_{\text{Аллен}}$ образуется σ -фаза. При $\delta \sim 6 \%$ и высоких $\Delta\chi_{\text{Аллен}}$ наблюдается перекрытие областей существования твёрдых растворов и интерметаллидов. Характерно, что большинство систем в этой зоне неэквивалентны и содержат минорный элемент, стимулирующий образование интерметаллических фаз. При $\delta > 6 \%$ экспериментально обнаруживаются интерметаллиды [63, 68].

Понимание принципов прогнозирования фазовой стабильности на основе фундаментальных свойств элементов-компонентов играет ключевую роль в дизайне сплавов, позволяя предсказывать их механические и физические свойства [62]. В последнее время исследовательские усилия сосредоточены на интеграции вышеупомянутых критериев с методами компьютерного моделирования для целенаправленной разработки ВЭС с заданными свойствами [76].

С современной точки зрения, наиболее надежным инструментом для прогнозирования фазового состава ВЭС считается метод CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams – расчёт фазовых диаграмм). Этот подход, основанный на термодинамическом моделировании, позволяет рассчитывать фазовые диаграммы и свойства многокомпонентных систем. Методология включает определение и оптимизацию термодинамических параметров на основе экспериментальных данных для бинарных и тройных систем с последующей экстраполяцией для прогнозирования фазового состава и свойств многокомпонентных систем, к которым относятся ВЭС [44].

Хотя методы на основе теории функционала плотности (DFT) вносят значительный вклад в прогнозирование фазовой стабильности, их применение зачастую оказывается непрактичным для моделирования крупномасштабных систем и при исследовании широкого спектра составов. Современные термодинамические базы данных, в свою очередь, позволяют эффективно идентифицировать области композиционного пространства, благоприятные для образования ВЭС. Перспективным направлением представляется комбинированный подход, интегрирующий несколько прогностических критериев с методами компьютерного моделирования [44].

1.4. Дефекты кристаллической структуры ВЭС

Кристаллическая структура ВЭС неизбежно содержит дефекты, которые можно классифицировать как точечные, линейные, поверхностные и

объёмные. К точечным относят вакансии, обеспечивающие диффузию (Рисунок 1.6 а), межузельные атомы и атомы замещения, расположенные в узлах решётки вместо атомов матрицы. В эквиатомных ВЭС различие между матрицей и атомами замещения теряет смысл, поскольку все элементы в равной степени занимают узлы решётки [7, 77].

Дислокации являются линейными дефектами кристаллической структуры и служат основными носителями пластической деформации в металлах. Различают краевые, винтовые и смешанные дислокации. Сдвиг в плоскости скольжения на величину вектора Бюргерса (Рисунок 1.6 б) приводит к образованию дополнительной полуплоскости атомов и краевой дислокации.

К поверхностным дефектам кристаллической структуры относятся границы зёрен, разделяющие области разной ориентации в поликристаллическом материале; двойниковые границы, разделяющие области, являющиеся зеркальными отображениями друг друга и образованные сдвигом параллельно плоскостям двойникового (в ГЦК-решётках двойникование происходит по плоскостям $\{111\}$, а двойниковый сдвиг – вдоль направлений $\langle 112 \rangle$); дефекты упаковки с нарушенной последовательностью укладки атомных плоскостей; межфазные границы, разделяющие различные фазы, а также внешние поверхности, контактирующие с окружающей средой (Рисунок 1.6). К объёмным дефектам относятся выделения, включения и поры.

В то время как вакансии, дефекты упаковки, двойники и дислокации искажают локальную структуру чистых металлов, в многокомпонентных сплавах они также нарушают локальный химический состав. Это существенно затрудняет как экспериментальные исследования, так и компьютерное моделирование энергетики и кинетики дефектов. Химическая сложность ВЭС создает объективные трудности: если в традиционных сплавах основной элемент является растворителем, то в эквиатомных ВЭС нет четкого способа разграничить растворитель и растворенное вещество.

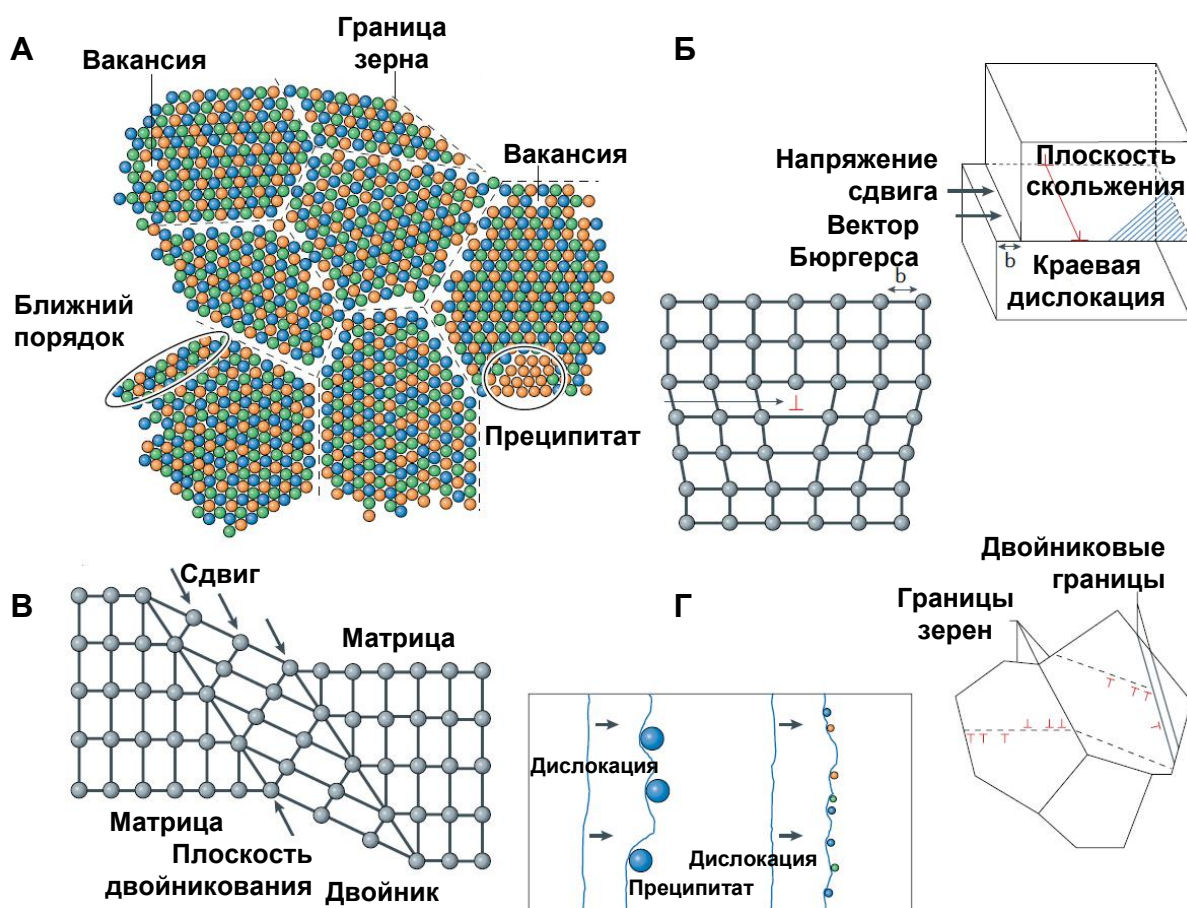


Рисунок 1.6 – Дефекты кристаллической структуры ВЭС [7]

Пластическая деформация обусловлена движением дислокаций (Рисунок 1.6 г). Любые препятствия их движению повышают прочность материала. К таким барьерам относятся вышеупомянутые дефекты, включая вакансии (при низких температурах), двойниковые и межзёрённые границы, а также межфазные границы. При этом некоторые двойниковые границы способствуют пластичности, позволяя частичным дислокациям скользить вдоль своих поверхностей, тем самым снимая часть напряжений, созданных скоплением дислокаций.

Дислокации задерживаются на преципитатах, а также на границах зерен и двойников (Рисунок 1.6 г). Эффективность упрочнения обратно пропорциональна расстоянию между препятствиями и прямо пропорциональна энергии, необходимой для их преодоления. Наибольшее упрочнение обеспечивают часто расположенные сильные барьеры.

В отличие от традиционных металлов, где усиление прочности неизменно сопровождается снижением пластичности и вязкости, некоторые ВЭС могут быть одновременно и прочными, и пластичными. Обнаружено, что определенные свойства двойниковых и межфазных границ снижают склонность отдельных ВЭС к охрупчиванию при росте прочности. Исследование природы этого явления, а также изучение энергетики и кинетики точечных дефектов, дислокаций и процессов диффузии в сложных твёрдых растворах открывает перспективы для целенаправленного проектирования материалов с улучшенными свойствами [7, 77].

1.5. Механизмы упрочнения и механические свойства ВЭС системы Co-Cr-Fe-Ni-X

Главное преимущество ВЭС заключается в уникальном сочетании их механических характеристик. По ряду свойств, таких как усталостная прочность, жаропрочность, пластичность, коррозионная и радиационная стойкость и пр. некоторые ВЭС превосходят ряд традиционных сплавов на основе одного основного элемента (Рисунок 1.7, Рисунок 1.8). Вопреки первоначальным представлениям об обязательной однофазности ВЭС, эти сплавы часто являются многофазными, хотя и сохраняют определенную микроструктурную простоту [76]. Это открывает возможность целенаправленного регулирования свойств ВЭС путём контроля состава и количества вторичных фаз. Наиболее эффективными модифицирующими элементами признаны Ti, Cr, Al и Nb.

Формируемые микроструктуры (выделения различных размеров, двойники, деформационный мартенсит и рекристаллизованные области) определяют комплекс механизмов упрочнения, включающий дисперсионное твердение, динамическую рекристаллизацию, а также эффекты TWIP (Twinning-Induced Plasticity, пластичность, индуцированная двойникованием) и TRIP (Transformation-Induced Plasticity, пластичность, индуцированная

фазовым превращением). Эти механизмы существенно расширяют возможности традиционного твердорастворного упрочнения [76].

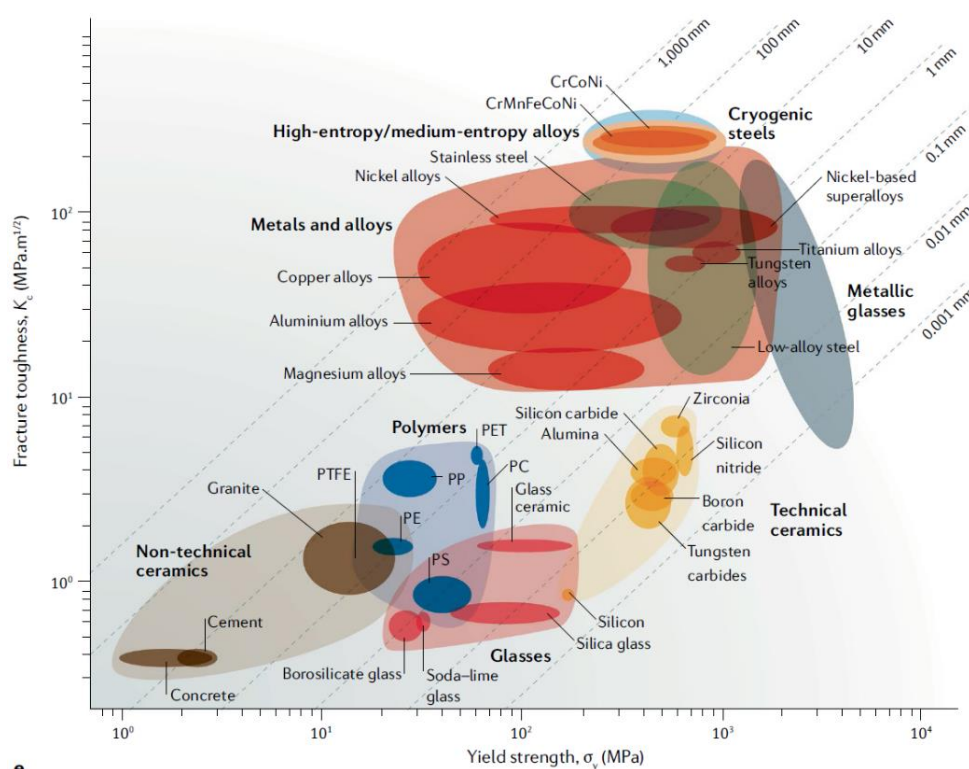


Рисунок 1.7 – Диаграмма: предел текучести (σ_y) – вязкость разрушения (K_C) для ВЭС, традиционных сплавов и других материалов [7]

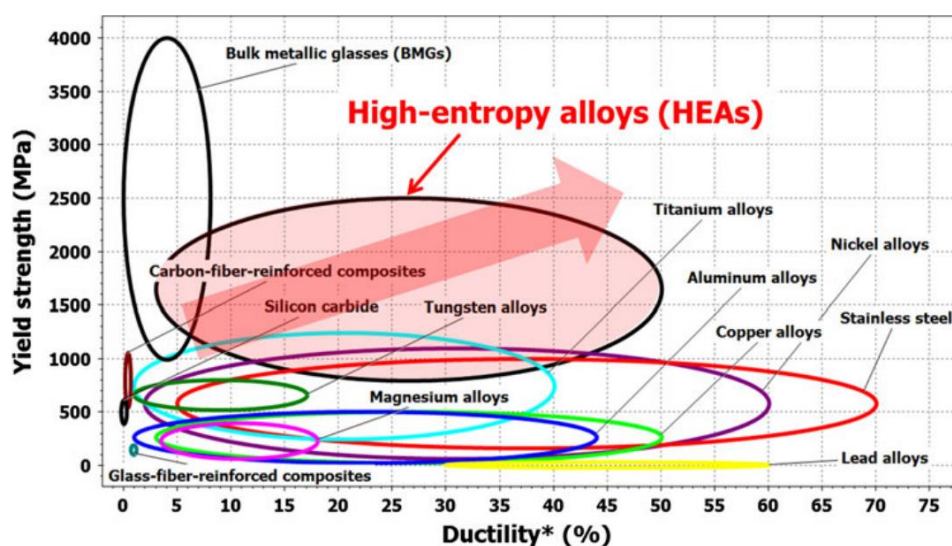


Рисунок 1.8 – Диаграмма: пластичность (суммарная деформация материала при растяжении и сжатии при комнатной температуре) – предел текучести (σ_y) для ВЭС, традиционных сплавов и других материалов [3, 19, 36, 78-92]

В рамках данного обзора мы сосредоточимся на рассмотрении ключевых механизмов упрочнения в системе ВЭС на основе $3d$ -переходных металлов Co-Cr-Fe-Ni-X (где $X = \text{Al, Ti, Cu, V, или Mn}$) и их неэквивалентных высокоэнтропийных производных. Эти сплавы представляют собой перспективные материалы со значительным потенциалом для применения в различных отраслях промышленности.

Состав CoCrFeNi характеризуется достаточно высокой конфигурационной энтропией ($\Delta S_{\text{смеш}} \approx 11,5 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$), слабоотрицательной энтальпией смешения ($\Delta H_{\text{смеш}} \approx -4,28 \text{ кДж}/\text{моль}$), близкими размерами атомных радиусов ($\delta \approx 1,18 \%$) и концентрацией валентных электронов, оптимальной для формирования однофазной ГЦК структуры ($VEC \approx 8,25$). Совокупность этих факторов обуславливает стабильность многокомпонентного твердого раствора с ГЦК кристаллической решеткой [4, 7, 93]. Сплавы CoCrFeNi обладают исключительной пластичностью (относительное удлинение $\varepsilon = 56 \%$ – 88%) [94-97], а также устойчивостью к износу, коррозии, высокой твёрдостью и термической стабильностью в широком температурном диапазоне [7, 14]. Однако сравнительно невысокая прочность (предел прочности на растяжение $\sigma_{\text{раст.}}^B \approx 400 - 580 \text{ МПа}$ для литых и до 710 МПа для порошковых сплавов), ограничивает практическое применение этих сплавов.

Однофазный ГЦК-сплав Кантора CrMnFeCoNi [4] при температурах ниже 800°C распадается на ОЦК-Cr фазу и интерметаллиды ($L1_0$ -NiMn, B2-FeCo) [98]. Превращения протекают быстрее в нанокристаллическом состоянии, что может быть связано с облегчённым зарождением фаз на границах зерен и ускоренной диффузией [99, 100]. После отжига выше 800°C и охлаждения метастабильная ГЦК-фаза сохраняется при комнатной температуре [7].

Сплав демонстрирует уникальные механические свойства [96]: выраженную зависимость прочности от температуры (сильную ниже 473 K и ослабленную в области до 1273 K), высокие прочность и пластичность при

криогенных температурах (~ 1 ГПа и 60 % при 77 К), а также резкое увеличение скорости деформационного упрочнения при охлаждении, задерживающее образование шейки. Высокая пластичность коррелирует с транскристаллитным разрушением через слияние вязких микропор. Температурная зависимость текучести, выявленная в поликристаллах, подтверждена испытаниями монокристаллов. Механизмы деформации при комнатной температуре включают плоскостное движение дислокаций $1/2\langle 110 \rangle$ по плоскостям $\{111\}$ с их последующим расщеплением на частичные дислокации Шокли $1/6\langle 112 \rangle$. Увеличенное расстояние между частичными дислокациями затрудняет поперечное скольжение, что согласуется с распространением длинных дислокационных скоплений у границ зерен и доминированием плоскостного скольжения. Локальные вариации ширины дефекта упаковки $[101-103]$ связаны с химической неоднородностью сплава, влияющей на энергию дефекта упаковки. С ростом деформации при комнатной температуре активируются системы множественного скольжения частичных дислокаций. Их взаимодействие в узлах приводит к образованию объемных дефектов, создающих дополнительные барьеры для плоскостного скольжения [26].

Плотность дислокаций возрастает от исходно низких значений до $2 \cdot 10^{14} - 4 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$ при 15 % – 20 % деформации, а при деформациях свыше 20 % формируются развитые ячеистые структуры. Скорость деформационного упрочнения снижается с $\sim G/20$ (где G – модуль сдвига) до $\sim G/30$ при 8 % деформации и далее до $\sim G/100$ при 30 % [11, 101]. Как и в других ГЦК-материалах, дислокационных механизмов недостаточно для поддержания стабильного упрочнения. Двойникование активируется лишь при напряжениях, близких к разрушающим, и поэтому не успевает предотвратить образование шейки [101]. При 77 К развитие микроструктуры аналогично комнатной температуре до 8 % деформации, однако последующая активация двойникования стабилизирует скорость упрочнения на уровне $\sim G/30$ вплоть до 40 % деформации. Двойники нанометровой толщины, разделённые

микрометровыми промежутками, функционируют как границы зёрен, затрудняя движение дислокаций. Уменьшение междвойникового расстояния при деформации создаёт динамический эффект Холла-Петча, который обеспечивает стабильное упрочнение после исчерпания дислокационных механизмов [7, 101].

Сплав Кантора демонстрирует исключительную вязкость разрушения ($>300 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$ при росте трещины), которая сохраняется при криогенных температурах, в отличие от большинства материалов, склонных к охрупчиванию [14]. Микроструктурные исследования выявили двойникование в зонах концентрации напряжений у фронта трещины при 77 К, а также после интенсивной деформации кручением [104] и прокаткой [105].

Механические испытания монокристаллов показали увеличение критического напряжения сдвига (КНС) для системы $\{111\}\langle 110 \rangle$ с 70 МПа (298 К) до 175 МПа (77 К) [106]. Температурная зависимость КНС не связана с модулем сдвига, который изменяется незначительно (с 80 ГПа при комнатной температуре до 85 ГПа при 77 К) [107], тогда как предел текучести сплава Кантора резко возрастает. Значение КНС сплава Кантора при комнатной температуре многократно превышает значение для чистого никеля ($\sim 3 \text{ МПа}$) – ГЦК-металла со схожими температурой плавления и модулем упругости [108]. Степень твердорастворного упрочнения невозможно объяснить максимальным различием атомных радиусов ($\sim 1 \%$), однако расчёты методами DFT показали, что гипотетический бинарный сплав с 4 % несоответствием размеров и концентрацией растворённого элемента 20 % – 50 % будет иметь сопоставимые со сплавом Кантора характеристики текучести [102].

Различие атомных размеров элементов вызывает смещение их центров относительно узлов ГЦК-решетки. Согласно расчетам DFT среднее значение среднеквадратичного смещения составляет 25 пм^2 , что соответствует экспериментальным данным ($\sim 24 \text{ пм}^2$ при 25 К) [109] и характеризует

статическую неупорядоченность решетки. Увеличение параметра до 59 пм² при 300 К отражает вклад тепловых колебаний (динамическая неупорядоченность). Среднее смещение атомов составляет ~5 пм, создавая искажение решетки < 2 % от вектора Бюргерса, что достаточно для значительного твердорастворного упрочнения. Индивидуальные смещения варьируют от ~6,5 пм (Cr) до ~3 пм (Ni), тогда как смещение Fe близко к среднему (~5 пм) [109].

Несмотря на значительные искажения кристаллической решётки, вызванные разницей атомных радиусов элементов ряда ВЭС системы Co-Cr-Fe-Ni [110-112], обеспечивающие твердорастворное упрочнение [112, 113], для существенного повышения прочности эффективно применение дополнительных механизмов. Разработаны модификации сплава Кантора с уменьшенным числом элементов или неэквивалентными составами, направленные на снижение энергии дефекта упаковки для активации механизмов TWIP [98, 114] и/или TRIP [115, 116]. Эффективным подходом стало удаление элементов из сплава Кантора. Так, ГЦК-сплавы CrCoNi [15, 117, 118] и VCoNi [119] превосходят исходный сплав по прочности, пластичности и вязкости [15, 119]. При 77 К CrCoNi демонстрирует предел прочности 1,4 ГПа, относительное удлинение ~90 % и вязкость разрушения от ~270 МПа·м^{0,5} (зарождение трещины) до >400 МПа·м^{0,5} (рост трещины) [120]. Более низкая энергия дефекта упаковки и более высокий предел текучести способствуют интенсивному двойникованию даже при комнатной температуре [121]. Границы двойников, блокируя дислокации, повышают прочность, и служат каналами для частичных дислокаций, способствуя пластичности [117]. Предел текучести CrCoNi удалось повысить до 1 ГПа холодной деформацией с последующей частичной рекристаллизацией [122, 123], однако это снизило пластичность до 20 % – 30 %. Дисперсионное упрочнение фазой L1₂ повышает предел текучести до ~800 МПа при сохранении пластичности (>40 %) [118].

Система Fe_{80-x}Mn_xCo₁₀Cr₁₀ (x = 30 – 45) [115] демонстрирует

последовательную смену механизмов деформации с уменьшением содержания Mn: от формирования дислокационных структур (45 ат.%) к TWIP (40 ат.%) и TRIP (35 ат.%) вследствие снижения энергии дефекта упаковки. При 30 ат.% Mn сплав двухфазен (ГЦК+ГПУ), при этом ГЦК-фаза метастабильна и трансформируется в мартенсит при деформации.

Близкая к нулю энергия дефекта упаковки двухфазных ГЦК-ГПУ ВЭС позволяет осуществлять как прямой TRIP-эффект (превращение ГЦК $\rightarrow$ ГПУ), так и обратное превращение в ГЦК-фазу [124]. Этот механизм, по-видимому, реализуется через встречное движение отдельных частичных дислокаций и приводит к образованию наноламинарной структуры, где высокая плотность границ повышает прочность, ограничивая движение дислокаций [7].

Многочисленные исследования демонстрируют возможность достижения высоких значений прочности при сохранении значительной пластичности в ВЭС, упрочнённых когерентными выделениями. Введение легирующих элементов позволяет значительно изменить фазовый состав, микроструктуру и свойства сплава CoCrFeNi, что существенно расширяет возможные области применения материала [7, 50, 51]. Исходно высокая пластичность сплава CoCrFeNi позволяет преодолевать традиционный компромисс между прочностью и пластичностью, обеспечивая значительный рост прочности без существенной потери пластичности.

Для повышения прочности ВЭС на основе CoCrFeNi применялось легирование элементами, способствующими образованию выделений. Например, литые сплавы $Al_xCoCrCuFeNi$, $Al_xCrFe_{1,5}MnNi_{0,5}$ и $Al_xCrCuFeNi_2$ ($0 \leq x \leq 5$) демонстрировали многократное увеличение прочности и твёрдости при сохранении существенной пластичности по сравнению с базовым составом CoCrFeNi [78]. Было установлено, что при низком содержании алюминия сохраняется ГЦК-структура, тогда как при $Al \geq 0,8$ формируется упорядоченная ОЦК-матрица (фаза B2 типа NiAl) с равномерно распределёнными в ней наночастицами неупорядоченной ОЦК-фазы (A2). Основной вклад в упрочнение вносит образование нанопреципитатов,

морфология и распределение которых зависят от содержания Al. Двухфазная ГЦК+ОЦК структура обеспечивает оптимальный баланс прочности и пластичности [76, 78]. Так с добавлением алюминия от $x = 0$ до 3,0 в системе $Al_xCoCrCuFeNi$ твёрдость и предел текучести увеличиваются более чем в четыре раза (например, от HV 133 до HV 655) [3, 82]. ВЭС $Al_{0,3}CrFe_{1,5}MnNi_{0,5}$ и $Al_{0,5}CrFe_{1,5}MnNi_{0,5}$ демонстрируют выраженный эффект упрочнения при старении, что редко наблюдается в традиционных сплавах. Например, после старения при 600 °C – 800 °C в течение 100 ч твёрдость этих сплавов увеличивается почти в три раза (с ~ 300 HV до ~ 870 HV) [125, 126].

В литом ВЭС $Al_{0,3}CoCrFeNi$ с ГЦК-решеткой действуют два механизма упрочнения – зернограницное и дисперсионное, обусловленное наноразмерными выделениями фаз со структурными типами $L1_2$ и B2. Совместное проявление этих механизмов обеспечивает высокие механические свойства: предел текучести $\sigma_{0,2} = 490$ МПа, предел прочности при растяжении $\sigma^B_{раст} = 850$ МПа и относительное удлинение $\varepsilon = 45$ % [127].

Добавление молибдена приводит к формированию некогерентных выделений σ - и μ -фаз [128, 129]. В литых сплавах $CoCrFeNiMo_x$ ($x \leq 0,85$) в ГЦК-матрице образуется обогащенная Cr и Mo σ -фаза, причем при $x = 0,85$ на границах σ -фазы дополнительно формируется μ -фаза, содержащая Mo и Cr. Предел текучести легированного молибденом сплава $FeCoNiCr$ при комнатной температуре достигает 800 МПа при сохранении пластичности на уровне 20 %. С повышением содержания Mo твёрдость и прочность сплавов возрастают, однако их пластичность снижается. Основными механизмами упрочнения в данной системе являются твердорастворное упрочнение матрицы и дисперсионное упрочнение за счет образования σ - и μ -фаз [129].

Легирование сплава $CoCrFeNi$ ниобием, атомный радиус которого не соответствует матрице, индуцирует формирование интерметаллидных фаз Лавеса. Это приводит к дисперсионному упрочнению, но снижает пластичность сплава [130].

В работе [131] проведено сравнительное исследование влияния Al, Mo и

Ti на микроструктуру и механические свойства сплава CoCrFeNi. Для обеспечения сопоставимости результатов были стандартизированы ключевые параметры: степень легирования, режимы термомеханической обработки и методы оценки свойств. Сплавы изготавливали методом дуговой плавки в атмосфере аргона с последующей прокаткой и отжигом при 800 °C – 1100 °C. Микроструктурный анализ показал, что в сплаве с 4 ат.% Al сохранялась однофазная ГЦК-структура, тогда как в сплавах с 4 ат.% Mo или Ti после отжига при 800 °C – 900 °C формировались σ - и η -фазы, что обеспечило дополнительное упрочнение за счёт механизма огибания дислокаций Орована. DFT-расчеты показали, что Al и Ti эффективнее снижают энергию дефекта упаковки сплава CoCrFeNi, чем Mo, благодаря способности вызывать более значительную деформацию электронной плотности, облегчающую скольжение атомных плоскостей. После идентичной термомеханической обработки легирование Al, Mo и Ti вызывает различную степень твердорастворного и зернограницного упрочнения. Наиболее выраженное твердорастворное упрочнение наблюдалось при легировании Mo, тогда как Al и Ti значительно повышали эффективность зернограницного упрочнения. Установлено, что различия в твердорастворном упрочнении адекватно описываются моделью Лабуша, а не моделью Флейшера. Наблюдаемые различия в зернограницном упрочнении обусловлены различным влиянием легирующих элементов на снижение энергии дефекта упаковки сплава CoCrFeNi [131].

Титан является одним из наиболее перспективных компонентов, образующих дисперсные фазы в ВЭС на основе системы Co-Cr-Fe-Ni. В ГЦК твердом растворе сплава CoCrFeNi титан имеет ограниченную растворимость, а при его избытке наблюдается формирование интерметаллидных выделений со структурой типа $L1_2$ [132-134]. Химическая формула этих, в большинстве случаев когерентных матрице сплава выделений, может быть записана как $(Ni,Co,Fe,Cr)_3Ti$. Механизм положительного влияния титана на свойства ВЭС CoCrFeNi связывают с твердорастворным упрочнением матрицы.

Исследования интерметаллидных фаз показали, что дисперсное упрочнение также является эффективным методом повышения прочности ВЭС. Однако такие сплавы часто могут демонстрировать низкую пластичность.

Сверхпрочный, но малопластичный ГЦК-сплав на основе системы Co-Cr-Fe-Ni-Ti-Al упрочнен интерметаллидными фазами Гейслера, которые характеризуются кристаллической решеткой типа $L2_1$ (общая формула X_2YZ , где X и Y – переходные металлы, а Z – p-элемент, в данном случае алюминий). Легирование данного сплава бором в концентрации 0,003 % позволяет значительно изменить исходную микроструктуру и улучшить механические характеристики за счет стабилизации границ зерен бором [135].

Добавление бора устраняет микрополости, образующиеся на границах раздела выделений фаз Гейслера и матрицы, подавляет образование крупных выделений фаз Гейслера с ОЦК-кристаллической решеткой и способствуют образованию наночастиц $L1_2$ -ГЦК на основе $(Ni,Co)_3(Ti,Al)$. Эти изменения микроструктуры значительно повышают пластичность при повышении предела прочности. Полученные результаты предлагают простое и экономичное решение для создания дисперсионно-упрочнённых ВЭС, сочетающих сверхвысокую прочность с пониженной склонностью к хрупкому разрушению [135].

В ВЭС также возможно образование Ti-содержащих ОЦК-фаз. В исследовании [136] двухфазный сплав с ГЦК- и ОЦК-твердыми растворами замещения был получен методом высокоэнергетической механической обработки порошковой смеси CoCrFeNiTi с последующим искровым плазменным спеканием (ИПС). Показано, что в процессе ИПС происходит обогащение титаном ОЦК-фазы [136].

В работе [129] изучено влияние добавок Ti на микроструктуру и механические свойства сплавов $CoCrFeNiTi_x$ ($x = 0, 0,3$ и $0,5$ %). Исходный сплав CoCrFeNi имел однофазную ГЦК структуру твердого раствора. В сплаве $CoCrFeNiTi_{0,3}$ в ГЦК-матрице наблюдалась пластинчатая структура, состоящая из смеси R-фазы (обогащённой Ni и Ti) и σ -фазы (обогащённой Cr

и Fe). R фаза имеет ромбоэдрическую структуру и является промежуточной фазой, которая образуется между аустенитной и мартенситной фазами в сплавах на основе Ni и Ti. В сплаве CoCrFeNiTi_{0,5} идентифицированы ГЦК-матрица, фаза Лавеса (обогащённая Ti и Co), а также смешанные области R+σ фаз. Добавление Ti повысило прочность на сжатие примерно на 75 %. Сплав CoCrFeNiTi_{0,3} продемонстрировал предел прочности при сжатии 1529 МПа и относительную деформацию до разрушения 0,60. Сплавы с более высоким содержанием Ti характеризуются повышенным пределом текучести, но пониженной пластичностью. Основные механизмы упрочнения включают твердорастворное упрочнение матрицы и дисперсионное упрочнение вторичными фазами [129].

Никелевые суперсплавы, легированные титаном, характеризуются γ - γ' структурой, где γ -матрица представляет собой многокомпонентный твердый раствор на основе Ni, а γ' -фаза – упрочняющий интерметаллид Ni₃(Ti,Al) с ГЦК-решеткой, когерентной с матрицей (параметры решеток 0,357 и 0,356 нм соответственно). Дисперсионное упрочнение обусловлено переменной растворимостью Al или Ti в Ni и выделением γ' -фазы при кристаллизации и старении. При содержании γ' -фазы 35 % – 65 % формируется конгломерат $\gamma\gamma'$, обеспечивающий высокую жаропрочность никелевых сплавов. Частицы γ' -фазы являются барьером для движения дислокаций в процессе ползучести [137]. Хотя высокое содержание γ' -фазы может повышать хрупкость, разработаны методы создания высокоэнтропийных суперсплавов (ВЭСС) с большой объёмной долей γ' -фазы и выдающимися механическими свойствами [132].

Сплав CoCrFeNi, упрочнённый когерентными выделениями γ' -фазы типа Ni₃(Al,Ti) со структурой L1₂, демонстрирует при комнатной температуре предел текучести ~1 ГПа при сохранении пластичности ~20 % [95]. В свою очередь, среднеэнтропийный сплав CoCrNi с аналогичным механизмом упрочнения достигает предела текучести ~800 МПа с пластичностью ~40 % [118].

Гомогенизированный и состаренный сплав $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{Fe}_5\text{Cr}_{10}\text{Al}_8\text{Ti}_8$ содержащий 63 об.% γ' -фазы с температурой растворения 1200 °С, демонстрирует предел текучести 1056 МПа при комнатной температуре и 852 МПа при 800 °С. Анализ системы ВЭСС $\text{Ni}_{51}\text{Co}_{18}\text{Fe}_5\text{Cr}_{10}\text{Al}_{16-x}\text{Ti}_x$, выполненный методом Thermo-Calc (база данных TCHEA-3), выявил влияние соотношения Al/Ti на микроструктуру, механические свойства и дисперсионное упрочнение. Во всех исследованных сплавах обнаружена высокая объёмная доля (~60 %) упорядоченной γ' -фазы типа $(\text{Ni},\text{Co})_3(\text{Al},\text{Ti})$ в неупорядоченной ГЦК-матрице (γ). Результаты термодинамического моделирования хорошо согласуются с экспериментальными данными по микроструктуре и термическим свойствам. Установлено, что снижение соотношения Al/Ti улучшает характеристики ВЭСС, что связано с уменьшением негативного влияния несоответствия параметров решёток алюминия и титана на механические свойства [132].

Ключевым условием обеспечения длительной стабильности сплавов является высокая термическая устойчивость упрочняющих фаз. Для её достижения состав фаз усложняют, вводя элементы, способные замещать атомы в решётке γ' -фазы. Фазы Ni_3Al , Ni_3Ti и их твёрдый раствор $\text{Ni}_3(\text{Al},\text{Ti})$ могут быть легированы такими элементами, как Nb, Ta, Sn, Si, Mg, Be, Ru и Mo, что обеспечивает дисперсионное твердение никелевых сплавов [137].

В ВЭС системы Co-Cr-Fe-Ni-Ti интерметаллид Ni_3Ti может выделяться в виде гексагональной плотноупакованной η -фазы, причем её образование зависит от содержания титана в сплаве. Влияние η -фазы на механические свойства определяется её морфологией и расположением: пластинчатые выделения снижают пластичность при комнатной температуре, а сетчатая структура η -фазы может уменьшить прочность на разрыв в поврежденном материале под нагрузкой. При длительном высокотемпературном воздействии в высоконикелевых сплавах наблюдаются микроструктурные изменения, включающие формирование η -фазы внутри γ' -частиц, которые образовались в результате процесса коалесценции (Extra-Large γ' – EL- γ').

Выявлено два механизма этого процесса: (1) выделение η -фазы непосредственно внутри $\text{EL-}\gamma'$ при достижении коалесценцией критической стадии и (2) образование η -фазы на границе раздела между мелкими МС-карбидами и $\text{EL-}\gamma'$. Рост η -фазы зависит от двух факторов: образования дефектов упаковки в местах зарождения и достаточной диффузии атомов в процессе роста зародышей. Образование η -фазы внутри γ' , как правило, нежелательный процесс, который сопровождается снижением прочности и потерей когерентности. Тем не менее, в очень малых количествах и в определенных местах (например, на границах зерен) η -фаза может препятствовать росту зерен при высокой температуре [138, 139].

Еще одним важным деформационным механизмом ВЭС является двойникование. Оно представляет собой формирование двух субзерен с различной ориентацией внутри одной зеренной границы вследствие поворота относительно определённой плоскости. Этот процесс может происходить как при росте зерен, так и под воздействием внешних напряжений. Двойникование существенно влияет на механические свойства, включая прочность и пластичность, благодаря различиям в деформации соседних двойников и их взаимодействию. Кроме того, оно оказывает влияние на формирование текстуры материала и его отклик на условия нагружения, такие как скорость деформации и температура, что может изменять прочность, твёрдость и хрупкость сплава [140].

Ряд однофазных ГЦК ВЭС системы Co-Cr-Fe-Ni-X при криогенных температурах демонстрируют одновременный рост прочности и пластичности [133]. Этот эффект, связанный с активацией деформационного двойникования [11, 26, 27, 101, 141], обеспечивает сплавам рекордную хладостойкость. Интенсификация двойникования при понижении температуры обусловлена снижением энергии дефекта упаковки [141-144]. Примечательно, что механизм двойникования сохраняется при 77 К даже в присутствии упрочняющих фаз, как в ВЭС $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$, упрочнённом некогерентными частицами В2 [27], или в традиционном ГЦК сплаве CuNiSi с некогерентными

выделениями Ni_2Si [145].

Однако исследования демонстрируют, что при криогенных температурах в деформированном СЭС FeCoNi , упрочнённом когерентными выделениями L_{12} типа $\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})-\gamma'$, преобладают дефекты упаковки, а не двойники [146], свидетельствуя о том, что когерентные выделения γ' -фазы препятствует образованию двойников.

Ингибирование двойниковогоания наблюдается в дисперсионно-упрочнённых высокоэнтропийных сплавах, где упрочняющие частицы служат высокоэнергетическим барьером для образования двойников. Эта закономерность играет ключевую роль в разработке прочных ВЭС криогенного назначения, за счёт сочетания дисперсного упрочнения и дефектов упаковки. Примером служит ВЭС $\text{FeCoNiCrTi}_{0,2}$, упрочнённый двумя типами когерентных нановыделений с одинаковым химическим составом, но разной кристаллической структурой: пластинчатыми выделениями со структурой LPSO (Long-Period Stacking Order, длиннопериодная последовательность упаковки) и нанопреципитатами L_{12} типа $\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})-\gamma'$. Этот сплав демонстрирует значительный рост предела текучести и прочности с незначительной потерей пластичности по сравнению с однофазным аналогом FeCoNiCr . Деформационное поведение упрочнённого сплава, как и исходного, сохраняет выраженную температурную зависимость: при охлаждении от 293 К до 77 К предел текучести возрастает с 700 до 860 МПа, предел прочности – с 1,24 до 1,58 ГПа, а относительное удлинение увеличивается с 36 % до 46 %. Однако, в отличие от однофазного аналога, где при 77 К доминирует двойникование, в сплаве $\text{FeCoNiCrTi}_{0,2}$ преобладают многослойные дефекты упаковки с иерархической субструктурой. Механизм подавления двойниковогоания обусловлен высоким энергетическим барьером для зарождения двойников в упорядоченных L_{12} -частицах γ' . Полученные результаты задают стратегию создания вязких криогенных ВЭС путём комбинации дисперсионного упрочнения с управлением деформационными механизмами [133].

Эффект Холла-Петча, выражающийся в повышении прочности при уменьшении размера зерен [99, 122, 147], также вносит вклад в упрочнение ВЭС. Например, горячекованный сплав AlCuCrFeNiCo с мелкозернистой ОЦК-ГЦК структурой при комнатной температуре демонстрирует высокий предел текучести (1040 МПа), хотя и обладает крайне низкой пластичностью (относительное удлинение $\sim 1\%$). При этом в интервале $800\text{ }^{\circ}\text{C} - 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ тот же сплав проявляет сверхпластическое поведение с относительным удлинением $400\% - 860\%$ [148, 149].

Свойства классического сплава CoCrFeNiMn , в котором наблюдается образование вторичных фаз [150], могут быть целенаправленно модифицированы различными методами, включая контроль размера зерна при динамической рекристаллизации [151] или подавление TWIP-эффекта легированием углеродом [152]. Легирование ванадием в системе CoCrFeMnNiV_x вызывает искажение кристаллической решётки и образование σ -фазы, увеличение доли которой повышает прочность, но значительно снижает пластичность [94, 153, 154]. В сплаве $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{28}\text{Ni}_{32-x}\text{Cr}_x$ ($x = 4 - 24$) вариация содержания Cr существенно изменяет механические свойства вследствие конкуренции между зернограницным и твердорастворным упрочнением, при этом состав с $x = 24$ проявляет хрупкость, обусловленную образованием σ -фазы. В сплаве $\text{Fe}_{36}\text{Mn}_{21}\text{Cr}_{18}\text{Ni}_{15}\text{Al}_{10}$ снижение прочности связано с формированием ОЦК/B2-фаз [155].

В работе [156] исследуется влияние добавок Si и Ti ($x = 0, 0,3, 0,6$ и $0,9$ масс.%) на свойства сплава CoCrFeNi . Установлено, что как кремний, так и титан приводят к формированию ГЦК-фазы с незначительным количеством ОЦК-фазы и оксида Cr_2O_3 ; в случае Si также наблюдается образование σ -фазы. Больше увеличение плотности при легировании Si по сравнению с Ti связано как с меньшим атомным радиусом кремния, так и с образованием σ -фазы. Оба элемента повышают твёрдость, но характер её изменения различен: с ростом содержания Si до $0,3\%$ твёрдость возрастает до максимума, а при дальнейшем легировании до $0,9\%$ снижается. В сплавах с Ti твёрдость монотонно

увеличивается во всём диапазоне исследуемых концентраций. При этом твёрдость сплавов с Ti ниже, чем с Si, что коррелирует с их меньшей плотностью. Исследование коррозионного поведения показало, что сплавы CoCrFeNiSi_x обладают наибольшей стойкостью в 10 % растворе HNO_3 по сравнению с растворами H_2SO_4 и HCl той же концентрации. В свою очередь, сплавы CoCrFeNiTi_x демонстрируют наилучшую стойкость в 10 % растворе H_2SO_4 [156].

Работа [157] была посвящена исследованию коррозионной стойкости сплавов $(\text{FeCrCoNi})_{100-x}\text{Ti}_x$ в растворах NaCl и H_2SO_4 . Было показано, что после испытаний в растворе NaCl на сплавах отсутствует точечная коррозия, а испытания в растворе H_2SO_4 показали наличие зоны пассивации. Потенциодинамические поляризационные кривые и импедансные измерения (EIS) демонстрируют снижение плотности тока пассивной коррозии по мере роста концентрации Ti. Согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, пассивирующая плёнка имеет двухслойное строение, и оба слоя, внешний TiO_2 и внутренний Cr_2O_3 , вносят ключевой вклад в коррозионную стойкость сплава. Повышение содержания Ti приводит к повышению плотности пленки и, как следствие, защитной способности [157].

Дисперсионное упрочнение γ' -фазой – эффективный метод повышения механических свойств ВЭС, однако недостаточная стабильность γ' -выделений при повышенных температурах и облучении ограничивает применение таких ВЭС в ядерной энергетике. В работе [158] исследовали сплав $\text{FeCoNiCrTi}_{0,2}$, упрочнённый γ' -фазой, после облучения ионами Fe^{3+} (6,4 МэВ) при 400, 500 и 600 °С. Установлено, что упорядоченная структура L1_2 γ' -выделений подвержена радиационным повреждениям, тогда как их химический состав сохраняется до уровня повреждений $\sim 13 \text{ dpa}$ (displacements per atom, смещений на атом) при указанных температурах. Растворение выделений начинается с поверхности на ранних стадиях облучения. Степень растворения и нарушения упорядоченности зависит от дозы и температуры. После высокотемпературного облучения также наблюдалось образование мелких

кластеров, обогащённых Ni и Ti.

Поведение γ' -выделений при облучении определяется конкуренцией между радиационными смещениями и радиационно-ускоренной диффузией, которые совместно влияют на процессы растворения, нарушения упорядоченности и повторного выделения фаз [158].

Таким образом, выдающиеся механические свойства системы Co-Cr-Fe-Ni-X обусловлены совокупным действием нескольких механизмов деформации, включая упрочнение упорядочением, твердорастворное упрочнение, скольжение дислокаций, двойникование и в некоторых сплавах – фазовые превращения. Механическое поведение ряда ВЭС этой системы усложняется за счет наличия вторичных фаз и, в некоторых случаях, стресс-индуцированных мартенситных превращений. Прочность, пластичность и механические характеристики ВЭС неразрывно связаны с их структурой и активацией вышеперечисленных механизмов упрочнения.

Для оптимизации микроструктуры и механических свойств ВЭС перспективны следующие комбинации упрочняющих механизмов [76]:

- твердорастворное и дисперсионное упрочнение;
- твердорастворное упрочнение в сочетании с эффектом Холла-Петча;
- комбинация указанных механизмов с TWIP- или TRIP-эффектами для одновременного повышения прочности и пластичности;
- интеграция всех перечисленных подходов.

В настоящее время не существует полноценных вычислительных подходов для оптимизации механических свойств ВЭС, за исключением методов, изложенных в [159, 160]. Результаты комбинирования вышеперечисленных методик согласуются с современными экспериментальными и модельными исследованиями синергетических механических эффектов [35, 114-116, 161]. Наиболее эффективным инструментом для проектирования новых составов остается метод CALPHAD, открывающий ранее недоступные пути оптимизации.

1.6. Методы получения ВЭС

ВЭС могут быть получены как традиционными методами литья, так и методами порошковой металлургии. Основным способом получения слитков заданного состава является дуговая плавка в защитной атмосфере аргона [129, 131, 133, 162]. Для синтеза используют высокочистые исходные материалы (содержание основного элемента $\geq 99,9\%$), которые подвергают многократной переплавке (5 – 8 раз) для обеспечения высокой химической однородности. Полученные слитки подвергаются гомогенизации в вакууме с последующей закалкой в воде. Для дальнейшего улучшения механических характеристик и модификации микроструктуры применяют различные виды обработки давлением: холодную и горячую прокатку, волочение, скручивание. Другим методом синтеза ВЭС является индукционная плавка [9].

Альтернативным методом создания ВЭС является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), реализуемый в двух основных вариантах. Первый основан на реакциях термитного типа, в ходе которых экзотермическое восстановление оксидов металлов сопровождается значительным тепловыделением, приводящим к превышению температурой продуктов реакции точек плавления как оксидов, так и синтезируемого сплава. Образующиеся при этом несмешивающиеся расплавы разделяются под действием гравитации благодаря разности их плотностей. Второй вариант предполагает использование элементарных металлических порошков (например, Co, Cr, Fe, Ni, Mn), однако теплоты их сплавления недостаточно для самоподдерживающейся реакции, что требует введения в систему дополнительного экзотермического процесса [163].

Изделия из ВЭС также могут быть изготовлены методом механического легирования (МЛ) многокомпонентных порошковых смесей с последующей консолидацией методом горячего прессования (ГП) [156]. Высокоэнергетическое воздействие размольных тел способно обеспечить формирование преимущественно однофазных порошков ВЭС даже при

ограниченной растворимости компонентов. По сравнению с другими методами консолидации, ГП позволяет получать плотные образцы (с остаточной пористостью, близкой к нулю) при относительно низких температурах и минимальной продолжительности процесса.

С помощью МЛ и последующего ГП можно создавать материалы с нанокристаллической структурой, высокими механическими свойствами и износостойкостью. Большинство ВЭС, полученных данным способом, относятся к системам на основе железа. Состав смесей подбирается с учётом минимизации влияния намола мелющих тел из стали, который добавляет ~1 % Fe к общему содержанию железа в порошковом сплаве [9].

В ВЭС реализуются разные механизмы упрочнения, обеспечивающие значительное улучшение механических свойств [127]. Однако при литейном способе производства управление этими механизмами затруднено [164]. Порошковая металлургия представляет собой перспективную альтернативу, позволяющую точно дозировать компоненты и контролировать размер зерен, хотя проблемы управления фазовым составом и распределением упрочняющих фаз сохраняют актуальность.

Порошковые технологии обеспечивают значительное повышение коэффициента использования материала за счёт сокращения технологических переделов и минимизации механической обработки, что особенно критично при работе с дорогостоящими компонентами. В отличие от литья и прокатки, рентабельных лишь для крупносерийного производства, порошковая металлургия эффективна для мелких серий. Кроме того, она позволяет получать заготовки сложной геометрии, близкие по форме к конечной детали, что дополнительно снижает объём механической обработки. Несмотря на необходимость спекания в защитной среде и создания специализированных пресс-форм, порошковые технологии остаются оптимальным решением для мелкосерийного производства высокотехнологичных изделий из ВЭС, открывая принципиально новые возможности по сравнению с традиционными методами.

1.7. Алмазный режущий инструмент с металлической связкой на основе ВЭС

Алмазный режущий инструмент (АРИ) широко применяется при обработке природного камня, в строительстве и демонтажных работах, а также в других областях – от обработки деталей из высокопрочных сплавов в машиностроении до прецизионной резки в аэрокосмической и электронной промышленности, включая специальные применения при бурении и подводных работах. Работа в условиях значительных температурных колебаний и динамических нагрузок требует высокой надежности основных компонентов – алмаза и металлической связки.

Благодаря уникальному комплексу свойств, включающему исключительную твердость, износостойкость и низкий коэффициент трения, алмаз (как природный, так и синтетический) служит основным абразивным материалом для АРИ [165]. Введение алмаза в матрицы, особенно в твердые сплавы, существенно повышает их вязкость [166], что обеспечивает высокую скорость резания и увеличенный ресурс инструмента. Важным свойством АРИ является способность к самозатачиванию, обусловленная соизмеримым износом матрицы и алмазов, что обеспечивает постоянное обновление режущей кромки [167].

На износостойкость АРИ влияют параметры резания и свойства породы. В процессе эксплуатации проявляются различные механизмы износа. Абразивный износ возникает при воздействии твердых включений породы, приводя к образованию отметин, микротрещин и выкрашиванию матрицы. Усталостный износ характеризуется отделением алмазных зёрен от связки под действием многократных нагрузок. Ударный износ происходит при локальном контакте инструмента с твердыми материалами, вызывающем значительные динамические нагрузки. Эрозионный износ обусловлен абразивным воздействием охлаждающей жидкости, содержащей частицы породы, что приводит к образованию микроповреждений на режущей поверхности [168].

Выбор материала матрицы определяется свойствами обрабатываемого материала. Матрица должна сочетать высокую прочность с пластичностью, износостойкостью и антифрикционными свойствами, а также обладать повышенной теплопроводностью для эффективного теплоотвода из зоны резания.

В качестве основы для матрицы применяют сплавы, содержащие кобальт, железо, олово, титан, никель, хром, медь, бронзу или карбид вольфрама (WC). Твердость матрицы должна соответствовать твердости обрабатываемого материала, например, бронза применяется для резки мрамора и сланца, тогда как более твердый композит Co-WC предназначен для обработки бетона и гранита. Последовательность бронза-Co, Co, Co-WC, W представляет собой ряд матриц с последовательно возрастающей твердостью [169].

Основная технологическая проблема заключается в обеспечении надёжного удержания алмазов в матрице для предотвращения преждевременного выкрашивания. Выбор матрицы представляет собой сложную инженерную задачу [170-172], поскольку универсального состава не существует.

В зависимости от технологии изготовления инструмента, матрица должна удовлетворять комплексу требований: изнашиваться со скоростью, соизмеримой с разрушением алмазных зерен, сохранять высокую плотность при достаточной твёрдости и вязкости для сопротивления абразивному воздействию, а также обеспечивать оптимальное химическое взаимодействие с алмазом для прочного удержания зёрен в матрице. Кроме того, необходимо учитывать разницу коэффициентов теплового расширения матрицы и алмаза. Для паяных инструментов дополнительно требуются припои с пониженной температурой плавления и хорошей смачиваемостью алмаза [170].

1.7.1 Способы изготовления АРИ

Основным методом производства АРИ является порошковая металлургия. Технологический процесс начинается с приготовления однородной смеси металлической матрицы и алмазного порошка, которую помещают в пресс-форму для холодного прессования. Затем заготовку отправляют в установку для спекания, где под действием температуры и давления порошковая смесь переходит в вязкое состояние с последующей консолидацией. Все технологические параметры требуют строгого контроля, поскольку критическими требованиями являются температура спекания не выше 1000 °С и сохранение структурной целостности алмазных зёрен в процессе ГП [173]. К альтернативным методам изготовления АРИ относятся ИПС и традиционное спекание без приложения давления [169, 174].

ИПС – эффективный метод получения АРИ с высокой плотностью и минимальной пористостью. Процесс заключается в высокоскоростном импульсном нагреве порошковой смеси в токопроводящей графитовой оснастке, после чего смесь выдерживают при температуре спекания под одноосным давлением. По сравнению с традиционными методами ИПС обеспечивает значительное снижение температуры и сокращение времени спекания, а также позволяет точно контролировать рост зёрен матрицы в процессе изготовления [174].

В паяных инструментах слой алмазов закрепляется на матрице припоем, содержащим Cu, Ni или Ag [175]. Правильный выбор припоя обеспечивает более прочную фиксацию алмазов по сравнению с импрегнированными инструментами, что повышает скорость резания и увеличивает ресурс. Дополнительное преимущество – возможность распределения алмазов по заданной схеме, что предотвращает образование скоплений в матрице [176]. Для защиты алмазов от графитизации термическую обработку как импрегнированных, так и паяных инструментов предпочтительно проводить при минимально возможных температурах. По этой причине основные усилия

направлены на поиск сплавов с пониженными температурами плавления и спекания и подходящими механическими свойствами.

При изготовлении АРИ методом порошковой металлургии для снижения пористости может применяться уплотняющая фаза – обычно низкоплавкий медный сплав, который в процессе спекания расплавляется и заполняет поры. Однако поскольку такая добавка снижает твёрдость матрицы, её использование целесообразно преимущественно для менее жёстких условий резания. Особое внимание следует уделять предотвращению дефектов структуры, таких как включения инородных частиц или неполное спекание, которые могут служить очагами образования трещин [177].

1.7.2 Размер, форма и концентрация алмазов

Форма алмазных зерен напрямую влияет на режущие свойства инструмента [167, 178, 179]. Для обработки материалов средней твердости подходят алмазы неправильной формы, тогда как для твердых материалов требуются кубооктаэдрические кристаллы, чья форма обеспечивает максимальную устойчивость к нагрузке. Несмотря на более высокую термостойкость природных алмазов (до 1000 °C), предпочтение отдается синтетическим из-за их правильной геометрии, в отличие от природных аналогов, которые дробят для достижения определенного размера. Размер алмазов обычно составляет 0,06 – 0,6 мм при концентрации 20 – 25 об.%. Мелкие зерна склонны к агломерации, а крупные распределяются в матрице более равномерно. При этом размер зерен не оказывает значительного влияния на механические свойства композита [180]. Введение алмазов в матрицу из твердого сплава значительно повышает ее трещиностойкость и ударную вязкость при незначительном росте твердости [166]. Поскольку алмаз характеризуется более низким коэффициентом теплового расширения, чем матрица, на границе раздела возникают растягивающие напряжения, отклоняющие трещину к частице алмаза, где она блокируется [173, 181].

Ударная вязкость достигает максимума при концентрации 10 – 20 об.%, что соответствует почти контактирующим частицам, и снижается при более высоком содержании алмазов [166]. В то же время увеличение размера алмазов лишь незначительно повышает ударную вязкость. Низкая концентрация алмазов приводит к перегрузке и выкрашиванию отдельных зёрен, поэтому этот параметр подбирается в зависимости от твёрдости обрабатываемого материала и условий резания [182].

1.7.3 Сродство углерода к металлам

Четыре внешних электрона углерода позволяют ему быть донором или акцептором электронов при образовании связей с металлами. Технологически значимые переходные металлы разделяют на три группы по их способности вступать в реакцию с углеродом в зависимости от числа вакантных *d*-орбиталей: невзаимодействующие (заполненные *d*-орбитали, например Cu, Zn), умеренно взаимодействующие и образующие карбиды (максимальное число вакансий – Ti, V) [170] (Табл. 1.2).

Таблица 1.2 – Классификация некоторых переходных металлов на основе реакционной способности по отношению к углероду

Металл	Не взаимодействует с углеродом	Умеренно взаимодействует с углеродом	Карбидообразующий
4-й период	Cu, Zn	Co, Ni, Fe	Cr, Mn, Ti, V
5-й период	Ag	Pd	Y, Zr, Nb, Mo
6-й период	Au, Hg		Hf, Ta, W

Смачиваемость алмаза и графита определяется химическим взаимодействием на границе раздела металл-углерод. Металлы, не образующие химических связей с углеродом (Cu, Ag, Au), проявляют плохую смачиваемость, тогда как карбидообразующие элементы (Ti, Cr) и металлы, растворяющие углерод (Fe, Ni, Co), демонстрируют хорошую смачиваемость.

На практике для соединения несмачивающих металлов с алмазом в состав матрицы вводят карбидообразователи, которые формируют на границе раздела промежуточный карбидный слой, улучшающий смачивание. Данный подход подтверждён экспериментальными и теоретическими исследованиями смачивания алмаза металлическими расплавами, где именно химическое взаимодействие определяет смачиваемость и качество сцепления [170].

1.7.4 Графитизация и образование карбидов

Серьезной проблемой, приводящий к ускоренному износу инструмента, является графитизация алмаза при контакте с некоторыми переходными металлами, которые служат катализаторами этой реакции. Для катализа металлы должны растворять значительное количество углерода, не образуя карбидов. Эффективными катализаторами являются переходные металлы со сбалансированным числом электронов и вакансий на *d*-орбиталях. Элементы с малым числом вакансий (Cu, Zn) слабо растворяют углерод, а с большим (Ti, V) активно образуют карбиды, что исключает их каталитическое действие. Известно, что алмаз графитизируется в присутствии железа, марганца, кобальта или никеля. Процесс графитизации начинается при ~700 °C на воздухе и при 1000 °C – 1100 °C в инертной среде или вакууме [170]. Поскольку синтетические алмазы часто содержат следы захваченного катализатора в своей структуре, нагрев их выше 700 °C может негативно повлиять на их структуру.

Для защиты алмазов в матрицу вводят небольшие количества карбидообразующих элементов (Cr, Ti, V), либо наносят титановые покрытия, формирующие карбидный барьерный слой [170]. Карбидная прослойка не только предотвращает графитизацию, но и улучшает адгезию за счёт химического связывания с алмазом.

1.7.5 Защитные покрытия

Сохранение остроты режущих кромок путем защиты от графитизации существенно повышает ресурс инструмента. Покрытие алмазов карбидообразующими металлами особенно эффективно для Fe-, Co- и Ni-матриц, в отличие от Cu-матриц, поскольку медь не склонна к графитизации алмаза. Наибольшую эффективность демонстрируют титановые покрытия [183, 184]. Алмазные зерна с Ti-покрытием превосходят алмазы без покрытия по режущим свойствам, сохраняют более высокую прочность на сжатие после растворения матрицы и проявляют наилучшую окислительную стойкость по сравнению с зернами, покрытыми Mo и W. Испытания на распиливание подтверждают, что алмазы с Ti-покрытием, внедренные в образцы сплава Fe-11,3%Ni, не выкрашиваются при выступании свыше 50 % высоты зерна [185]. В Cu-Sn-Fe-Ni-сплаве титановое покрытие повышает прочность на изгиб на 21 %, усиливает сцепление с матрицей и снижает энергопотребление при шлифовании [186].

Сравнительные исследования в Co-матрице показывают, что как Ti-, так и Cr-покрытия значительно улучшают адгезию за счёт образования карбидного слоя на границе раздела [183]. Эффективность удержания алмазов ранжируется в порядке: Cr-покрытие > Ti-покрытие > алмазы без покрытия [187]. Отрицательные значения дифференциальной твёрдости (разница между твёрдостью матрицы и приконтактной зоны) свидетельствуют о более прочном сцеплении. Улучшение характеристик обусловлено исключительно карбидообразованием, поскольку покрытия не влияют на плотность и пористость матрицы.

Качество исходных алмазов критически важно при нанесении покрытий методом химического осаждения из паровой фазы, поскольку температуры процесса (>750 °C) могут вызывать графитизацию зёрен с включениями металлов. В некоторых случаях, например при жидкофазном спекании матриц Co-WC, где титановые покрытия нестабильны, целесообразно применять

покрытия из SiC. Такие зёрна, полученные обработкой при 1350 °С в вакууме в присутствии порошка SiO₂, устойчивы к последующим высокотемпературным воздействиям [166].

1.7.6 Металлические связки для АРИ

Поскольку прочность синтетических монокристаллов алмаза дисперсностью 10 – 2000 мкм достигла технологического предела, дальнейшее совершенствование АРИ связано в первую очередь с разработкой новых металлических связок и технологий их производства. Это позволит улучшить эксплуатационные характеристики инструмента и адаптировать его к специфическим условиям работы.

Современные связки для алмазно-импрегнированных инструментов преимущественно изготавливают на основе кобальтовых сплавов, что обусловлено комплексом преимуществ: высокой твердостью в сочетании с вязкостью и пластичностью, относительно низкой температурой спекания, выраженным химическим сродством к алмазу при температурах спекания, обеспечивающим эффективное удержание алмазных зёрен, а также высокой абразивной стойкостью [170].

Взаимодействие в системе кобальт-алмаз детально исследовано для определения механизмов графитизации и карбидообразования [170]. В работе [188] алмазные сегменты, полученные методом ГП при 700 °С – 800 °С (5 – 10 мин, 35 МПа), изучались методами СЭМ-ЭДС и Оже-спектроскопии. Установлено, что на границе раздела формируются карбид кобальта, графит, α-Co и твердый раствор углерода в кобальте, причем источником углерода для последнего служит графит. Сравнение с образцами, модифицированными добавкой олова, показало, что образование карбида кобальта не зависит от процессов графитизации: хотя олово подавляет графитизацию и, как следствие, формирование твердого раствора, карбидная фаза сохраняется на границе раздела даже в системе Co-Sn.

Для некоторых применений, таких как бесцентровые ножи, цементированные карбиды могут заменять алмазные композиты благодаря лучшей обрабатываемости, вязкости и экономичности. Эти материалы представляют собой матрицу на основе кобальта или никеля с диспергированными в ней карбидами (WC, TiC, TaC и NbC) и синтезируются жидкофазным спеканием при $\sim 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ [170]. При использовании цементированных карбидов в качестве матриц для алмазов [166, 189], требуется нанесение покрытия из карбида кремния для защиты от графитизации, вызываемой расплавленной связкой. Композиты из алмазов и цементированных карбидов превосходят цементированные карбиды по износостойкости, и демонстрируют лучшую обрабатываемость по сравнению с алмазными композитами [166]. В твердофазном состоянии композиты Co/WC характеризуются гомогенным распределением WC в кобальтовой матрице, а наличие кобальта обеспечивает хорошую адгезию алмазов с матрицей.

Композиты Co/WC обычно спекают в соотношении 10 масс.% Co / 90 масс.% WC или 6 масс.% Co / 94 масс.% WC, в зависимости от требуемых механических свойств и твердости. WC традиционно получают восстановлением оксида вольфрама при $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ с последующей карбидизацией при температурах до $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Существенное улучшение механических характеристик достигается при использовании высокотемпературного WC, синтезированного восстановлением при $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ и карбидообразованием при $2200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Такой режим обеспечивает снижение содержания примесей, более узкое распределение частиц по размерам и уменьшение связности карбидных зёрен, что в совокупности обуславливает улучшение механических свойств конечного материала [166, 189].

Механические свойства композитов, спечённых при $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $1470\text{ }^{\circ}\text{C}$ с последующей закалкой, значительно превзошли показатели композитов на основе низкотемпературных карбидов и без закалки. Масляная закалка показала более высокую эффективность по сравнению с закалкой на воздухе.

Оба вида закалки вызывают растворение вольфрама в кобальте, что способствует увеличению твердости матрицы. Использование цементированных карбидов на основе высокотемпературного WC также повысило удерживающую способность карбидной матрицы по отношению к алмазам, что увеличило срок службы инструмента [190].

Однако применение кобальта сопряжено с рядом существенных ограничений, включая токсичность порошков и высокую стоимость сырья. [191-193]. В связи с этим современные исследования сосредоточены на разработке связок для АРИ с пониженным содержанием или полным исключением кобальта. Наиболее перспективными альтернативами кобальтовым матрицам считаются сплавы на основе Fe, Cu и Ti. Особое внимание уделяется изучению эффекта легирующих добавок: даже незначительные количества других элементов могут существенно модифицировать свойства композита. Например, в сплавах системы Fe-Cu-Co легирование кремнием (<2 %) обеспечивает высокую адгезию к алмазу, а введение дисперсного WC с размером частиц ~5 мкм (0,5 % – 2 %) уменьшает абразивный износ [194, 195].

Чистое железо обладает недостаточной твёрдостью для применения в качестве связки для алмазных инструментов. Легирование вольфрамом, никелем, титаном, хромом, кремнием или ванадием позволяет создавать железосодержащие композиции, конкурентоспособные с кобальтовыми сплавами по механическим характеристикам. Введение этих элементов обеспечивает формирование прочных связей между абразивным материалом и связкой, а также повышает стойкость к деградации [169].

Например, сплавы типа Fe-11,3%Ni, полученные из мелкодисперсных карбонильных порошков, демонстрируют высокую плотность, твёрдость и прочность на изгиб. Оптимальные свойства достигаются при относительно низкой температуре спекания 1100 °C [170]. Для железосодержащих связок обязательным требованием является защита алмазных зёрен от графитизации. Наиболее эффективны легирование карбидообразующими элементами (табл.

1.2) либо нанесение на алмазы титанового покрытия, формирующего карбидный барьерный слой [165, 169, 170].

В области паяных инструментов наибольшее распространение в качестве присадочных материалов получили сплавы систем Ni-Cr [196], Cu-Sn-Ti [197-199] и Ag-Cu-Ti [200, 201], отличающиеся высокой ударной вязкостью, прочностью и термостойкостью. Никель и медь в этих сплавах выполняют функцию основы-растворителя, тогда как хром, титан, ванадий и цирконий обеспечивают карбидообразование на границе раздела, усиливая адгезию между металлом и алмазом. Образующийся карбидный слой служит переходной фазой между ковалентно связанным алмазом и металлической матрицей и легко смачивается расплавом. Методами оптической и электронной микроскопии подтверждено формирование на поверхности алмаза в композите системы Ni-Cr карбидного слоя с градиентным составом: слой Cr_3C_2 , прилегающий к алмазу, переходит в Cr_7C_3 по направлению к матрице. Дополнительным преимуществом легирующих элементов является снижение межфазных напряжений, обусловленных разницей коэффициентов теплового расширения алмаза и матрицы. Присутствие фосфора в составе сплавов способствует снижению температуры плавления припоев [170].

Титан представляет собой перспективный материал для металлических связок АРИ [202]. Будучи карбидообразующим элементом, он обеспечивает высокую адгезию к алмазу, однако требует легирования для повышения твердости [170]. Легирование никелем позволяет решить эту задачу за счет образования упрочняющей фазы Ti_2Ni [203]. Получаемые при этом значения твердости сопоставимы с характеристиками кобальтовых и Co/WC-матриц и возрастают с увеличением содержания никеля. Оптимальным составом признан сплав, содержащий 87 масс.% Ti и 13 масс.% Ni, поскольку дальнейшее увеличение доли никеля приводит к росту пористости из-за различия коэффициентов диффузии компонентов. Дополнительное легирование 10 масс.% Co или 5 масс.% Al повышает твердость композита [170]. Исследования подтвердили сильную адгезию в системе Ni-Ti,

обусловленную образованием карбида титана на поверхности алмаза. СЭМ-анализ показал, что адгезия между зёрнами и матрицей достаточна, чтобы разрушение происходило преимущественно по матрице, а не по границе раздела с алмазом [170].

Одним из элементов, применяемых для создания матриц для АРИ, является Cu, чья электронная конфигурация исключает химическое взаимодействие с углеродом и образование стабильных соединений. В результате алмазные частицы в медной матрице сохраняют исходную морфологию, а адгезия на границе раздела остается крайне слабой. Решением проблемы является легирование меди карбидообразующими элементами. Например, в металл-алмазном композите на основе сплава 75 масс.% Cu / 15 масс.% Sn / 10 масс.% Ti на границе раздела алмаз / матрица формируется слой карбида титана, обеспечивающий значительное повышение адгезии алмаза к матрице [204].

Матрицы Cu-Sn-Ti характеризуются превосходной износостойкостью и пониженной температурой плавления по сравнению со сплавами Ni-Cr, что обуславливает их широкое применение в режущих инструментах. Матрица композита включает пластичную медную основу, пластинчатую интерметаллидную фазу CuSn_3Ti_5 и метастабильную фазу на основе Cu-Ti. Вблизи границы раздела алмаз/припой идентифицированы интерметаллиды SnTi_3 , Sn_5Ti_6 и SnTi_2 . На границе раздела формируется двухслойная карбидная структура: непосредственно у поверхности алмаза расположен сплошной слой карбида титана, имеющий стехиометрический состав, тогда как со стороны матрицы наблюдается слой столбчатых частиц с пониженным содержанием углерода [170].

Сравнительный анализ алмазных композитов с матрицами 85 масс.% Cu / 15 масс.% Sn и 75 масс.% Cu / 15 масс.% Sn / 10 масс.% Ti показал различный характер износа. Сплав Cu-Sn не обладает эффектом самозатачивания: постепенное снижение коэффициента трения свидетельствует о притуплении алмазных зёрен без их выкрашивания. В

отличие от этого, сплав Cu-Sn-Ti характеризуется выраженной нестабильностью коэффициента трения, что объясняется процессами самообновления матрицы и последовательным выходом на поверхность новых режущих кромок [204]. Несмотря на высокую износостойкость сплавов Cu-Sn-Ti, ведутся работы по её дальнейшему повышению за счёт диспергирования твердых частиц (Si_3N_4 , TiC, Mo, W, SiC, WC). Наиболее эффективные результаты продемонстрированы для композиций с TiC [205]. Перспективным является применение матриц Cu-Sn-нержавеющая сталь. Оптимальные характеристики удержания алмазов достигнуты для композиции, содержащей 70 масс.% бронзы (Cu / 8,9 масс.% Sn) и 30 масс.% нержавеющей стали, где хром, поступающий из стали, формирует на поверхности алмаза карбидный слой [170, 206].

Разработка средне- и высокоэнтروпийных сплавов открывает новые возможности создания термостабильных высокопрочных связок для АРИ. Сплав CoCrFeNi, обладающий уникальным комплексом свойств (высокие твёрдость, прочность и пластичность), относится к числу наиболее изученных систем. Однако механизмы взаимодействия сплава CoCrFeNi и его высокоэнтропийных производных с алмазом и их потенциал в качестве связок для АРИ исследованы недостаточно.

Перспективными кандидатами для использования в качестве связки являются сплавы системы FeCoCrNi-Mo, обладающие высокими механическими свойствами [207-210]. Оптимальные характеристики достигаются при использовании порошков, полученных газовой атомизацией с последующим механическим легированием и ИПС [207]. Ключевым преимуществом системы является формирование на границе раздела обогащённой молибденом μ -фазы, снижающей графитизацию алмаза. Благодаря низкой растворимости Fe, Co, Ni в μ -фазе и малому коэффициенту диффузии этих элементов в Mo, молибденовый слой эффективно препятствует диффузии компонентов ВЭС в алмаз [208].

Перспективными кандидатами для связок АРИ также выступают ВЭС

системы $\text{CoCrCu}_x\text{FeNi}$, синтезированные методом порошковой металлургии через МЛ и последующее ГП. Легирование составов медью приводит к формированию двухфазной структуры FCC+FCC2 с пределом прочности при растяжении 1080 МПа для состава $\text{CoCrCu}_{0,5}\text{FeNi}$. Однако высокие концентрации меди снижают пластичность и провоцируют хрупкое разрушение [211].

Эквиатомные сплавы CoCrFeNi и CoCrCuFeNi демонстрируют высокую адгезию к монокристаллам алмаза. В композитах CoCrFeNi на поверхности алмаза формируется адгезионный слой карбида хрома. В медь-содержащих аналогах на поверхности алмаза обнаружены области, обогащенные медью, что объясняется преимущественным выделением фазы FCC2 на границах раздела или распространением трещины вдоль границы FCC/FCC2, приводящим к экспонированию обогащенной медью фазы FCC2 [211].

Применение титансодержащих ВЭС в качестве связок для АРИ представляет собой перспективное, но недостаточно изученное направление исследований. В работе [212] методом расчётов из первых принципов систематически исследованы механизмы межфазного взаимодействия в системе припой FeCoCrNi /алмаз, а также влияние легирования карбидообразующими элементами (Mo, Mn, Ti, V, W, Zr, Nb, Hf, Ta) на характеристики паяного соединения. Более высокая прочность и стабильность границы раздела FeCoCrNi /алмаз по сравнению с композитом NiCr /алмаз подтверждена расчетами работы сегрегации и энергии границы раздела. Рассчитанные энергии внедрения показывают, что легирующие элементы предпочтительно занимают приграничные области вблизи алмаза, что еще больше усиливает прочность и стабильность границы раздела FeCoCrNi /алмаз. Теоретически предсказано, что титан может существенно улучшить адгезию благодаря образованию карбидов на границе раздела. Наряду с титаном, элементы Hf, Zr, Ta и Nb также могут обеспечить высокую прочность сцепления с алмазом [212].

В работе [213] исследовано комбинированное влияние диффузионного

барьера и межфазного упрочнения на границе раздела в системе алмаз с Ti-покрытием/FeCoCrNi. Расчеты из первых принципов показали, что формирующийся *in-situ* карбид титана выполняет ключевую роль диффузионного барьера между алмазом и матрицей, уменьшая sp^2 -гибридизацию алмаза и повышая прочность межфазной связи. Результаты моделирования подтверждены экспериментальными данными.

В композите алмаз с Ti-покрытием/FeCoCrNi, полученном методом селективного лазерного плавления, слой TiC исключает прямой контакт частиц алмаза с переходными металлами матрицы, подавляя графитизацию алмаза и усиливая прочность межфазного соединения. Дополнительное упрочнение достигается за счёт перехода части титана в матрицу, что увеличивает искажение кристаллической решётки, приводя к эффекту твердорастворного упрочнения и улучшая удержание алмазных абразивов. Превосходные трибологические характеристики композита с Ti-покрытием обусловлены действием двух факторов: диффузионного барьера TiC и межфазного упрочнения системой TiC+легированный титаном твёрдый раствор матрицы [213].

1.8 Выводы по Главе 1. Постановка целей и задач исследования

На основании литературного обзора была сформулирована цель работы, которая заключалась в разработке связок для алмазного режущего инструмента с повышенными эксплуатационными характеристиками на основе сплавов системы Co-Cr-Fe-Ni, легированных Ti либо дисперсно-упрочненных WC или ZrO_2 . Для достижения цели исследований были поставлены следующие научно-технические задачи:

1) разработать дисперсионно-упрочненные ВЭС системы Co-Cr-Fe-Ni-Ti из элементных порошков путем МЛ и ГП. В рамках поставленной задачи:

а) провести исследование влияния режимов МЛ на микроструктуру и

фазовый состав порошковых композиций и выбрать подходящий режим;

б) методами ДСК и ПЭМ *in situ* провести исследование эволюции фаз в механически легированных порошках при нагревании и выбрать оптимальный режим температуры ГП;

в) исследовать влияние содержания Ti и способа его введения (в виде металлического порошка либо порошка гидрида титана TiH_2) на фазовый состав, микроструктуру и механические свойства сплавов $(CoCrFeNi)_{100-x}Ti_x$, изготовленных по выбранным режимам МЛ и ГП;

г) провести оптимизацию режима МЛ, изучить фазовый состав, микроструктуру и механические свойства сплавов $(CoCrFeNi)_{100-x}Ti_x$ ($x = 4 - 20$ ат.%), изготовленных с использованием оптимизированного режима МЛ;

2) разработать металл-алмазные композиты на основе ВЭС системы Co-Cr-Fe-Ni-Ti. В рамках поставленной задачи:

а) изготовить металл-алмазные композиты на основе ВЭС системы Co-Cr-Fe-Ni-Ti, выполнить качественную оценку адгезии ВЭС к алмазному монокристаллу;

б) исследовать взаимодействие алмаза со связкой на основе ВЭС Co-Cr-Fe-Ni-Ti в процессе нагрева методом ПЭМ *in situ*;

3) разработать дисперсно-упрочненные сплавы системы Co-Cr-Fe-Ni из элементных порошков металлов с добавлением наночастиц WC или ZrO_2 путем МЛ и ГП. В рамках поставленной задачи:

а) исследовать влияние количества дисперсных наночастиц WC и ZrO_2 на микроструктуру, фазовый состав и механические свойства компактированных сплавов системы Co-Cr-Fe-Ni;

б) провести сравнение свойств сплавов системы Co-Cr-Fe-Ni, дисперсно-упрочненных наночастицами WC и ZrO_2 , и сплавов системы Co-Cr-Fe-Ni-Ti, дисперсионно-упрочненных вторичными фазами; выбрать композиции для изготовления АРИ

4) Изготовить модельные образцы АРИ и провести их испытания. В

рамках поставленной задачи:

а) по оптимизированным режимам с использованием выбранных композиций изготовить алмазные сегменты для кольцевых сверл и получить модельные образцы кольцевых алмазных сверл;

б) провести стендовые испытания кольцевых алмазных сверл в условиях, моделирующих их условия работы при обработке абразивных материалов, выполнить оценку полученных результатов, сделать выбор оптимальной композиции для АРИ.

ГЛАВА 2. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Исходные материалы

Для получения механически легированного порошка из элементов использовали высокочистые порошки титана, гидрида титана, кобальта, хрома, никеля и железа в качестве основных компонентов, порошки карбида вольфрама и диоксида циркония в качестве нанодисперсных добавок. Для изготовления композитов на основе полученных сплавов использовали полые корундовые микросферы и порошок алмазных монокристаллов. Характеристика исходных материалов представлена в Таблице 2.1

Таблица 2.1 – Спецификация использованных порошков

Марка порошка	Размер частиц, мкм	Содержание основного компонента, %
ПК-1у (ГОСТ 9721-79, НПО «Русредмет»)	<45 – не менее 30 масс.%, >71 – не более 4 масс.%	Co >99,35
ПХ-1М (ТУ 14-1-1474-75, АО «Полема»)	< 125	Cr ≥99,1
ПЖВ-1 (ГОСТ 9849-86, ООО «Синтез-ПКЖ»)	45 – 100	Fe ≥99,5
ПНК-УТ-3 (ГОСТ 9722–97, ОАО «Кольская ГМК»)	<20 – не менее 80 масс.%	Ni ≥99,9
ПТОМ-1 (ТУ 14-22-57-92, АО «Полема»)	<40	Ti ≥99
Титана гидрид TiH ₂ (ТУ 14-1-2159-77, АО «Полема»)	<280	Ti – основа; H ≥3,5
Карбид вольфрама WC (ИМЕТ РАН)	0,02 – 0,1	≥95
Диоксид циркония ZrO ₂ (ФГУП СКХ)	0,01 – 0,04	≥99,95
Алмазный порошок SDB 1085 (Element Six, Люксембург)	40/50 меш	-
Полые корундовые микросферы (ООО «Кит-Строй СПб»)	100 – 140	Al ₂ O ₃ > 99,6

2.2 Механическое легирование смеси порошков

МЛ порошковых смесей проводили в планетарной центробежной мельнице (ПЦМ) «Активатор» 2sl (ООО «Завод Химического Машиностроения», Россия) в герметичных барабанах из нержавеющей стали объемом 0,2 литра. В качестве размольных тел использовали шары из стали марки ШХ15 диаметром 9, 5 и 3 мм, взятые в массовом соотношении 56:26:18. Массовое отношение шаров к порошковой смеси составляло 15:1 (300 г шаров на 20 г порошка). Для создания инертной атмосферы барабаны предварительно вакуумировали с последующим заполнением аргоном высокой чистоты (марка ВЧ, содержание Ar 99,99 %) до давления ~3 атм. В экспериментах варьировали время измельчения (5 – 30 мин) при скорости вращения водила барабана 694 об./мин. Режим периодического МЛ включал циклы помола длительностью 5 – 15 мин на скорости 694 об./мин, чередующиеся с интервалами охлаждения в течение 5 мин на скорости 30 об./мин.

2.3 Гранулометрический анализ порошков

Гранулометрический анализ порошков, предназначенных для изготовления опытных образцов, проводили методом дифракции лазерного луча в жидкой дисперсионной среде на лазерном анализаторе ANALYSETTE 22 MicroTec plus (Dr. Fritsch, Германия). Данный метод основан на зависимости угла рассеяния монохроматического лазерного излучения на частицах от их размера: частицы меньшего размера рассеивают свет на большие углы, а более крупные – на меньшие. Масса образца составляла $1,5 \text{ г} \pm 0,5 \text{ г}$; измерения проводили в соответствии с ГОСТ Р 8.777-2011 [214] в автоматическом режиме. Каждый образец измеряли не менее трех раз для расчета статистической погрешности и оценки возможного расслоения суспензии. Морфологию частиц порошка в металлографическом шлифе исследовали с помощью программного обеспечения ImageJ [215].

2.4 Анализ содержания примесей кислорода и азота

Содержание газовых примесей (кислород и азот) в порошках определяли методом восстановительного плавления в инертной атмосфере на анализаторе кислорода и азота TC-600 (LECO, США). Навеску порошка массой $1,0 \text{ г} \pm 0,5 \text{ г}$ плавил в графитовом тигле в потоке гелия. При высокой температуре кислород, связанный в пробе, восстанавливался углеродом до CO, а азот выделялся в виде N₂. Выделившиеся газы с потоком гелия подавались в систему детекторов. Содержание кислорода и азота рассчитывается автоматически по полученным сигналам и массе пробы.

2.5 Горячее прессование

Компактные образцы ВЭС диаметром 50 мм и высотой 5 мм были изготовлены на установке горячего прессования DSP-515 SA (Dr. Fritsch, Германия) в вакуумной среде при температуре 950 °С, давлении 35 МПа и времени изотермической выдержки 3 мин. Для получения металл-алмазных композитов в МЛ-порошки добавляли 10 об.% алмазного порошка.

2.6 Рентгеноструктурный анализ

Кристаллическую структуру и соотношение фаз в механически легированных порошковых смесях и компактных образцах исследовали методом рентгеноструктурного анализа (РСА) на дифрактометре ДРОН 4-07 (ЛНПО «Буревестник», Россия). Измерения проводили с использованием CoK α -излучения ($\lambda = 0,179 \text{ нм}$) в диапазоне углов 2θ от 10° до 110°. Подготовку поверхности образцов выполняли по методике, описанной в разделе 2.8.

2.7 Исследование микроструктуры и элементного состава образцов

Микроструктуру, распределение элементов и химический состав микрообластей в образцах исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) с использованием электронного микроскопа марки S-3400N (Hitachi High-Technology Corp., Япония), оснащенного приспособлением для осуществления микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) NORAN System 7 X-ray Microanalysis System (Thermo Scientific, США).

Микроскоп оборудован термоэмиссионным вольфрамовым катодом и обеспечивает разрешение до 3,0 нм в режиме высокого вакуума при ускоряющем напряжении 30 кВ. Ускоряющее напряжение может изменяться в диапазоне от 0,2 до 30 кВ. Изображения получали при ускоряющем напряжении 15 кВ, регистрируя сигналы вторичных (SE) и обратно рассеянных электронов (BSE) при увеличениях от 100 до 10000 раз. Элементный анализ микрообластей выполняли методом ЭДС с использованием системы NORAN System 7.

Аналитические возможности системы включают МРСА для определения химического состава отдельных фаз и включений, анализа изменения элементного состава вдоль заданной линии и элементное картографирование для визуализации пространственного распределения элементов. Совместное использование методов СЭМ и ЭДС/МРСА позволяет соотносить морфологические особенности микроструктуры, наблюдаемые на СЭМ-изображениях, с локальным химическим составом образцов.

Подготовку поверхности образцов для исследований выполняли по методике, описанной в разделе 2.8.

2.8 Подготовка образцов для исследования микроструктуры и фазового состава

С целью изготовления заготовок для шлифов порошки после МЛ смешивали с бакелитовой смолой и прессовали при температуре 180 °С в течение 6 мин с последующим охлаждением в течение 4 мин на аппарате горячего прессования Struers CitoPress-1 (Struers, Дания). Поверхность бакелитовых заготовок и компактных образцов сплавов была отшлифована и отполирована в аппарате Struers RotoPol-21 с автоматическим устройством RotoForce-1 (Struers, Дания). Шлифование велось с использованием абразивных кругов марки Hermes (Hermes, Германия) с размером зерна от 45 до 12 мкм и последующей полировкой с использованием суспензии оксида кремния с размером частиц около 40 нм.

2.9 Просвечивающая электронная микроскопия

Микроструктуру образцов исследовали с высоким разрешением методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEM-2100 (Jeol, Япония). Метод основан на взаимодействии электронного пучка с ультратонким образцом (ламелью). Анализ картины рассеяния электронов, прошедших через образец, позволяет получать изображение его внутренней структуры с атомарным разрешением.

Для анализа кристаллической структуры фаз и выделений и выявления особенностей микроструктуры, таких как наличие дефектов кристаллической структуры, границ сопряжения нескольких фаз и определения межплоскостных расстояний применяли метод ПЭМ высокого разрешения (ПЭМ-ВР) в сочетании с методом электронной дифракции из выбранной области (Selected Area Electron Diffraction, SAED). Для закрепления образцов использовали специализированный держатель Gatan 654.

Динамику изменений микроструктуры МЛ-порошков ВЭС или металл-

алмазных композитов при нагреве изучали в режиме реального времени (*in situ*). Образцы закрепляли на медной сетке и размещали в нагревательном держателе Gatan Heating Holder 652 (США). Нагрев осуществлялся за счёт пропускания тока через танталовое кольцо держателя (Рисунок 2.1).

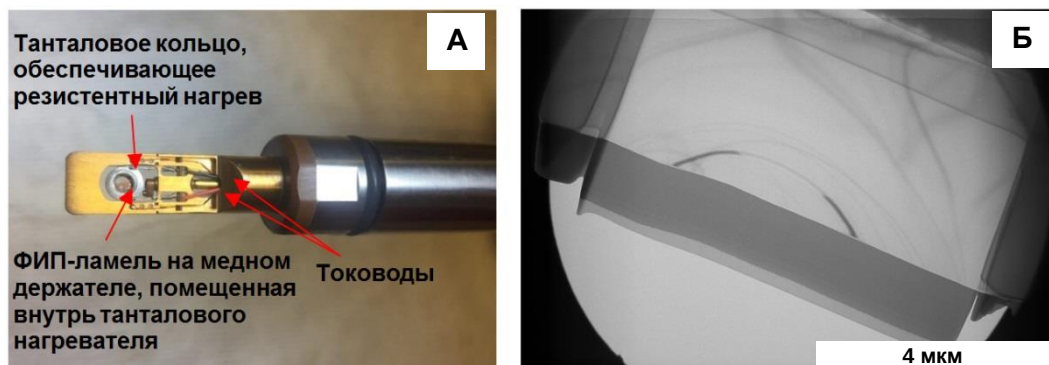


Рисунок 2.1 – Держатель с ламелью (а); композитная металл-алмазная ламель перед проведением эксперимента (б)

Изменение микроструктуры МЛ-порошков ВЭС исследовали при нагреве в интервале 20 °С – 1000 °С. Данные регистрировали при 300 °С, а затем с шагом 100 °С. Изменение микроструктуры металл-алмазных композитов исследовали при нагреве в интервале 20 °С – 900 °С. Данные регистрировали при 200 °С, а затем с шагом 100 °С. Скорость нагрева составляла (75 ± 15) °С/мин. Длительность нагрева на каждой стадии составляла 15 мин, из которых 5 мин приходилось на выдержку с целью минимизировать температурный дрейф и 10 мин на съемку микроструктуры и электронной дифракции. Подготовку образцов для исследований выполняли по методике, описанной в разделе 2.10.

2.10 Подготовка образцов для просвечивающей электронной микроскопии

Образцы для держателя Gatan 654 представляли собой ламели размером $7,0 \times 2,0 \times 0,1$ мкм, вырезанные из дискообразных фольг диаметром 3 мм и толщиной ~50 мкм, полученных механическим шлифованием компактных

образцов на абразивной бумаге (размер зерна 5 – 10 мкм). Окончательное утонение фольг до состояния электронно-прозрачных ламелей проводили методом двустороннего ионного травления на установке PIPS II (Gatan Inc., США). Образцы для держателя Gatan Heating Holder 652 представляли собой ламели размером $7,0 \times 5,0 \times 0,1$ мкм, вырезанные из частиц порошка после МЛ или металл-алмазного композита методом фокусированного ионного пучка с помощью установки FEI Quanta 200 3D (FEI Company, США).

Для изготовления металл-алмазных композитов, предназначенных для ПЭМ-исследований, использовали подложки из синтетических алмазов, выращенных методом химического осаждения из газовой фазы (CVD-алмазы, Chemical Vapor Deposition diamonds) с кристаллографической ориентацией поверхности (100).

Покрyтия на основе ВЭС $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$ наносили методом магнетронного распыления в аргоне с использованием мишени из этого сплава (Рисунок 2.2). Перед осаждением мишень очищали ионным пучком в течение 5 мин. Диаметр мишени составлял 50 мм, расстояние до подложки – 100 мм.

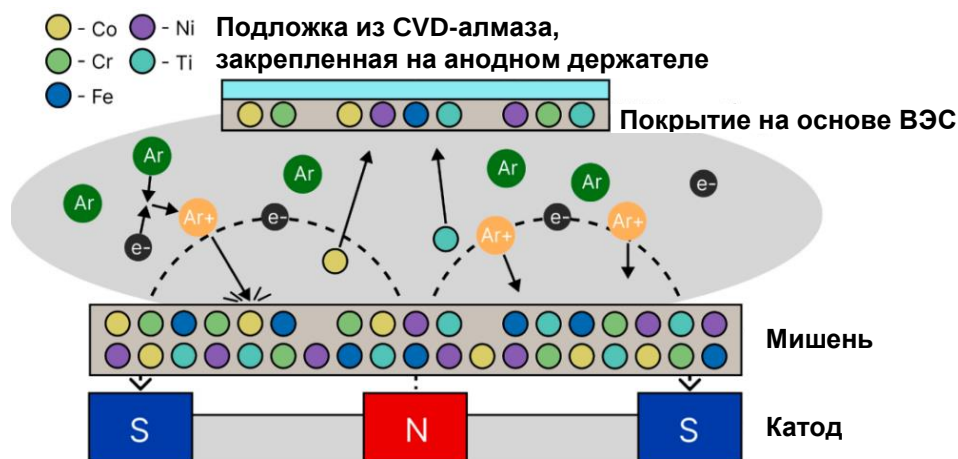


Рисунок 2.2 – Схема процесса магнетронного напыления покрытия $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$ на алмазную подложку

Давление в камере поддерживали на уровне 0,1 Па. Параметры разряда: ток 1,5 А, плотность ионного потока 2 – 3 мА/см². Температура подложки в

процессе напыления не превышала 200 °С. Перед осаждением покрытия поверхность подложки очищали в течение 10 мин с помощью кольцевого ионного источника с замкнутым дрейфом электронов при ускоряющем напряжении 3 кВ (энергия ионов ~1200 эВ).

2.11 Дифференциальная сканирующая калориметрия

Тепловые эффекты, соответствующие фазовым превращениям в механически легированных порошках при нагреве и охлаждении, исследовали на дифференциальном сканирующем калориметре Setaram Labsys (SETARAM Instrumentation, Caluire, Франция) в воздушной атмосфере. Точность определения температуры составляла ± 1 °С. Измерения проводили в интервале от 25 °С до 1350 °С при скорости нагрева и последующего охлаждения 5 °С/мин.

2.12 Измерение плотности

Плотность компактных образцов определяли методом гидростатического взвешивания на аналитических весах A&D GR-202 (A&D Technology Inc., Япония) с точностью 0,0005 г. Образец последовательно взвешивали: 1) на воздухе в сухом состоянии; 2) на воздухе после нанесения тонкой защитной пленки вазелина для герметизации открытых пор; 3) погруженным в дистиллированную воду. Плотность (ρ , г/см³) вычисляли по формуле:

$$\rho = \frac{m_1 \cdot \rho_{\text{воды}}}{m_2 - m_3}, \quad (2.1)$$

где m_1 – масса образца на воздухе, г; m_2 – масса образца с вазелиновой пленкой на воздухе, г; m_3 – масса образца с вазелиновой пленкой в воде, г; $\rho_{\text{воды}}$ – плотность воды при температуре измерения, г/см³.

Пористость (P , %) рассчитывали, сравнивая измеренную плотность с

теоретической (аддитивной) плотностью компактного материала:

$$П = (1 - \rho/\rho_k) \cdot 100, \quad (2.2)$$

где ρ – плотность спеченного материала, измеренная методом гидростатического взвешивания; ρ_k – теоретическая плотность компактного (беспористого) сплава, рассчитанная по правилу смешения. Для каждого состава сплава измерения проводили не менее чем на трёх образцах, итоговое значение определяли как среднее арифметическое.

2.13 Измерение твердости

Твердость образцов измеряли по шкале Роквелла «А» при помощи конусообразного алмазного индентора согласно ГОСТ 20017-74 [216] с использованием твердомера Wolpert Rockwell Hardness Tester Wolpert 600 MRD (Германия). Каждый образец подвергали, по меньшей мере, десяти испытаниям на вдавливание, результаты измерений обрабатывали статистически. Подготовка поверхности образцов осуществлялась по методике, описанной в разделе 2.8.

2.14 Механические испытания

Заготовки диаметром 50 мм и высотой 5 мм для исследования механических свойств ВЭС изготавливали по методике, описанной в разделе 2.5. С помощью электроэрозионной резки из них вырезали штабики габаритами $25 \times 3 \times 5$ мм, предназначенные для испытаний прочности на трехточечный изгиб. Измерения предела прочности при изгибе проводили на универсальной сервогидравлической машине LF-100 (Walter + Bai, Швейцария) с внешним цифровым контроллером по стандарту ASTM E290. Значения предела прочности определяли, используя программное обеспечение «DIONPro», позволяющее выполнять автоматическую

регистрацию и статистическую обработку результатов испытания. Предел прочности при изгибе $\sigma_{\text{изг.}}^B$ определяли по формуле:

$$\sigma_{\text{изг.}}^B = \frac{3FL}{2 \cdot b \cdot h^2}, \quad (2.3)$$

где F – нагрузка, необходимая для изгиба и измеренная в момент разрушения образца, Н; L – расстояние между осями цилиндрических опор, мм; b – ширина образца, мм; h – толщина образца, измеренная в направлении, параллельном приложению нагрузки, мм.

Образцы для испытаний на растяжение представляли собой пластинки в форме лопатки толщиной 2 мм с длиной рабочей части 15 мм и шириной рабочей части 5 мм. Испытания на растяжение проводили на универсальной испытательной машине Instron 5966 (Instron, США), укомплектованной осевым экстензометром 2630-100 Series, в соответствии со стандартом ASTM E8. Скорость деформации составляла 10^{-3} с^{-1} . Расчет значений модуля упругости и предела прочности при растяжении выполняли с помощью программы Bluehill (Instron, США). Морфологию разрушения образцов при растяжении исследовали с помощью СЭМ по методике, описанной в разделе 2.7.

Для каждого состава сплава измерения прочности проводили не менее чем на трёх образцах, результаты измерений обрабатывали статистически.

2.15 Трибологические испытания

Трибологические испытания компактных образцов проводили методом измерительного скольжения на автоматизированной машине трения Tribometer (CSM Instruments, Швейцария) с использованием возвратно-поступательного движения по схеме «стержень–пластина» в соответствии со стандартом ASTM G133-22. В качестве контртела использовали шарик диаметром 3 мм, изготовленный из спеченного нитрида кремния Si_3N_4 . Испытательная нагрузка составила 2 Н, линейная скорость – $5 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$, среда –

воздух при комнатной температуре. Длина дорожки износа составила 6 мм при общем пробеге в 4000 циклов (эквивалентно 48 м). Измерения профиля бороздки износа и диаметра пятна износа контртела выполняли на оптическом профилометре WYKO NT1100 (Veeco, США) и электронном микроскопе Hitachi S-3400N, оснащённом приставкой NORAN 7.

2.16 Методы изготовления алмазного инструмента

Изготовление алмазных сегментов выполняли по технологической схеме, включающей приготовление порошковой шихты (связки), введение порошков сверхтвёрдого материала (СТМ), гранулирование, холодное прессование, горячее прессование, финишную обработку и сборку. Для приготовления порошковой шихты компоненты связки смешивали в ПЦМ «Активатор» 2sl по оптимальному режиму для каждой композиции. При необходимости в смесь элементных порошков вводили модифицирующую добавку (наночастицы WC в нужном количестве). Затем в подготовленную шихту добавляли алмазный порошок, а также, при необходимости, ПКМ, в требуемом количестве, и проводили перемешивание в планетарном миксере «KM800» (Kenwood, Великобритания) в течение 5 мин. Для улучшения дисперсности смеси в нее добавляли изопропиловый спирт.

Грануляцию полученной смеси производили на машине GA-260 (Dr. Fritsch, Германия), используя пластификатор ER9 10 13 (Exin Diamonds, Китай). Холодное прессование алмазных сегментов выполняли на автоматизированном прессе KPV 218 (Dr. Fritsch, Германия) с программируемыми дозировкой (точность $\pm 0,05$ г) и давлением ($P = 2 \text{ т}\cdot\text{см}^{-2}$). Горячее прессование брикетированных заготовок проводили на горячем прессе DSP-475 (Dr. Fritsch, Германия) при давлении 35 МПа, максимальной температуре 950 °C и выдержке при максимальной температуре 3 мин. Для формирования заданной геометрии сегмента пресс-форму из графитовых пуансонов и прокладок перед сборкой покрывали водной суспензией

гексагонального нитрида бора. Для термоизоляции пресс-форму отделяли от силуминовой рамы пресса изолирующими пластинами. Собранный пресс-форму с пресс-формой затягивали динамометрическим ключом с усилием 4 кг/см^2 и устанавливали в пресс.

Завершающая стадия включала финишную обработку и сборку. Спеченные сегменты очищали методом галтовки на аппарате планетарного типа FT/4VT (Dr. Fritsch, Германия). После этого сегменты присоединяли к стальному корпусу инструмента методом высокотемпературной пайки на установке индукционного нагрева CBM-200 (Dr. Fritsch, Германия). Вскрытие сверла проводили на установке CGM-100 (Dr. Fritsch, Германия).

2.17 Методы проведения испытаний алмазного инструмента

На основе разработанных связок были изготовлены образцы кольцевых алмазных сверл. Их испытания проводили на сверлильной установке DR400A (Eurodima, Германия) мощностью 2,5 кВт, с водяным охлаждением (2 л/мин) и скоростью вращения сверла 700 об./мин (Рисунок 2.3).



Рисунок 2.3 – Кольцевое алмазное сверло, установленное на алмазной сверлильной установке DR400A, и плита из армированного бетона

В качестве обрабатываемого материала использовались железобетонные

плиты толщиной 130 мм. За один проход сверло пересекало 2 стальных арматурных элемента диаметром сечения 1,5 см каждый. Суммарная глубина сверления составляла 1,95 м (15 проходов по 130 мм). По окончании каждого испытания измеряли среднюю высоту алмазосодержащих сегментов, время сверления и рассчитывали глубину сверления. Скорость резания (V , см/мин) рассчитывали по формуле:

$$V = L / \tau, \quad (2.4)$$

где L – длина прохода, см; τ – время сверления, мин.

Износ сверла в процессе испытаний определяли путем измерения изменения его высоты (погрешность $\pm 0,05$ мм).

Состояние рабочей поверхности сегментов после испытаний анализировали методом оптической микроскопии с помощью микроскопа Микромед МС-2-zoom (Микромед, Россия, Китай).

2.18 Термодинамическое моделирование

Термодинамическое моделирование и расчет фазовых диаграмм проводили с помощью программного комплекса Thermo-Calc [217] с использованием базы данных TCFE7. Данная база данных, хорошо зарекомендовавшая себя для железосодержащих систем, позволяет моделировать политермические и изотермические разрезы, а также рассчитывать фазовые диаграммы для стабильных и метастабильных состояний в ВЭС. Она охватывает широкий спектр элементов, включая Cr, Ni, Co, Ti, V, Nb, Mo, Al, Si, Mn, что обеспечивает описание большинства ключевых систем на основе переходных металлов, таких как CoCrFeNi с легирующими добавками (Ti, Al и др.). База адекватно описывает фазы, характерные для сталей и ВЭС: твердые растворы (аустенит, феррит), карбиды, нитриды и интерметаллиды (σ -фаза, фазы Лавеса). В рамках работы с помощью данного инструментария был проведен расчет квазибинарной фазовой диаграммы системы CoCrFeNi-Ti.

ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА ПОРОШКОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СВЯЗОК ДЛЯ АРИ НА ОСНОВЕ ВЭС СИСТЕМЫ Co-Cr-Fe-Ni-Ti

Основной задачей работ в данной части исследования была разработка дисперсионно-упрочненных ВЭС системы Co-Cr-Fe-Ni-Ti из элементных порошков путем МЛ и ГП.

Для изготовления сплавов использовали порошки Co, Cr, Fe, Ni, Ti и TiH₂ с характеристиками, указанными в Таблице 2.1. Порошковые смеси содержали Co, Cr, Fe, Ni в эквиатомном соотношении, а также Ti в количестве 4, 8, 12 и 20 ат.%. Широкий диапазон концентраций Ti позволяет исследовать эволюцию фазового состава, микроструктуры и механических свойств в серии сплавов (CoCrFeNi)_{100-x}Ti_x. Основные термодинамические параметры этих сплавов, позволяющие прогнозировать образование неупорядоченных твердых растворов и интерметаллических фаз, представлены в Таблице 3.1. Расчёты проводили по формулам, представленным в разделах 1.2 и 1.3, с использованием значений термодинамических параметров индивидуальных элементов (Таблица 3.2) и усреднённых значений энтальпии смешения ΔH для бинарных пар в системе Co-Cr-Fe-Ni-Ti (Таблица 3.3).

Таблица 3.1 – Основные термодинамические параметры сплавов (CoCrFeNi)_{100-x}Ti_x (x = 4, 8, 12, 20 ат.%)

Образец	ΔS , Дж/(моль·К)	ΔH , кДж/моль	Ω	$T_{пл}$, К	δ , %	$\Delta\chi_{Аллен}$, %	VEC	e/a
(CoCrFeNi) ₉₆ Ti ₄	12.46 ~1,5R	- 6,80	3,43	1874,5	3,48	6,597	8,08	2,93
(CoCrFeNi) ₉₂ Ti ₈	12.92 ~1,55R	- 9,58	2,53	1877,3	4,66	7,912	7,91	2,98
(CoCrFeNi) ₈₈ Ti ₁₂	13.19 ~1,59R	- 12,09	2,05	1880,1	5,49	8,976	7,74	3,02
(CoCrFeNi) ₈₀ Ti ₂₀	13.38 ~1,61R	- 16,32	1,55	1885,6	6,62	10,664	7,40	3,11

Таблица 3.2 – Термодинамические параметры отдельных элементов ВЭС системы Co-Cr-Fe-Ni-Ti

Элемент	$\Delta\chi_{\text{Аллен}}, \%$	Атомный радиус Гольдшмидта, нм	VEC	e/a
Co	1,84	0,125	9	1,71
Cr	1,65	0,128	6	6,66 (для ОЦК-раствора)
Fe	1,80	0,126	8	2,2 или 2,66 (для ОЦК-раствора)
Ni	1,88	0,124	10	1 (для ГЦК-раствора)
Ti	1,38	0,147	4	4 (для ГПУ-раствора)

Таблица 3.3 – Усреднённые значения ΔH для бинарных пар системы Co-Cr-Fe-Ni-Ti [218]

Бинарная пара	ΔH (кДж/моль)
Co-Cr	- 4
Co-Fe	- 1
Co-Ni	0
Co-Ti	- 28
Cr-Fe	- 1
Cr-Ni	- 7
Cr-Ti	- 7
Fe-Ni	- 2
Fe-Ti	- 17
Ni-Ti	- 35

Для всех исследуемых составов расчетные значения энтропии $\Delta S \geq 1,5R$, что позволяет классифицировать их как ВЭС. Энтальпия смешения для всех композиций, кроме $(\text{CoCrFeNi})_{80}\text{Ti}_{20}$, лежит в интервале от - 15 до + 5 кДж/моль, что согласно литературным данным [44] благоприятствует формированию неупорядоченного твёрдого раствора. Критерии Ω и δ для этих же композиций также соответствуют условиям его образования: $\Omega \geq 1,1$ и $\delta \leq 6,6\%$ [70]. При этом значение $\delta = 6,62\%$ для сплава $(\text{CoCrFeNi})_{80}\text{Ti}_{20}$ лишь слегка превышает верхнюю границу указанного диапазона.

Прогнозирование образования интерметаллических фаз возможно на основе анализа сочетания параметров δ и $\Delta\chi_{\text{Аллен}}$. Согласно литературным данным [63, 68], область формирования твёрдых растворов без интерметаллидов ограничена значениями $\delta = 1\% - 6\%$ и $\Delta\chi_{\text{Аллен}} = 3\% - 6\%$. Ни одна из исследуемых композиций не попадает в эту область, поскольку все они характеризуются значениями $\Delta\chi_{\text{Аллен}} > 6\%$.

Поскольку ОЦК-фаза образуется при бóльших значениях δ и меньших $\Delta\chi_{\text{Аллен}}$ по сравнению с ГЦК-растворами, можно предположить, что все изучаемые сплавы будут склонны к формированию ГЦК-фазы. При этом повышенные значения $\Delta\chi_{\text{Аллен}}$ указывают на возможное образование σ -фазы во всех составах. Для значений $\delta \sim 6\%$ и высоких $\Delta\chi_{\text{Аллен}}$ в диаграммах состояния наблюдается перекрытие областей существования твёрдых растворов и интерметаллидов [63, 68]. Именно этим комбинациям параметров соответствуют композиции $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$ и $(\text{CoCrFeNi})_{80}\text{Ti}_{20}$, что позволяет ожидать в них повышенного содержания интерметаллидов.

Для всех исследуемых составов, кроме $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4$, значение VEC находится в интервале $6,87 - 8,0$, что термодинамически допускает сосуществование ГЦК- и ОЦК-фаз [62, 68]. Однако, поскольку $VEC \geq 7,4$ для этих композиций, можно прогнозировать преобладание в них ГЦК-твёрдого раствора. Для сплава $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4$ значение $VEC = 8,08$ превышает порог $8,0$, что согласно данным [62, 68] соответствует области стабилизации ГЦК-фазы.

Таким образом, теоретический анализ позволяет предположить, что выбранные составы будут формировать неупорядоченные однофазные (ГЦК) или двухфазные (ГЦК+ОЦК) твёрдые растворы, при этом с повышением содержания Ti прогнозируется рост содержания интерметаллических фаз. Поскольку интерметаллиды в малых количествах упрочняют, а в больших охрупчивают, целенаправленный контроль содержания и распределения вторичных фаз открывает возможность создания дисперсионно-упрочнённого ВЭС с оптимальными свойствами.

3.1. Обоснование выбора параметров механического легирования

Механические свойства порошковых ВЭС зависят от состава сплава, методов и режимов изготовления, которые в каждом отдельном случае требуют оптимизации. При традиционном синтезе ВЭС из элементных порошков МЛ, как правило, проводят на низкой скорости с умеренным соотношением масс шаров и порошка, что требует от нескольких до десятков часов обработки [219]. Последующее ГП обычно осуществляют при температурах выше 1000 °С в течение длительного времени под высоким давлением. Например, для получения порошкового сплава FeNiCrCo, легированного титаном, применяли МЛ при 350 об./мин в течение 8 ч с соотношением масс шаров и порошка (7:1) и последующим ГП при 1200 °С под давлением 520 МПа в течение часа [156, 219]. Подобные температурно-временные режимы неприемлемы для процессов, связанных с алмазом, так как приводят к его термической деградации и графитизации.

Параметры МЛ и ГП для сплавов $(\text{CoCrFeNi})_{100-x}\text{Ti}_x$ были подобраны с целью адаптации порошковой технологии для производства связок для АРИ. Эффективность примененного в данной работе режима МЛ обеспечивалась высокоэнергетическим воздействием на порошковую смесь за счет высокого соотношения масс шаров и порошка (15:1) и, что особенно важно, высокой скорости вращения мельницы (694 об./мин). Как будет показано далее, даже кратковременное МЛ в таких условиях вызывает интенсивную пластическую деформацию и измельчение частиц. Это приводит к формированию порошка с высокой плотностью дефектов, что способствует интенсификации диффузионных процессов и образованию многокомпонентного твёрдого раствора. Использование такого порошка позволяет проводить последующее ГП при более низкой температуре (<1000 °С) и в течение более короткого времени, что обеспечивает получение компактных образцов без риска графитизации алмаза. Это является критически важным требованием для производства металл-алмазных композитов.

3.2. Исследование влияния продолжительности МЛ на микроструктуру и фазовый состав порошков

Серию порошковых композиций $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4$, $(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8$ и $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$ получали путем МЛ исходных порошков (Таблица 2.1) в течение 15, 30, 45 и 60 мин. Эволюция микроструктуры порошков в зависимости от содержания титана и времени МЛ представлена на Рисунке 3.1.

Оценку размеров (эквивалентных диаметров) и морфологии частиц составов $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4$, $(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8$ и $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$ после 15 и 60 мин МЛ проводили по результатам анализа изображений СЭМ с применением программы ImageJ. При обработке изображений был установлен нижний порог отсечения по размеру частиц, равный 2,5 мкм, поэтому частицы меньшего размера не анализировались. Для всех образцов порог был одинаковым. Из-за асимметрии распределения, обусловленной нижним порогом отсечения, и присутствия крупных агломератов, для оценки размеров частиц использовали медианный размер, а не среднее арифметическое: медиана менее чувствительна к указанным искажениям и лучше подходит для отслеживания динамики изменения размеров частиц в процессе МЛ, так как среднее арифметическое сильно подвержено влиянию случайных выбросов.

Для сплава $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4$ интенсивная пластическая деформация и слипание исходных порошков в процессе МЛ привели к существенному увеличению размеров частиц. Медианный размер частиц вырос с 5,0 мкм после 15 мин МЛ до 7,7 мкм после 60 мин МЛ. После 15 минут обработки наблюдались единичные крупные частицы размером более 100 мкм, с максимальным зафиксированным размером ~129 мкм.

Дальнейшее увеличение времени МЛ до 60 минут привело к появлению крупных агломератов в диапазоне 350 – 600 мкм. Процессы слияния и агломерации частиц также привели к снижению их общего количества в 4,4 раза по сравнению с образцом после 15 минут МЛ.

Увеличение продолжительности МЛ состава $(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8$ также привело к росту частиц: медианный размер увеличился с 5,2 мкм после 15 мин обработки до 9,1 мкм после 60 мин. Максимальный размер частиц вырос менее значительно, чем в композиции с 4% Ti – с 85 мкм до 193 мкм. Активное слияние и агломерация привели к снижению количества частиц в 2,5 раза.

Медианный размер частиц состава $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$ после 15 мин МЛ составил 5,3 мкм. После 60 мин МЛ медианный размер незначительно снизился (до 5,2 мкм), максимальный не изменился (~110 мкм). Рост числа частиц на ~17% говорит о превалировании разрушения над слипанием и, вероятно, о хрупкости этого состава.

В смесях $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4$ и $(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8$ наблюдались трещины на крупных частицах (Рисунок 3.1 а). Очевидно, под действием МЛ одновременно с агломерацией происходил обратный процесс механического разрушения, более заметный для крупных агломератов. Данные, полученные для композиций $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4$ и $(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8$, согласуются с результатами Деметрио (Demétrio) [220], согласно которым при длительном МЛ размер частиц металлических порошков сначала увеличивается за счет агломерации, а затем уменьшается вследствие их разрушения.

В нашем эксперименте продолжительность МЛ, при которой начинается преобладающее измельчение частиц в смесях $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4$ и $(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8$, по-видимому, не была достигнута.

С увеличением продолжительности МЛ повышалась однородность распределения элементов по объему гранул. После 15 мин МЛ частицы имели слоистую структуру, а в порошках $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4$ и $(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8$, обнаружены области с преобладанием Ti, Cr или Fe. Через 30 мин МЛ слоистость микроструктуры исчезла во всех образцах, а после 60 мин МЛ структура стала полностью однородной, вследствие гомогенизации компонентов шихты на атомарном уровне (Рисунок 3.1, Рисунок 3.2).

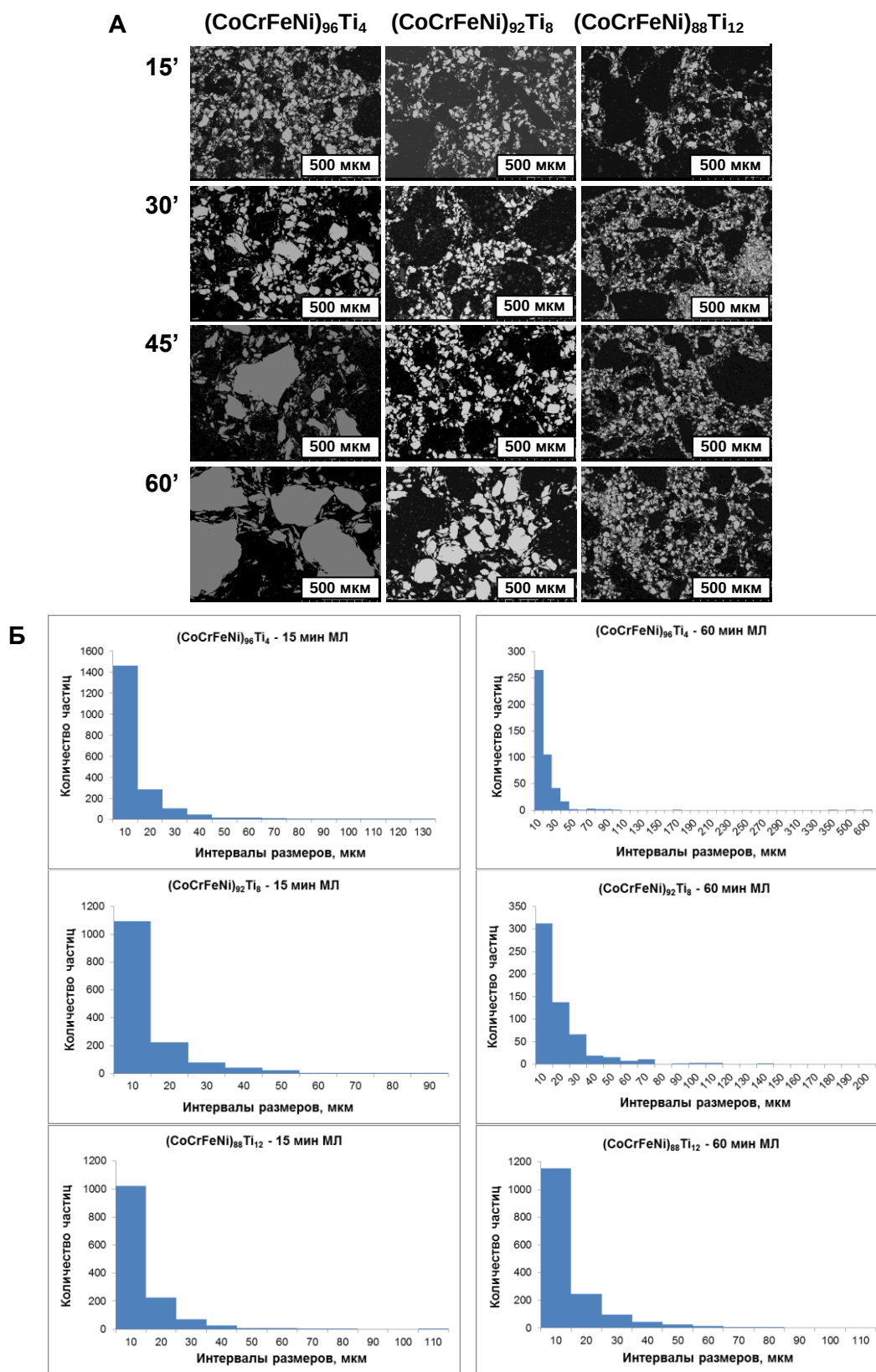


Рисунок 3.1 – (а) СЭМ-изображения микроstructures порошков $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4$, $(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8$ и $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$ после 15, 30, 45, 60 мин МЛ. (б) Гистограммы соответствующих порошков после 15 и 60 мин МЛ (оценку размеров частиц проводили в программе ImageJ)

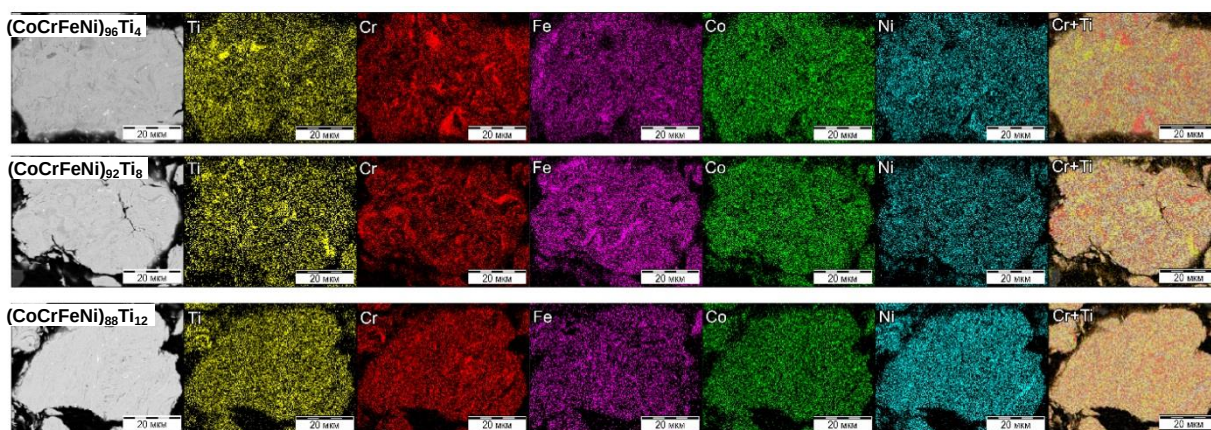


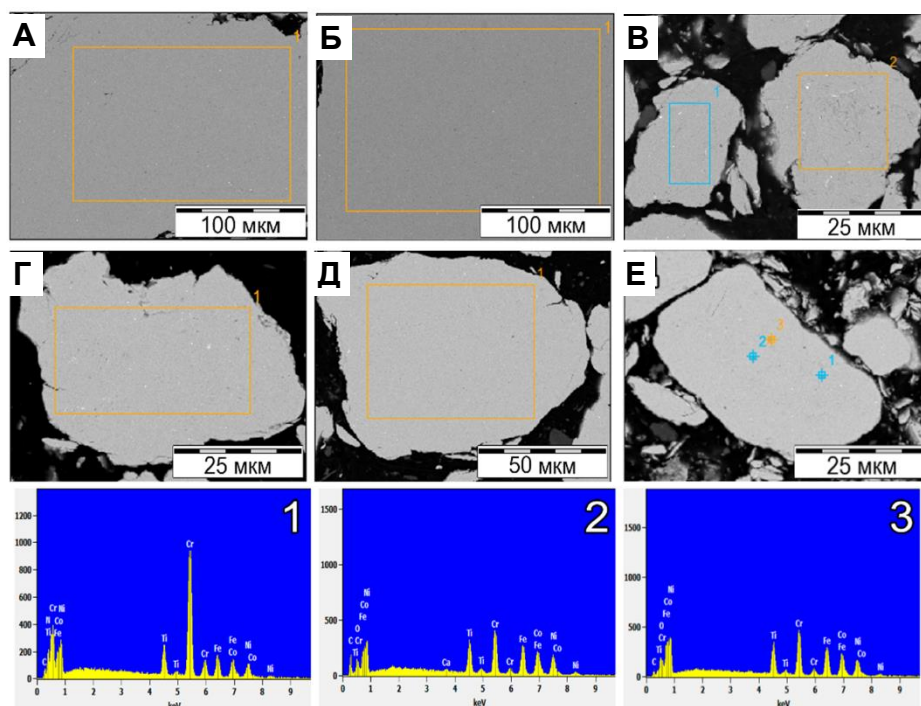
Рисунок 3.2 – Карты распределения элементов в порошках $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4$, $(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8$ и $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$ после 15 мин МЛ

Результаты МРСА с поверхности шлифа частиц порошков $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4$ и $(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8$ после 30 – 60 мин МЛ показали, что их химический состав с учетом точности метода соответствует зашихтовке. В сочетании с данными СЭМ это подтверждает высокую однородность структуры этих порошков. Единичные включения в образце $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$ были обогащены углеродом, кислородом и азотом (Рисунок 3.3).

Влияние продолжительности МЛ на фазовый состав исследовали на примере композиции $(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8$. РСА порошков после 15, 30, 45 и 60 мин обработки показал наличие двух кубических фаз – с ОЦК и ГЦК решетками (Рисунок 3.4, Таблица 3.4). Их периоды решеток варьировались в пределах 0,2879 – 0,2881 нм (ОЦК) и 0,3567 – 0,3614 нм (ГЦК).

Параметры решетки и структурный тип фаз, образовавшихся в частицах порошка в результате МЛ, были сверены с данными карточек для элементов, составляющих ВЭС. Были рассмотрены карточки: ICDD № 01-070-2633 и ICDD № 00-015-0806, соответствующие гексагональной и ГЦК решеткам Co, ICDD № 00-006-0694, соответствующая ОЦК-решетке Cr, ICDD № 00-052-0513 и ICDD № 00-006-0696, соответствующие ГЦК- и ОЦК-решеткам Fe, ICDD № 00-004-0850, соответствующая ГЦК-решетке Ni, а также ICDD № 00-044-1294, соответствующая гексагональной решетке Ti. Было сделано предположение, что ОЦК-фаза в исследуемых частицах

порошка строится на основе атомов Fe и Cr, с периодами ОЦК-решетки 0,2866 и 0,2884 нм, соответственно, что соотносится с имеющимся интервалом от 0,2879 до 0,2881 нм в порошках после МЛ.



Область сканирования	Содержание элементов, масс.%/ ат.%							
	C	N	O	Ti	Cr	Fe	Co	Ni
а: 4%Ti, 45 мин МЛ	-	-	-	3,9/4,5	23,1/24,9	25,7/25,8	24,3/23,0	22,9/21,8
б: 4%Ti, 60 мин МЛ	-	-	-	4,1/4,7	22,0/23,7	25,1/25,1	24,2/23,0	24,6/23,5
в: 8%Ti, 30 мин МЛ_1	-	-	-	7,3/8,4	21,9/23,5	23,6/23,5	22,5/21,2	24,7/23,4
в: 8%Ti, 30 мин МЛ_2	-	-	-	7,1/8,2	22,5/24,0	23,2/23,1	23,6/22,3	23,6/22,3
г: 8%Ti, 45 мин МЛ	-	-	-	7,9/9,2	21,3/22,7	23,8/23,7	23,6/22,3	23,4/22,1
д: 8% Ti, 60 мин МЛ	-	-	-	7,2/8,4	21,3/22,8	24,0/24,0	22,3/21,1	25,1/23,8
е: 12%Ti, 60 мин МЛ_1	3,7/12,9	5,2/15,8	-	7,1/6,3	45,9/37,3	13,0/9,8	11,9/8,5	13,1/9,4
е: 12%Ti, 60 мин МЛ_2	8,9/29,8	-	1,9/4,7	9,4/7,9	18,5/14,4	18,9/13,7	20,2/13,9	21,7/15,0
е: 12%Ti, 60 мин МЛ_3	4,3/16,6	-	1,4/4,1	10,1/9,8	20,0/17,9	22,0/18,3	20,6/16,3	21,6/17,1

Рисунок 3.3 – Результаты МРСА с поверхности шлифа частиц порошков $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4$ после 45 мин МЛ (а), 60 мин МЛ (б); $(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8$ после 30 мин МЛ (в), 45 мин МЛ (г), 60 мин МЛ (д); результаты МРСА с точек внутри частицы порошка $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$ после 60 мин МЛ (е)

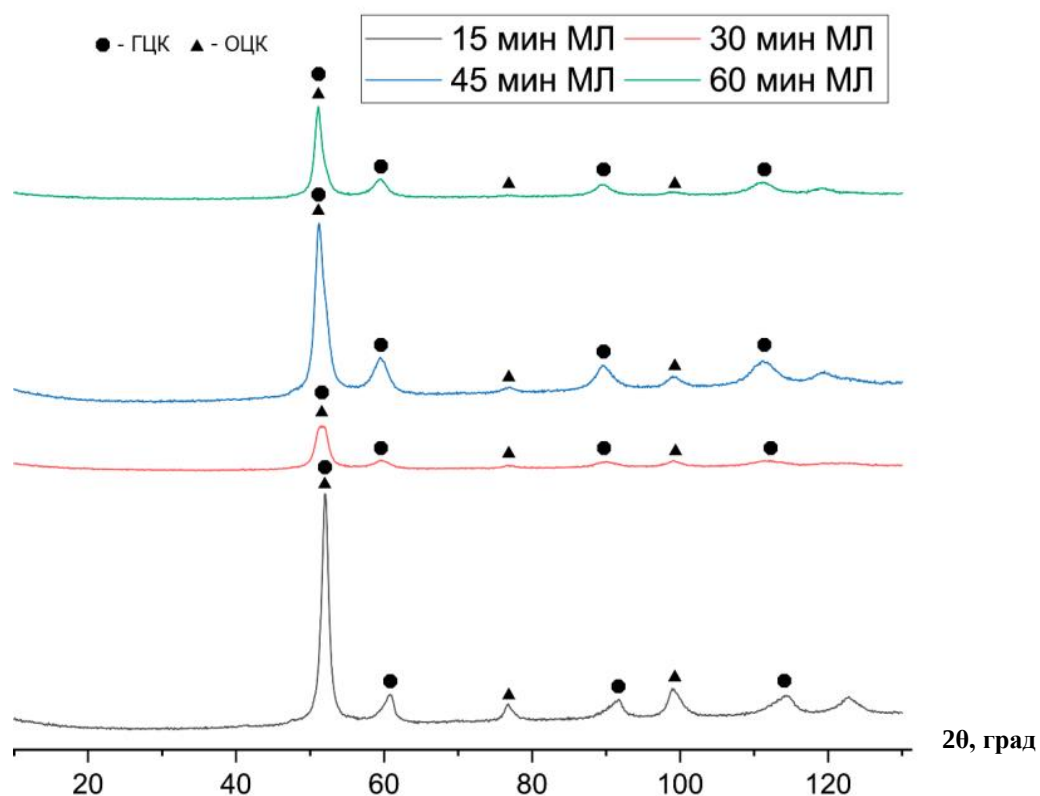


Рисунок 3.4 – Рентгенограммы порошковых смесей $(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8$ после 15, 30, 45 и 60 мин МЛ

Таблица 3.4 – Параметры кристаллической структуры и результаты полуколичественного РСА порошковых смесей $(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8$ после МЛ

Продолжительность МЛ	Фаза	Структурный тип	Массовая доля, %	Параметр решетки, нм
15 мин	ОЦК	cI2/1	47,1	0,2879
	ГЦК	cF4/1	52,9	0,3567
30 мин	ОЦК	cI2/1	43,1	0,2881
	ГЦК	cF4/1	56,9	0,3602
45 мин	ОЦК	cI2/1	27,7	0,2880
	ГЦК	cF4/1	72,3	0,3602
60 мин	ОЦК	cI2/1	15,8	0,2879
	ГЦК	cF4/1	84,2	0,3614

ГЦК-фаза исследуемых гранул строится на основе атомов металлов триады железа: Co, Fe, Ni с периодами ГЦК-решетки 0,3545, 0,3660 и 0,3524 нм, соответственно, что соотносится с имеющимся интервалом от 0,3567 до 0,3614 нм. На рентгенограммах не было обнаружено пиков, соответствующих гексагональным решеткам Co и Ti, из чего можно предположить, что элементы полностью растворены в решетках ОЦК и ГЦК фаз, или их содержание меньше чувствительности метода РСА (Рисунок 3.4).

РСА порошков $(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8$ показал формирование ГЦК- и ОЦК-фаз в близком соотношении уже после 15 минут МЛ. При увеличении продолжительности МЛ массовая доля ОЦК-фазы снижается практически в три раза – с 47,1 % после 15 мин МЛ до 15,8 % после 60 мин МЛ. За то же время массовая доля ГЦК-фазы возрастает с 52,9 % до 84,2 % (Таблица 3.4). Растворение титана в твёрдом растворе на основе Co-Fe-Ni подтверждается ростом параметра решётки ГЦК-фазы с 0,3567 нм после 15 мин МЛ до 0,3614 нм после 60 мин МЛ.

Наибольшее различие параметров решетки зарегистрировано между образцами после 15 и 30 мин МЛ, тогда как в образцах 30 мин и 45 мин МЛ параметры решетки ГЦК-фазы совпадают. Это может свидетельствовать о повышенной скорости формирования ГЦК-твёрдого раствора в первые 15 мин МЛ. Параметры решетки ОЦК-твёрдого раствора на основе Fe-Cr остаются неизменными на отрезке времени между 15 и 60 мин МЛ.

Аналогично составу $(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8$, РСА порошков $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4$ и $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$ также показал образование двухфазной структуры, состоящей из ГЦК- и ОЦК-фаз после 30 минут МЛ (Рисунок 3.5). Наибольшее содержание ГЦК-фазы зафиксировано в сплаве с 4 ат.% Ti, тогда как максимальная доля ОЦК-фазы наблюдается при содержании титана 12 ат.% (Таблица 3.5).

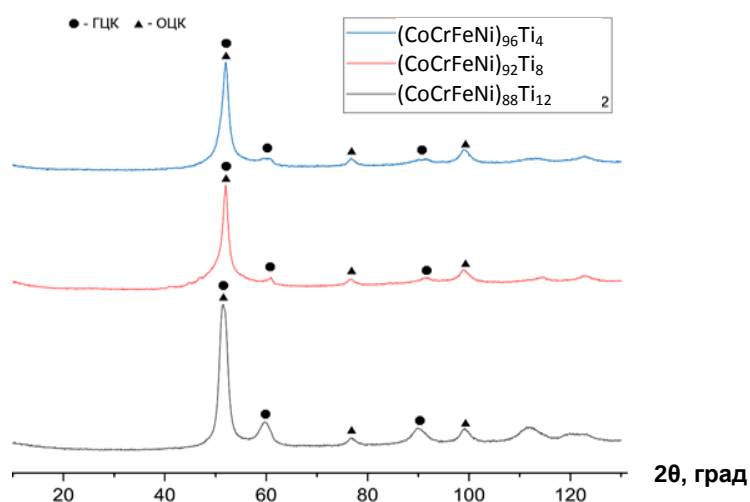


Рисунок 3.5 – Рентгенограммы порошковых смесей $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4$, $(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8$ и $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$ после 30 мин МЛ

Таблица 3.5 – Параметры кристаллической структуры и результаты полуколичественного РСА порошковых смесей $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4$, $(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8$ и $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$ после 30 мин МЛ

Образец	Фаза	Стр. тип	Вес. доля, %	Параметр решетки, нм
$(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4$	ОЦК	cI2/1	35,9	0,2880
	ГЦК	cF4/1	64,1	0,3575
$(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8$	ОЦК	cI2/1	46,6	0,2881
	ГЦК	cF4/1	53,4	0,3602
$(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$	ОЦК	cI2/1	62,9	0,2879
	ГЦК	cF4/1	37,1	0,3546

Полученные результаты свидетельствуют о том, что применяемый высокоэнергетический режим (высокая скорость вращения и большое соотношение масс шаров и порошка) обеспечивает условия для протекания истинного механического легирования, а не просто механического смешения, несмотря на кратковременность процесса. На основании комплексного анализа микроструктуры, распределения элементов и фазового состава порошков системы $(\text{CoCrFeNi})_{100-x}\text{Ti}_x$ было установлено, что продолжительность МЛ, достаточная для получения порошковой смеси, готовой к последующему уплотнению методом ГП, составляет 30 мин при

соотношении масс шаров и порошка (15:1) и скорости вращения водила мельницы 694 об./мин.

3.3. ДСК-анализ механически легированных порошков $(\text{CoCrFeNi})_{100-x}\text{Ti}_x$, полученных с использованием металлического порошка титана и гидрида титана

Контроль содержания кислорода является одной из ключевых задач порошковой металлургии. Хотя повышенная концентрация кислорода традиционно ассоциируется с ухудшением свойств сплавов, его роль в титансодержащих ВЭС не так однозначна и требует отдельного изучения. С целью оценки данного фактора в работе применяли два подхода: введение титана в форме металлического порошка (Ti) и в форме гидрида (TiH_2).

Высокая химическая активность титана приводит к образованию пассивирующей оксидной плёнки (TiO_2) на поверхности частиц, а большая удельная поверхность порошка способствует адсорбции паров воды и газов из атмосферы. Всё это обуславливает повышенное содержание кислорода в шихте. Хотя адсорбированная влага может быть удалена при нагреве до 100 °C – 200 °C, пленки TiO_2 разлагаются лишь при температурах выше 600 °C (в том числе в условиях МЛ). При этом кислород не удаляется из системы, а переходит в твёрдый раствор, диффундируя вглубь кристаллической решётки [221].

В отличие от металлического порошка, гидрид титана (TiH_2) не содержит оксидных пленок. При МЛ в инертной атмосфере TiH_2 разлагается с выделением атомарного водорода и титана. Атомарный водород действует как активный восстановитель, связывая кислород примесей и подавляя формирование оксидных фаз, в первую очередь TiO_2 . Это создаёт благоприятные условия для растворения титана в матрице металлов (Co, Cr, Fe, Ni) с образованием твёрдого раствора, а также для его взаимодействия с другими примесями, например, с азотом [221].

Таким образом, использование металлического титана и гидрида титана создаёт принципиально разный кислородный фон в исходной шихте. В работе проведено сравнительное исследование сплавов $(\text{CoCrFeNi})_{100-x}\text{Ti}_x$ одинакового номинального состава, полученных из шихт, содержащих Ti и TiH_2 , по их фазовому составу, микроструктуре и механическим свойствам.

Для определения температурных интервалов структурных превращений и оценки термической стабильности механически легированных порошков использовали метод ДСК. Анализ проводили для составов с минимальным и максимальным содержанием титана – 4 и 12 ат.%. Полученные зависимости теплового потока от температуры представлены на Рисунке 3.6. Исследование составов $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4$ выявило наличие широкого экзотермического пика в диапазоне 650 °C – 1050 °C с максимумом при 965 °C, который наблюдался исключительно для порошков, полученных на основе металлического титана (Рисунок 3.6 а). Данный интервал соответствует фазовым превращениям, сопровождающим переход метастабильной структуры, сформированной при МЛ, в стабильное, равновесное состояние. Этот процесс включает отжиг дефектов, релаксацию внутренних напряжений, диффузионное растворение метастабильной ОЦК-фазы, рост равновесной ГЦК-матрицы, а также, вероятно, выделение из твёрдого раствора вторичных равновесных фаз σ и η , предсказанных термодинамическим моделированием (Thermo-Calc) (Рисунок 3.7).

Экзотермический процесс выделения вторичных фаз σ и η соответствует восходящему крылу пика (650 °C – 965 °C). При достижении расчётной границы стабильности этих интерметаллидных фаз (~940 °C) начинается их эндотермическое растворение, так как равновесным выше этой температуры является однофазное ГЦК-состояние.

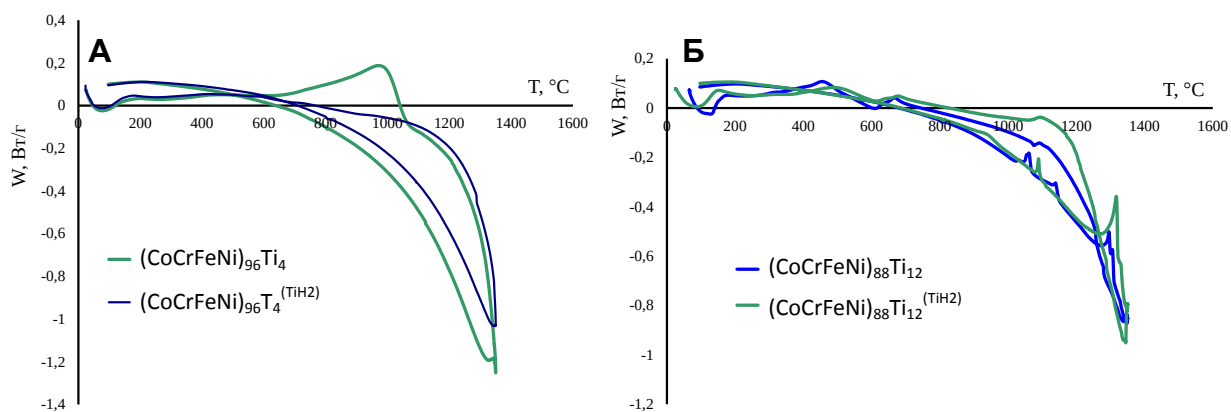


Рисунок 3.6 – Кривые ДСК механически легированных порошковых смесей, содержащих 4 ат.% Ti (а) и 12 ат.% Ti (б), добавленного в виде металлического порошка титана или TiH₂ (обозначены соответствующим верхним индексом)

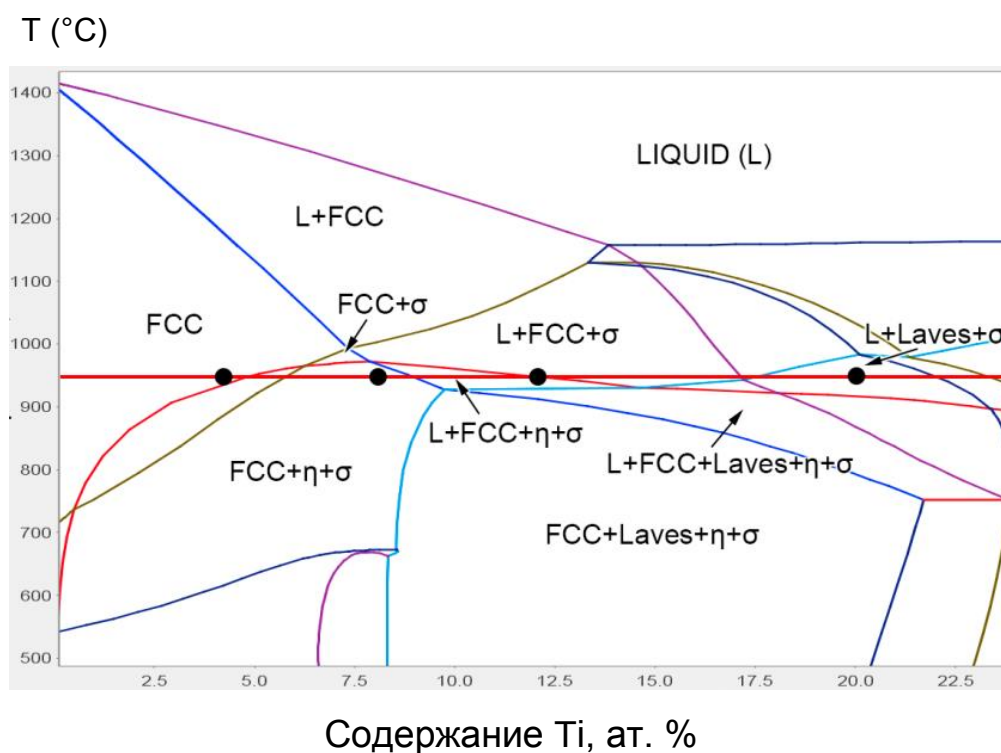


Рисунок 3.7 – Квази-бинарная фазовая диаграмма системы CoCrFeNi-Ti, рассчитанная в программе Thermo-Calc. Красная линия соответствует температуре ГП (950 °C). Черными кружками отмечены позиции сплавов, содержащих 4, 8, 12 и 20 ат.% Ti

Продолжающийся подъем пика до максимума объясняется тем, что экзотермический эффект от сопутствующих процессов (релаксация напряжений и рост зёрен ГЦК-фазы) преобладает над эндотермическим эффектом от растворения вторичных фаз. В области максимума (965 °С) эти энергетические вклады уравниваются, после чего на нисходящем крыле пика начинают превалировать эндотермические процессы (преимущественно растворение σ - и η -фаз). Наблюдаемый процесс не является чистым фазовым превращением, а представляет собой суперпозицию нескольких тепловых эффектов. Его экзотермическая составляющая дополнительно усиливается окислением компонентов сплава (Ti, Cr) кислородом, внесённым в систему с поверхностными оксидами порошка металлического титана.

Отсутствие аналогичного пика у образцов на основе гидрида титана согласуется с этой гипотезой. Использование TiH_2 снижает исходный кислородный фон, и, как следствие, минимизирует экзотермические процессы окисления. Кроме того, в механически легированной смеси может сохраняться некоторое количество непрореагировавшего TiH_2 . При нагреве выше 450 °С он разлагается в эндотермической реакции с образованием металлического титана и газообразного водорода. Формирующийся металлический титан при этих температурах начинает растворяться в ГЦК твёрдом растворе CoCrFeNi, что также является эндотермическим процессом. Совокупность этих эндотермических эффектов может компенсировать экзотермический вклад от образования вторичных фаз.

Кривые ДСК, снятые при нагреве механически легированных порошковых смесей, содержащих 12 ат.% Ti, добавленного в виде металлического порошка или гидрида титана, имеют более сложный вид с большим количеством экзотермических и эндотермических пиков (Рисунок 3.6 б). В частности, на обеих кривых присутствуют экзотермические пики при 440 °С – 500 °С и 650 °С. Их появление, вероятно, связано с релаксацией напряжений и доотжигом дефектов, накопленных при МА, растворением ОЦК-фазы, сформировавшейся в процессе МЛ, и ростом ГЦК-матрицы,

образованием оксинитридов, а также формированием интерметаллических фаз, предсказанных термодинамическим моделированием (Рисунок 3.7). Эндотермические эффекты с минимумами при 600 °С и 1066 °С отвечают, соответственно, распаду метастабильных структур, унаследованных от МА, и прохождению через эвтектическое превращение. При охлаждении от 1350 °С до 1000 °С наблюдается серия экзотермических пиков, связанных с кристаллизацией и фазовыми превращениями. Согласно фазовой диаграмме (Рисунок 3.7), для сплава номинального состава $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$ интервал кристаллизации составляет 920 °С – 1200 °С. Однако экспериментально начало кристаллизации (первые экзотермические пики) фиксируется при более высоких температурах 1296 °С – 1307 °С. Это расхождение объясняется связыванием части титана в стабильные оксинитридные фазы $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$ в процессе нагрева, что снижает его эффективную концентрацию в металлическом расплаве. Для такого обеднённого титаном состава температура ликвидуса, согласно диаграмме, повышается, что и наблюдается на опыте: пик при 1307 °С может соответствовать началу выделения первичных кристаллов ГЦК-фазы из расплава с пониженным содержанием Ti.

На кривой охлаждения в интервале ~1040 °С – 1150 °С фиксируются несколько экзотермических пиков. Главный из них с максимумом при 1063 °С соответствует обратному превращению эндотермической реакции при ~1060 °С – 1070 °С (Рисунок 3.6 б). Множественность пиков может быть следствием исходной химической и фазовой неоднородности материала, связанной с кислородным загрязнением. В отличие от этого, в случае использования гидрида титана в данном интервале наблюдается лишь один экзотермический пик при 1100 °С, что свидетельствует о более равномерном фазовом превращении в объёме образца. Таким образом, форма введения титана (в виде металлического порошка или TiH_2) влияет на кинетику и фазообразование в сплавах $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$.

После охлаждения ниже этих температур фазовый состав стабилизируется. Результаты РФА отожжённых образцов показывают, что

после проведения ДСК фазовый состав сплава $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$ представлен ГЦК-матрицей, σ - и $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$ фазами. В композиции, полученной с использованием гидрида титана, содержание σ -фазы значительно ниже, чем в составе на основе металлического титана (Рисунок 3.8).

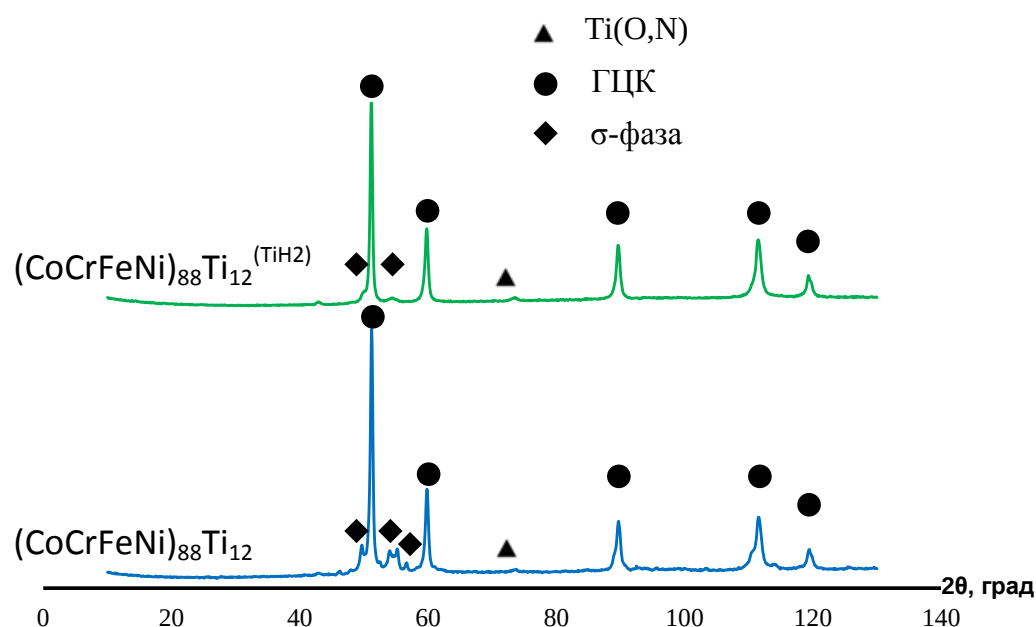


Рисунок 3.8 – Рентгенограммы отожженных порошковых смесей содержащих 12 ат.% Ti, добавленного в виде металлического порошка титана или TiH_2 (обозначены соответствующим верхним индексом)

Таким образом, комбинация ДСК-анализа и термодинамического моделирования позволяет восстановить последовательность основных фазовых превращений в механически легированных порошках при нагреве и охлаждении и выявить различия, обусловленные способом введения титана в исходную порошковую смесь (в виде металлического порошка или гидрида титана). Моделирование даёт термодинамический прогноз равновесных фаз, в то время как ДСК фиксирует реальную кинетику процессов в системах после МЛ. На основании полученных данных температуру $\sim 950^\circ\text{C}$ можно рассматривать в качестве перспективной для стадии ГП. Для всех исследованных порошков эта температура лежит в интервале рекристаллизационных процессов. Согласно фазовой диаграмме и данным

ДСК, спекание при 950 °С будет проходить в твердофазном режиме, без риска появления жидкой фазы, что исключает неконтролируемую деформацию и выдавливание расплава при ГП. Это справедливо как для составов с 4 ат.% Ti, так и для составов с 12 ат.% Ti (с учётом предполагаемого частичного связывания титана в оксинитриды).

Для сплава $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4$ при 950 °С равновесной, согласно диаграмме, является ГЦК-фаза, что позволяет получить пластичную металлическую матрицу без значительного количества интерметаллидов.

Для сплава $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$ при той же температуре возможно существование интерметаллидных фаз, в первую очередь σ -фазы. Более высокие температуры могут приводить к графитизации алмаза в композитах, а более низкие – к неполному уплотнению и формированию хрупких интерметаллидов в больших объемах. Детальное исследование структурных превращений в порошках состава $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$ при нагревании представлено в следующей главе.

3.4 Анализ структурных превращений в механически легированных порошках $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$ методом ПЭМ *in situ* в сочетании с дифракционным анализом

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) *in situ*, в сочетании с дифракционным анализом, является мощным инструментом для изучения динамики структурных превращений в материалах при нагреве. В данной части работы эти методы были применены для исследования эволюции микроструктуры порошка состава $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$, полученного в результате 30 минут МЛ. Исследование проводилось на ламели, вырезанной из частицы порошка, при её нагреве непосредственно в колонне ПЭМ до 1000 °С.

Анализ изображения ламели в светлопольном режиме показывает, что микроструктура исследуемой частицы является практически однородной (Рисунок 3.9 а). Наличие тонких прослоек (толщиной менее 50 нм),

обогащённых хромом и железом (Рисунок 3.9 в–д), объясняется неполным растворением этих элементов в матрице в процессе МЛ. Повышенное содержание О и Si связано с анализом локального включения и не отражает усреднённый химический состав материала. Дифракционный анализ ламели до нагрева выявил наличие двух кристаллических фаз – ОЦК и ГЦК. Идентификация фаз выполнена путём анализа межплоскостных расстояний, рассчитанных по электронограмме, полученной из центральной части ламели (Рисунок 3.9 б). На основе этих данных были определены параметры кристаллических решёток: $a_{\text{ОЦК}} = (0,2825 \pm 0,0009)$ нм, $a_{\text{ГЦК}} = (0,3518 \pm 0,002)$ нм. Суммарный спектр, согласно данным микроанализа, близок к номинальному составу сплава.

Таким образом, ламель из механически легированного порошка состава $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$ до высокотемпературного отжига содержит ОЦК- и ГЦК-фазы. Анализ снимков ПЭМ-ВР показал, что структура МЛ-порошка состава $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$ состоит из кристаллитов округлой и вытянутой формы, распределённых в аморфной матрице (Рисунок 3.10). Кристаллиты, вероятно, представлены ГЦК и, в меньшей степени ОЦК фазой (Рисунки 3.5, 3.9 б). Аморфная фаза, лишённая дальнего кристаллического порядка, является метастабильным состоянием сплава, возникающим в результате высокоэнергетического МЛ. Подтверждением наличия аморфной фазы могут служить размытые кольца на электронограмме (Рисунок 3.9 б).

Нагрев до 300 °С не вызвал существенных структурных превращений в ламели (Рисунок 3.11). На стабильность кристаллических фаз указывает отсутствие новых рефлексов на дифракционных картинах и лишь незначительное увеличение параметров решёток ($a_{\text{ОЦК}} = (0,2838 \pm 0,0015)$ нм, $a_{\text{ГЦК}} = (0,3520 \pm 0,0012)$ нм) по сравнению с исходным состоянием. Этот вывод согласуется с результатами ДСК, согласно которым в данном температурном интервале термические эффекты отсутствуют.

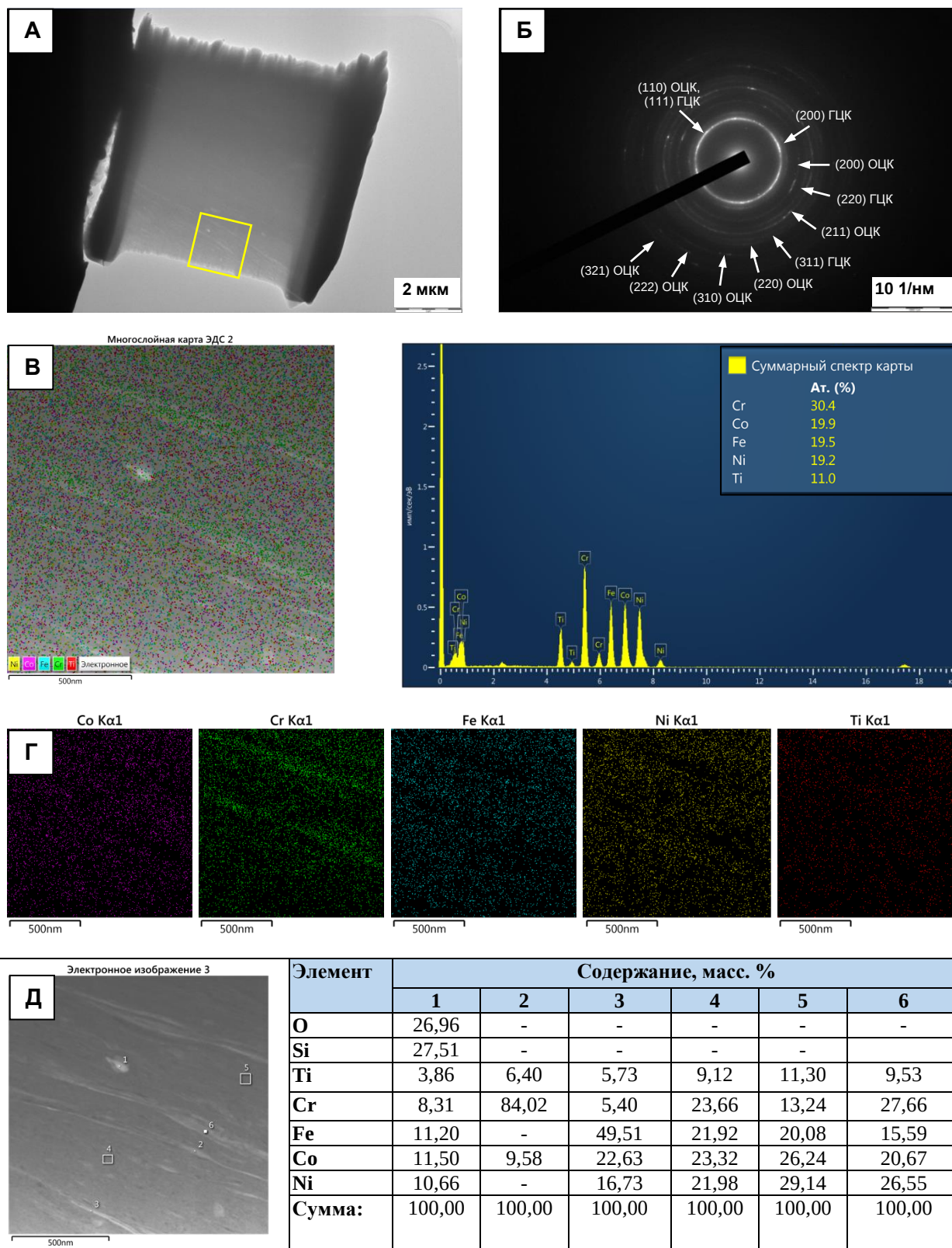


Рисунок 3.9 – Анализ механически легированного порошка состава $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$ до нагрева: общий вид ламели (а); электронограмма (б), суммарный ЭДС спектр (в) и карты распределения элементов (г) области, выделенной желтым прямоугольником; результаты SAED, полученные из пронумерованных областей и точек на ПЭМ-микрофотографии (д)

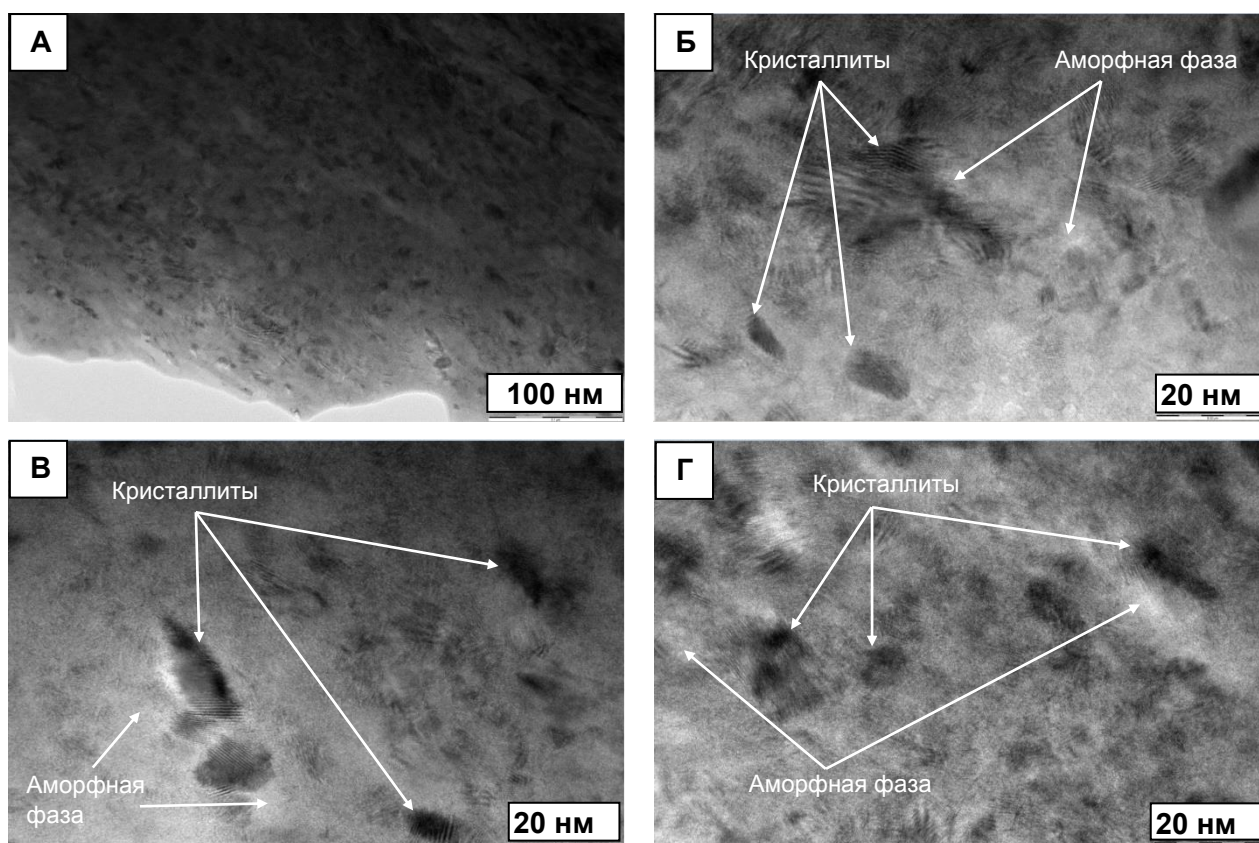


Рисунок 3.10 – Изображения микроструктуры, полученные методом ПЭМ для ламели из МЛ-порошка $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$: общий вид до нагрева (а); изображения высокого разрешения (ПЭМ-ВР) (б – г)

Однако было отмечено уменьшение доли аморфной фазы, о чём свидетельствуют увеличение чёткости дифракционных колец и рост площади структурированных областей на изображениях (Рисунок 3.11 в). Данное изменение можно объяснить релаксационными процессами: нагрев вызывает рост нанокристаллитов за счёт аморфной матрицы без образования новых фаз. Это проявляется в сужении колец на электронограммах и росте кристаллических зон на микрофотографиях.

Последующий нагрев до $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ активировал диффузионные процессы в МЛ-порошке $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$, что привело к заметному увеличению параметров кристаллических решёток ($a_{\text{ОЦК}} = (0,2846 \pm 0,0014)\text{ нм}$, $a_{\text{ГЦК}} = (0,3556 \pm 0,0017)\text{ нм}$) без образования новых фаз (Рисунок 3.6). Рост параметра решётки, вероятно, обусловлен растворением Ti и Cr – элементов с

наибольшими атомными радиусами в системе.

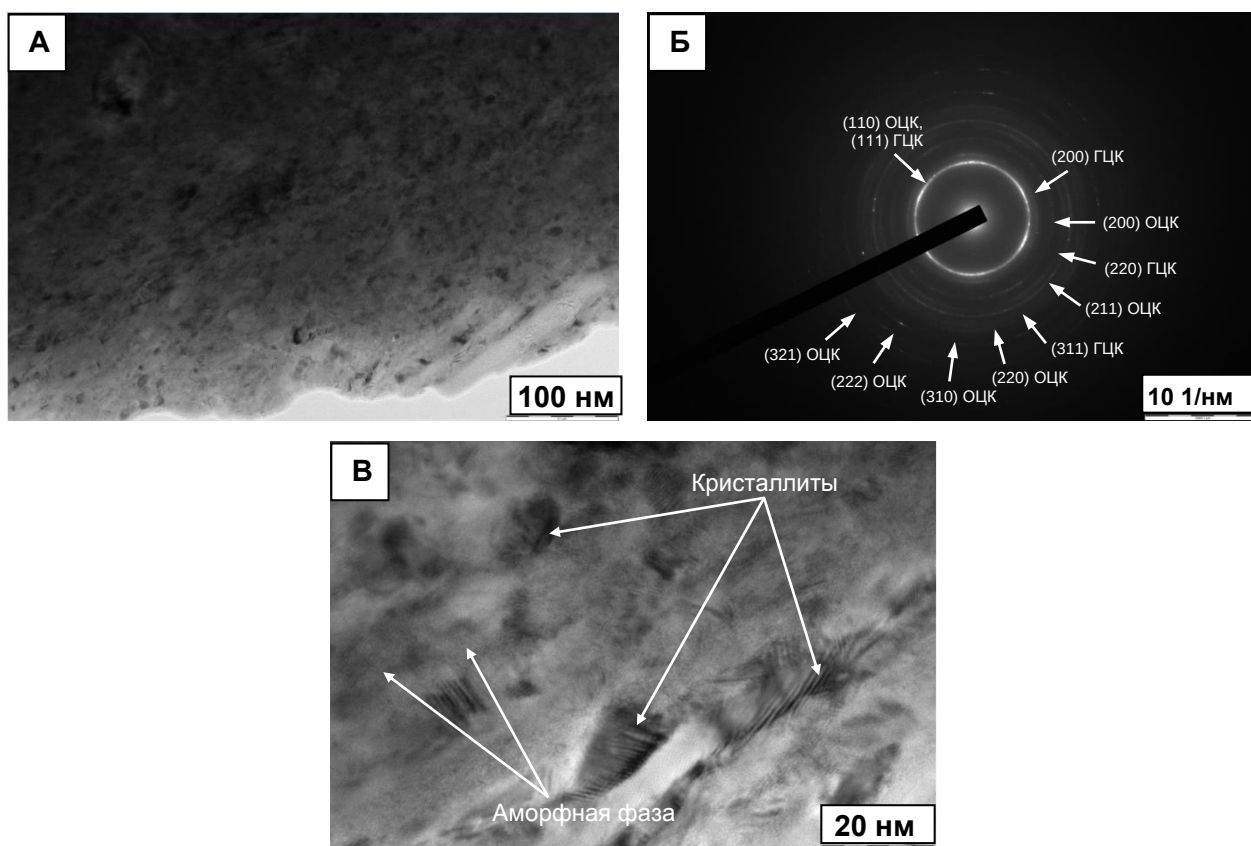


Рисунок 3.11 – Микроструктура ламели $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$ после нагрева до 300 °C (а); электронограмма, полученная из центральной области ламели (б); изображение, полученное методом ПЭМ-ВР (в)

Ослабление интенсивности рефлексов, соответствующих плоскостям (222) и (321) ОЦК-фазы, свидетельствует об уменьшении ее доли в результате растворения. Кристаллизация оставшейся аморфной фазы сопровождалась увеличением количества и плотности кристаллитов (Рисунок 3.12). Совокупность этих процессов – диффузионное перераспределение элементов и кристаллизация аморфной фазы – объясняет появление экзотермических пиков на кривых ДСК при 450 °C – 500 °C (Рисунок 3.6).

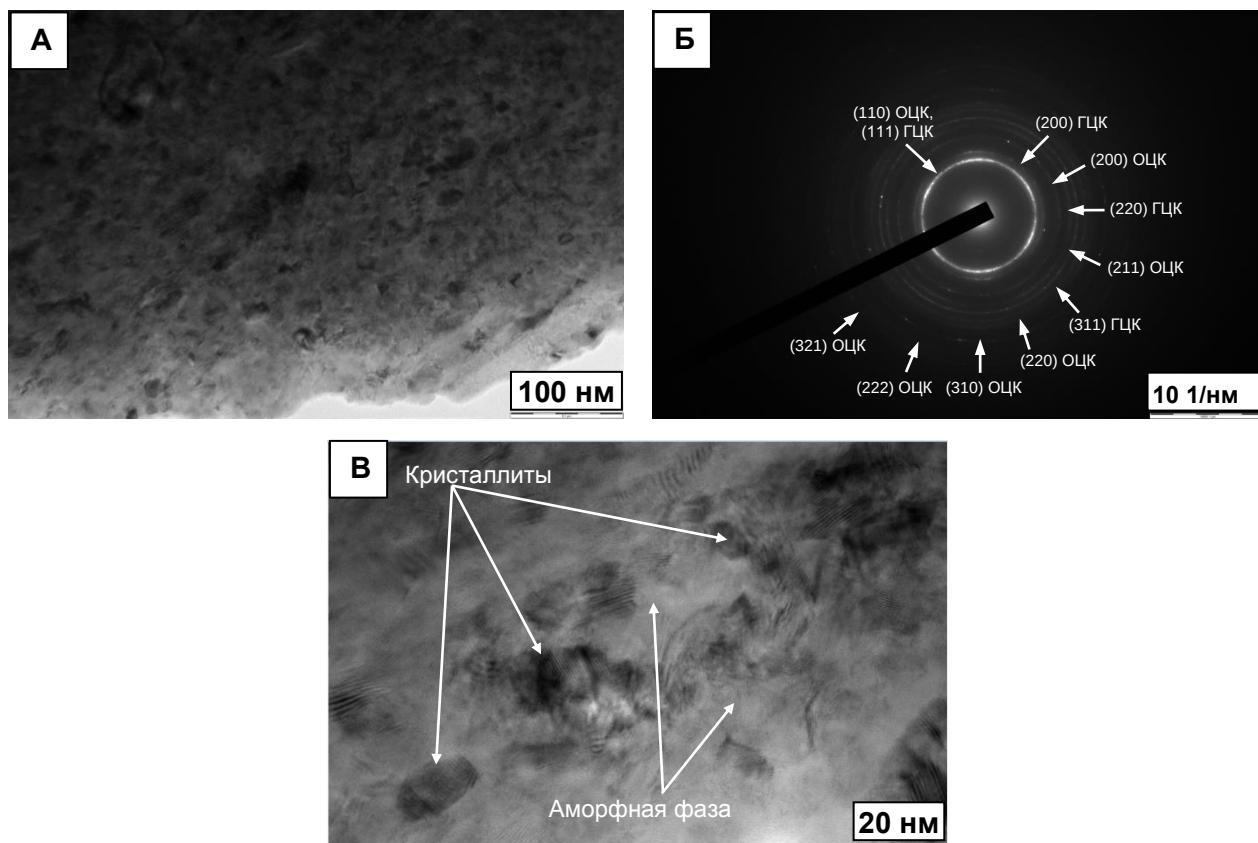


Рисунок 3.12 – Микроструктура ламели $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$ после нагрева до 500 °С (а); электронограмма, полученная из центральной области ламели (б); изображение, полученное методом ПЭМ-ВР (в)

Согласно фазовой диаграмме системы CoCrFeNi-Ti (Рисунок 3.7), нагрев сплава $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$ до 700 °С может приводить к выделению вторичных интерметаллидных фаз. Анализ ПЭМ *in situ* показал, что при этой температуре ламель имеет нанокристаллическую структуру (Рисунок 3.13). Анализ электронограммы, полученной из центральной области ламели, помимо дифракционных колец от ГЦК-фазы выявил слабоинтенсивные кольца, соответствующие σ -фазе и фазе $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$ (Рисунок 3.13 б). При этом дифракционные кольца от ОЦК-фазы отсутствуют. Наблюдаемое изменение фазового состава сопровождается дальнейшим увеличением параметра решетки ГЦК-фазы до значения $a = (0,3589 \pm 0,0017)$ нм по сравнению с предыдущими измерениями.

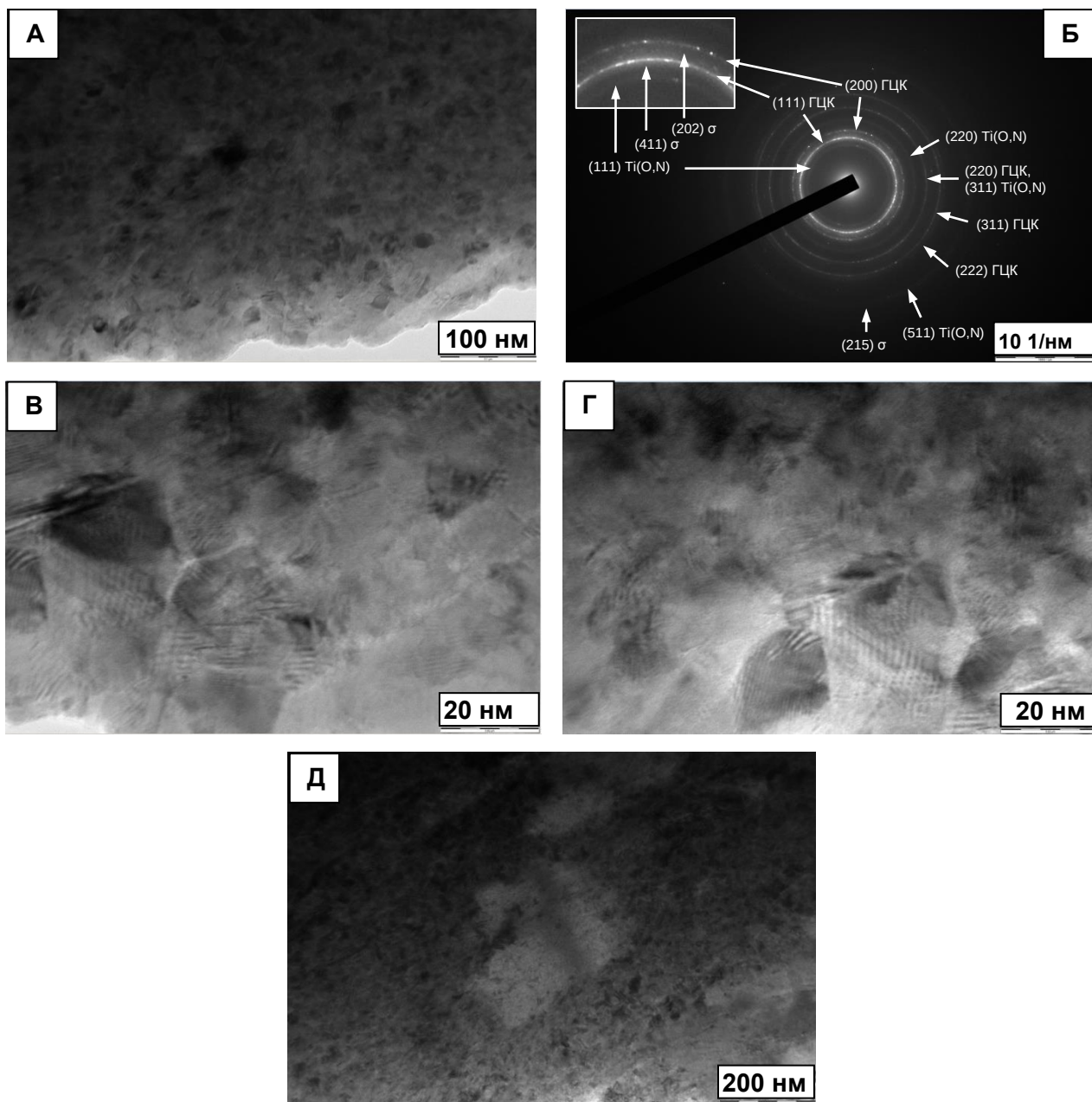


Рисунок 3.13 – Микроструктура ламели $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$ после нагрева до $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ (а), электронограмма, полученная из центральной области ламели (б), изображения, полученные методом ПЭМ-ВР (в, г) светлый участок неправильной формы (д)

Таким образом, результаты дифракционного анализа однозначно свидетельствуют о фазовых превращениях в сплаве при $700\text{ }^{\circ}\text{C}$. Полное исчезновение рефлексов ОЦК-фазы и появление рефлексов от σ -фазы и $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$ указывает на распад метастабильной ОЦК-структуры с выделением стабильных интерметаллидной и оксинитридной фаз. Увеличение параметра

решётки ГЦК-фазы косвенно подтверждает перераспределение элементов, в первую очередь, растворение части титана в ГЦК-матрице после распада ОЦК-фазы. Рост площади структурированных областей (Рисунок 3.13 в, г), свидетельствует об интенсификации фазовых превращений.

С повышением температуры до 800 °С качественного изменения фазового состава не произошло (Рисунок 3.14).

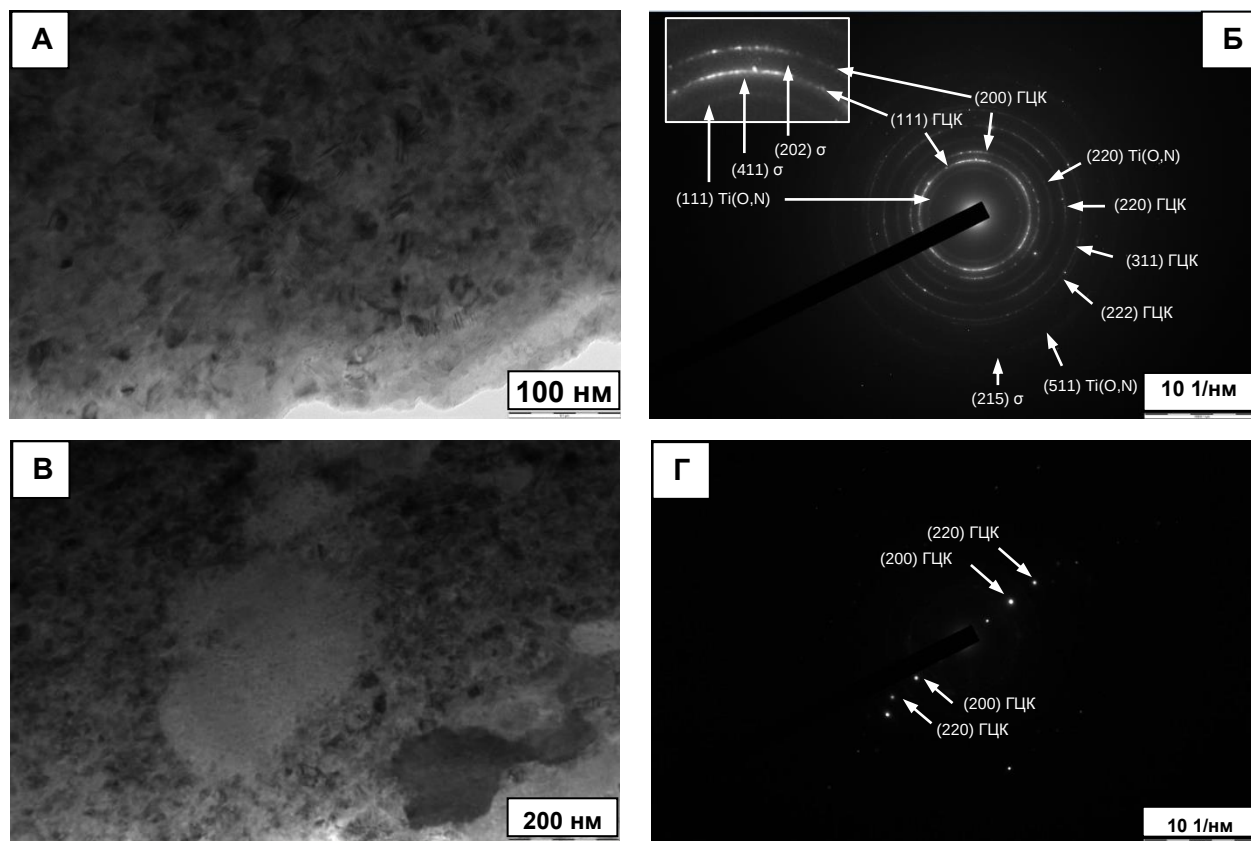


Рисунок 3.14 – Микроструктура ламели $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$ после нагрева до 800 °С (а), электронограмма, полученная из центральной области ламели (б), участок, содержащий светлые участки неправильной формы (в) с соответствующей электронограммой (г)

Согласно данным электронной дифракции, светлые участки неправильной формы, наблюдаемые уже при 500 °С (Рисунок 3.12 а) и растущие при последующем нагреве до 800 °С, были идентифицированы как ГЦК-фаза (Рисунок 3.14 г). Изменение их размера и морфологии при повышении

температуры может служить подтверждением фазообразования.

При нагреве до 900 °С (Рисунок 3.15) и 1000 °С (Рисунок 3.16) качественного изменения фазового состава не происходило, но в ламели интенсивно протекали процессы рекристаллизации, что привело к росту зерен основных фаз до 50 нм.

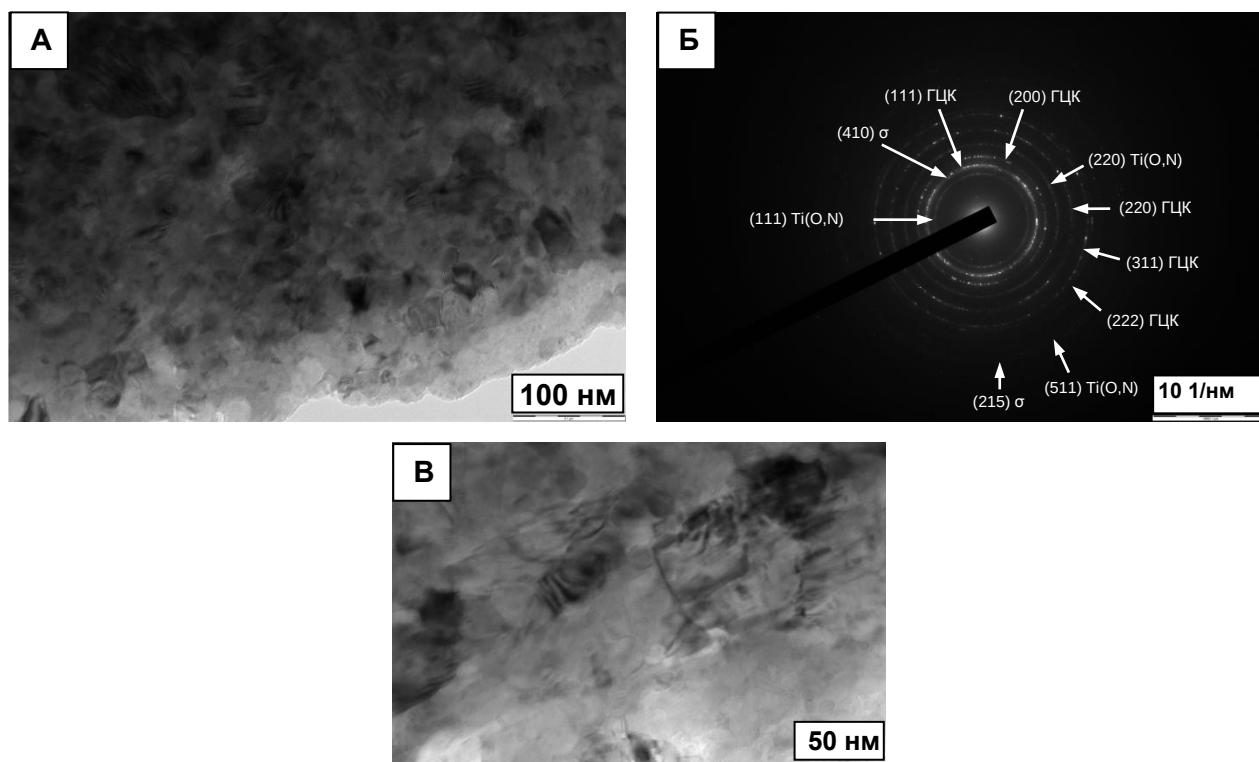


Рисунок 3.15 – Микроструктура ламели $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$ после нагрева до 900 °С (а); электронограмма, полученная из центральной области ламели (б); изображение, полученное методом ПЭМ-ВР (в)

Как видно из Рисунка 3.17, сопоставляющего микроструктуру и электронограммы ламели $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$ до нагрева, при 1000 °С и после охлаждения, все основные фазовые и структурные изменения (растворение метастабильной ОЦК-фазы, сформировавшейся при МЛ, рост ГЦК-матрицы, образование интерметаллической σ -фазы и оксинитридов) происходят в процессе высокотемпературного нагрева, что согласуется с результатами ДСК-анализа (см. раздел 3.3). Охлаждение образца не

приводит к существенным структурным изменениям.

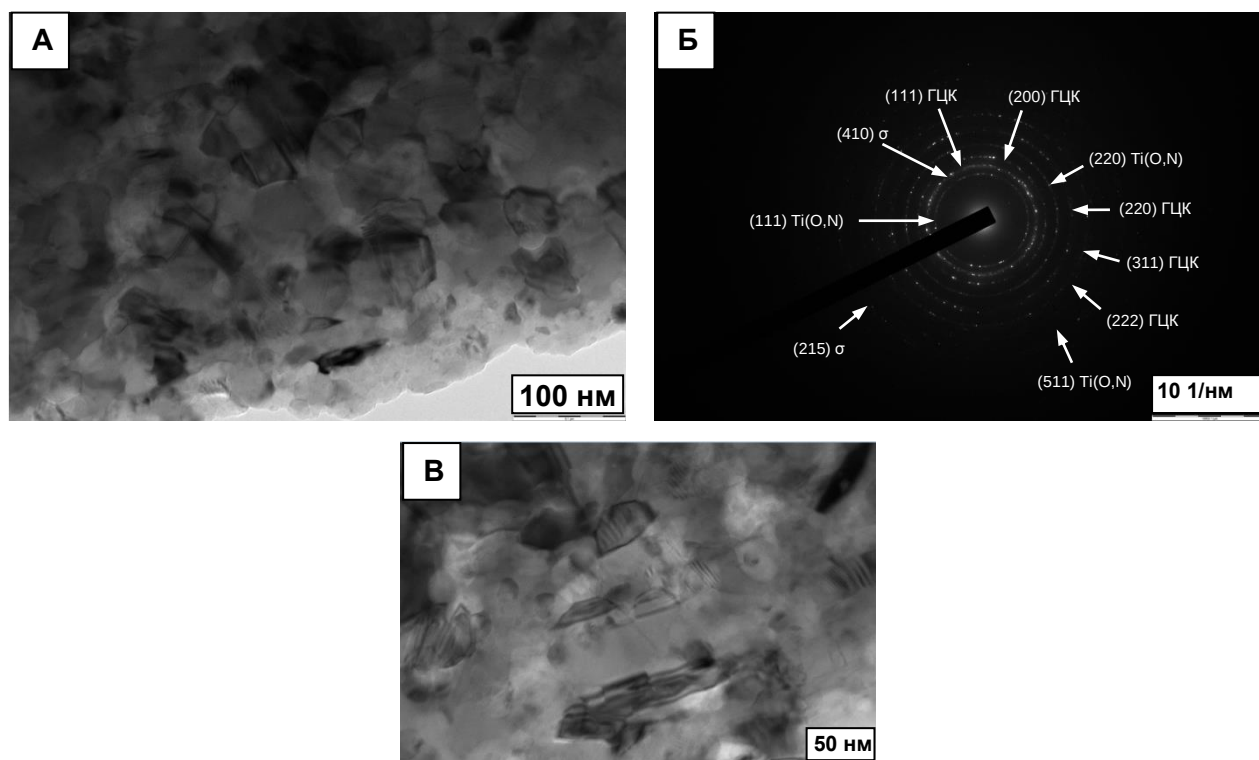


Рисунок 3.16 – Микроструктура ламели $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$ после нагрева до $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ (а); электронограмма, полученная из центральной области ламели (б); изображение, полученное методом ПЭМ-ВР (в)

Таким образом, при температуре $900^{\circ}\text{C} - 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ распад метастабильных фаз в основном завершается. Равновесная структура сплава $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$ представляет собой ГЦК-матрицу, содержащую вторичные фазы: тетрагональную σ -фазу и оксинитрид титана $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$, образование которого связано с загрязнением исходных порошков кислородом и азотом. Поскольку вторичные фазы способны оказывать как упрочняющее, так и охрупчивающее действие, ключевое значение приобретает установление взаимосвязи между химическим составом сплава, формирующимся фазовым составом, микроструктурой и механическими свойствами.

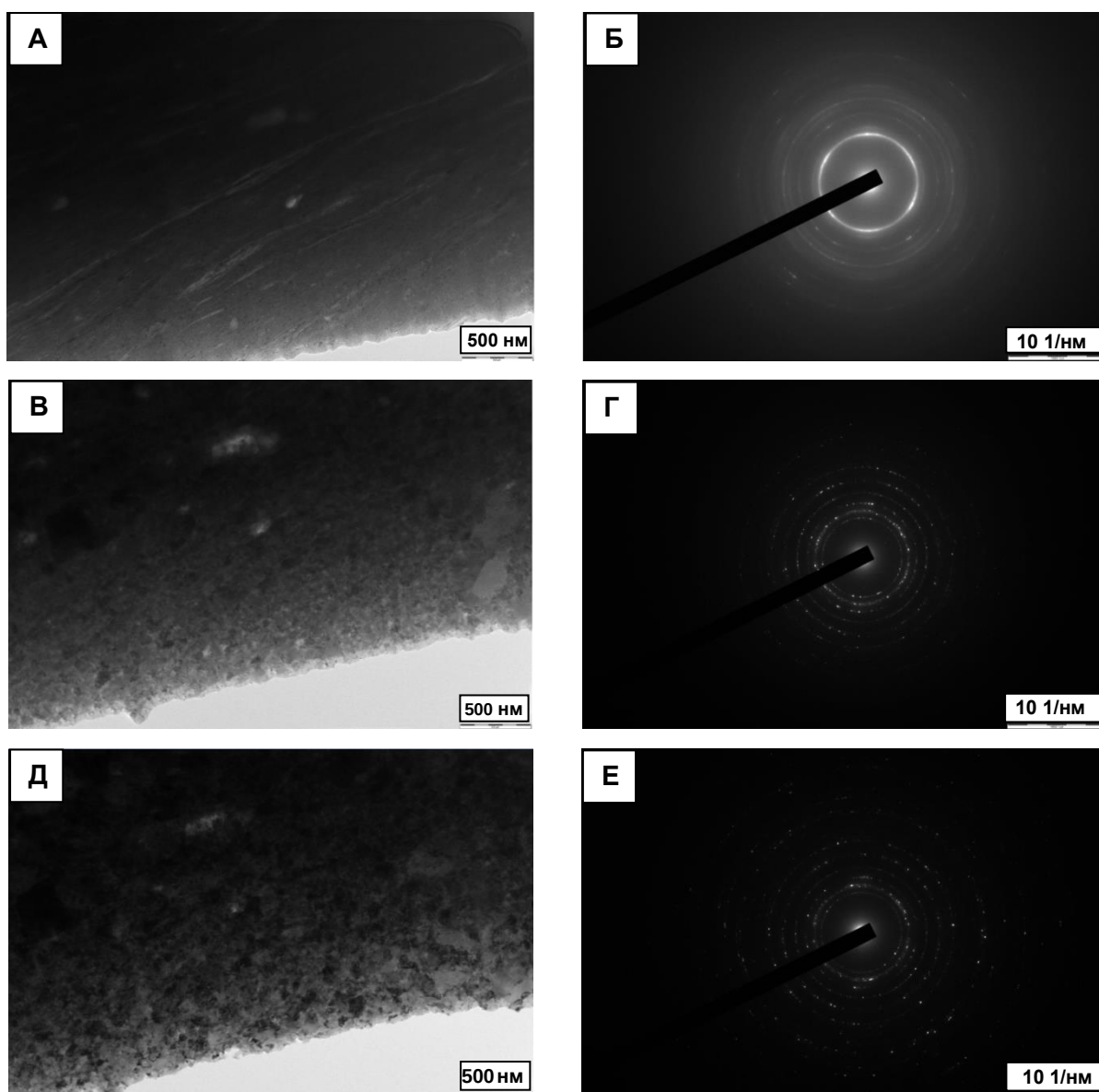


Рисунок 3.17 – Микроструктура ламели $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$ с соответствующей электронограммой до нагрева (а, б); после нагрева до 1000 °С (в, г); после охлаждения (д, е)

Полученные результаты, иллюстрирующие реальную кинетику фазообразования, служат основой для оптимизации технологии получения компактных материалов. В частности, они подтверждают целесообразность выбора температуры ~ 950 °С для стадии ГП, поскольку данный режим обеспечивает завершение основных фазовых превращений без риска чрезмерного роста зерна или иных нежелательных процессов (см. раздел 3.3). Окончательное подтверждение оптимальности выбранных режимов МЛ и ГП

было получено после изготовления компактных образцов и комплексной оценки их фазового состава, плотности, микроструктуры и механических свойств.

3.5 Исследование влияния содержания титана и способа его введения (Ti/TiH₂) на микроструктуру, фазовый состав и механические свойства компактированных ВЭС системы Co-Cr-Fe-Ni-Ti

В задачи данной части работы входило исследование влияния содержания титана (4, 8, 12 ат.%) и способа его введения (металлический Ti или гидрид TiH₂) на микроструктуру, фазовый состав и механические свойства ВЭС системы Co-Cr-Fe-Ni-Ti.

Для изготовления компактных образцов сплавов были использованы порошковые смеси состава (CoCrFeNi)_{100-x}Ti_x (x = 4, 8, 12 ат.%), синтезированные путем МЛ в атмосфере аргона в течение 30 мин при соотношении масс шаров и порошка 15:1 и скорости вращения водила мельницы 694 об./мин. Было синтезировано две серии МЛ-порошков: для изготовления первой серии Ti добавляли в шихту в виде металлического порошка, для второй серии образцов титан вводили в виде TiH₂. Компактные образцы сплавов получали из механически легированных порошков методом ГП при температуре 950 °С в течение 3 мин под давлением 35 МПа в вакууме.

Микроструктуры компактов на основе порошка металлического Ti, представлены крупными и мелкими зернами, имеющими неправильную, преимущественно продолговатую форму. Данная форма зерен наследует морфологию порошковых гранул, сформированных в ходе МЛ под воздействием размольных шаров (Рисунок 3.18).

Пространство между крупными зернами размером 20 – 40 мкм, плотно заполнено более мелкими зернами, пористость отсутствует. Зерна окружены выраженными границами темного цвета, наиболее яркими и четкими у компактов (CoCrFeNi)₈₈Ti₁₂. Во всех образцах имеется небольшое количество

темных округлых включений, а в образцах $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4$ и $(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8$, также выявлены сферические включения с темными границами, диаметром около 1 – 2 мкм (Рисунок 3.18 а, б).

Микроструктуры компактов, изготовленных с использованием порошка TiH_2 (обозначены соответствующим верхним индексом), имеют заметные отличия: границы зерен, тонкие и прерывистые в компактах $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{(\text{TiH}_2)}$, еще более деградируют в компактах $(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8^{(\text{TiH}_2)}$ и $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}^{(\text{TiH}_2)}$, что приводит к частичному слиянию зерен. Зерна компактов содержат множество сферических или слегка вытянутых включений с темными границами («пузырьков»), длиной до 4 мкм. Кроме того, микроструктура компакта $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{(\text{TiH}_2)}$ вблизи границ зерен содержит скопления крупитчатых включений темного цвета (Рисунок 3.18 г).

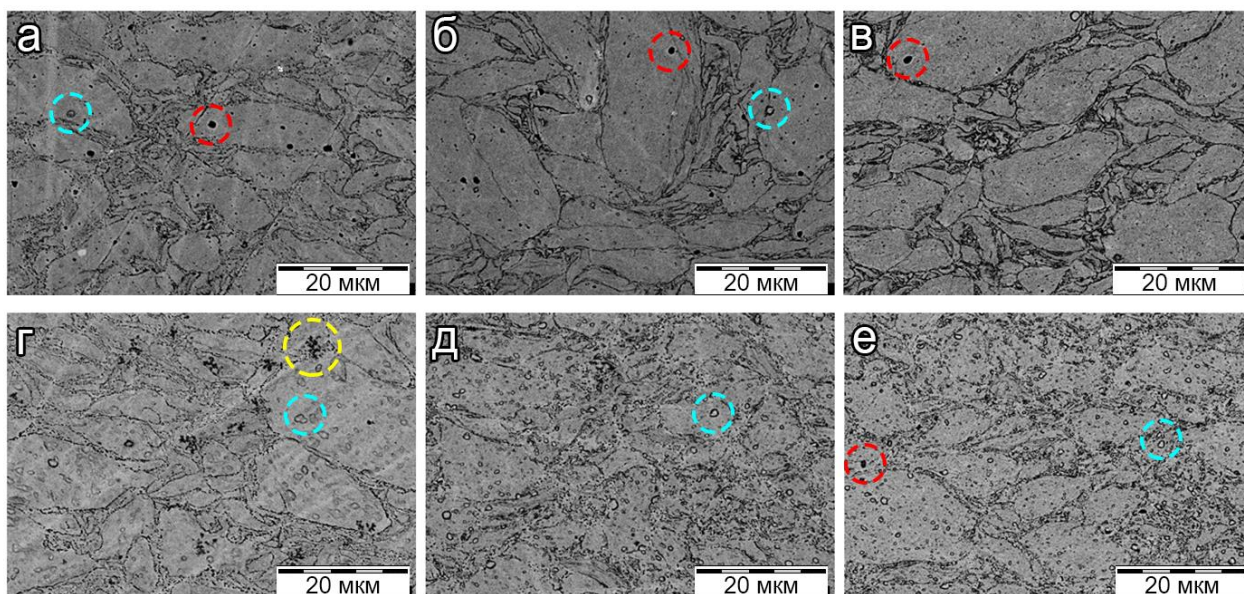


Рисунок 3.18 – СЭМ-изображения микроструктур компактов $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4$ (а), $(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8$ (б), $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$ (в), $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{(\text{TiH}_2)}$ (г), $(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8^{(\text{TiH}_2)}$ (д), $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}^{(\text{TiH}_2)}$ (е).

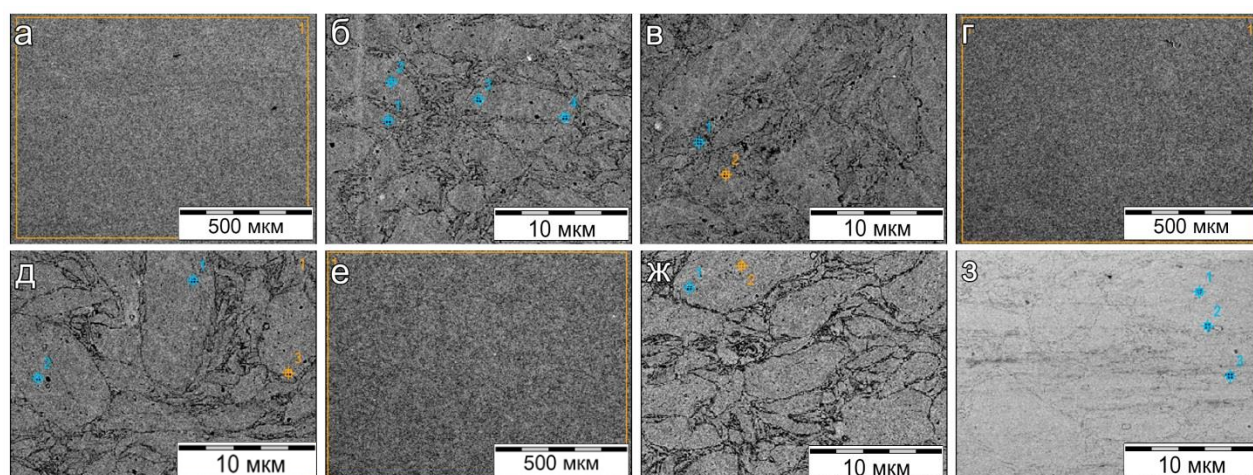
Темные округлые включения, сферические включения («пузырьки») с темными границами и крупитчатые включения обведены красным, бирюзовым и желтым пунктиром, соответственно

Результаты МРСА, полученные с поверхности шлифа компактов, изготовленных на основе порошка металлического Ti, показали, что образцы, помимо пяти основных компонентов, содержат углерод (14,9 – 16,6 ат.%) и кислород (3,6 – 4,4 ат.%) (Рисунок 3.19 а, г, е). МРСА точек внутри зерен выявил более низкое содержание кислорода (0,9 – 2,0 ат.%) по сравнению с анализом с поверхности шлифа и содержание титана ниже, чем в зашихтовке (3,0 ат.% для $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4$ и 8,8 ат.% для $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$) (Рисунок 3.19, б 2; ж 2). Темные округлые включения и границы зерен были обогащены кислородом (17,9 – 46,6 ат.%), титаном (до 22,4 ат.%) и/или хромом, (до 32,5 ат.%) (Рисунок 3.19 б 3, 4; в 1, 2; д 1–3; ж 1; з 1, 2), с низким содержанием остальных элементов. Одна из проб имела высокое содержание углерода (42,1 ат.%) и титана (53,1 ат.%) (Рисунок 3.19 з 3). В целом, содержание углерода в исследованных точках варьировало от 9,0 до 42,1 ат.%.

Результаты МРСА, полученные с поверхности шлифа компактов, изготовленных с использованием порошка TiH_2 , показали, что образцы содержат углерод (13,6 – 14,8 ат.%) и кислород (3,3 – 4,1 ат.%) в меньшем количестве по сравнению с компактами, изготовленными с использованием порошка металлического Ti (Рисунок 3.20 а, д, ж).

МРСА точек внутри крупитчатых включений показал высокое содержание углерода (33,4 – 40,0 ат.%) и хрома (29,4 – 42,4 ат.%) и пониженное содержание железа (7,9 – 10,9 ат.%), кобальта (5,6 – 9,4 ат.%) и никеля (4,8 – 9,0 ат.%). Кислород в этих пробах либо отсутствовал, либо содержался в очень малых количествах (0,5 ат.%) (Рисунок 3.20 б 3; в 1–3; г 1, 2). Таким образом, крупитчатые выделения, предположительно, содержат карбиды хрома.

МРСА с точек внутри зерен показал повышенное содержание углерода (25,1 – 38,4 ат.%) и небольшое количество кислорода (1,0 – 1,2 ат.%) (Рисунок 3.20 б 1; е 3; з 2). Границы зерен были обогащены углеродом (16,9 – 23,8 ат.%) и кислородом (6,1 – 15,6 ат.%) и могли содержать азот (5,4 – 8,6 ат.%) (Рисунок 3.20 г 4–6, е 5, 6; з 3).



Область сканирования	Содержание элементов, масс.%/ ат.%						
	С	О	Ti	Cr	Fe	Co	Ni
а: 4 % Ti	4,3/16,6	1,5/4,4	3,5/3,4	21,0/18,9	22,6/19,0	23,6/18,8	23,3/18,6
б: 4 % Ti 1	3,4/12,0	6,7/17,9	10,8/9,6	20,6/17,0	20,0/15,4	18,6/13,5	20,0/14,6
б: 4 % Ti 2	4,6/18,0	0,7/2,0	3,1/3,0	20,7/18,9	24,6/20,9	23,2/18,7	23,2/18,7
б: 4 % Ti 3	3,2/9,6	14,8/33,3	23,5/17,7	43,7/30,2	5,2/3,4	4,9/3,0	4,6/2,8
б: 4 % Ti 4	3,0/9,1	13,4/31,0	29,1/22,4	36,7/26,1	6,3/4,2	5,4/3,4	6,1/3,8
в: 4 % Ti 1	5,6/18,0	8,5/20,3	17,1/13,7	32,5/24,0	12,4/8,5	12,8/8,3	11,0/7,2
в: 4 % Ti 2	4,9/15,1	12,0/27,8	10,2/7,9	30,6/21,9	14,5/9,7	14,1/8,9	13,7/8,7
г: 8 % Ti	4,0/15,6	1,2/3,6	6,9/6,8	20,3/18,5	21,6/18,3	22,4/18,0	23,7/19,1
д: 8 % Ti 1	3,2/9,0	21,3/44,2	8,6/6,0	37,1/23,7	10,8/6,4	10,2/5,7	8,7/4,9
д: 8 % Ti 2	3,8/11,4	15,7/34,8	12,1/8,9	42,6/29,0	9,8/6,2	8,4/5,1	7,7/4,6
д: 8 % Ti 3	3,8/11,9	12,3/29,0	13,9/10,9	30,8/22,4	13,5/9,1	12,9/8,3	12,8/8,3
е: 12 % Ti	3,8/14,9	1,3/4,0	10,4/10,2	19,7/18,0	21,0/17,8	21,9/17,6	21,8/17,6
ж: 12 % Ti 1	3,4/9,8	17,2/37,2	17,4/12,6	48,8/32,5	4,6/2,8	4,5/2,6	4,1/2,4
ж: 12 % Ti 2	5,1/19,6	0,3/0,9	9,1/8,8	18,9/16,9	23,0/19,1	22,0/17,4	21,7/17,6
з: 12 % Ti 1	3,6/9,7	20,9/42,8	13,5/9,2	51,4/32,3	4,8/2,8	3,6/2,0	2,2/1,2
з: 12 % Ti 2	3,5/9,0	23,9/46,6	22,0/14,3	45,8/27,5	1,5/0,8	1,7/0,9	1,6/0,8
з: 12 % Ti 3	15,2/42,1	-	76,7/53,1	2,2/1,4	2,3/1,4	1,9/1,1	1,6/0,9

Рисунок 3.19 – МРСА компактов $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4$ – с поверхности шлифа (а); $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4$ – с выбранных точек (б, в); $(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8$ – с поверхности шлифа (г); $(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8$ – с выбранных точек (д); $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$ – с поверхности шлифа (е); $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$ – с выбранных точек (ж, з)

МРСА темных колец – границ сферических включений («пузырьков») показывает, что они обогащены углеродом (17,6 – 22,4 ат.%) и азотом (8,1 – 9,9%) (Рисунок 3.20 е 2, 4). Внутренняя область «пузырьков» содержит повышенное количество углерода (27,2 – 27,3 ат.%), низкое количество кислорода (0,1 – 0,8 ат.%) и пониженное, по сравнению с заданным, содержание титана и остальных металлических элементов (Рисунок 3.20 е 1;

з 1).

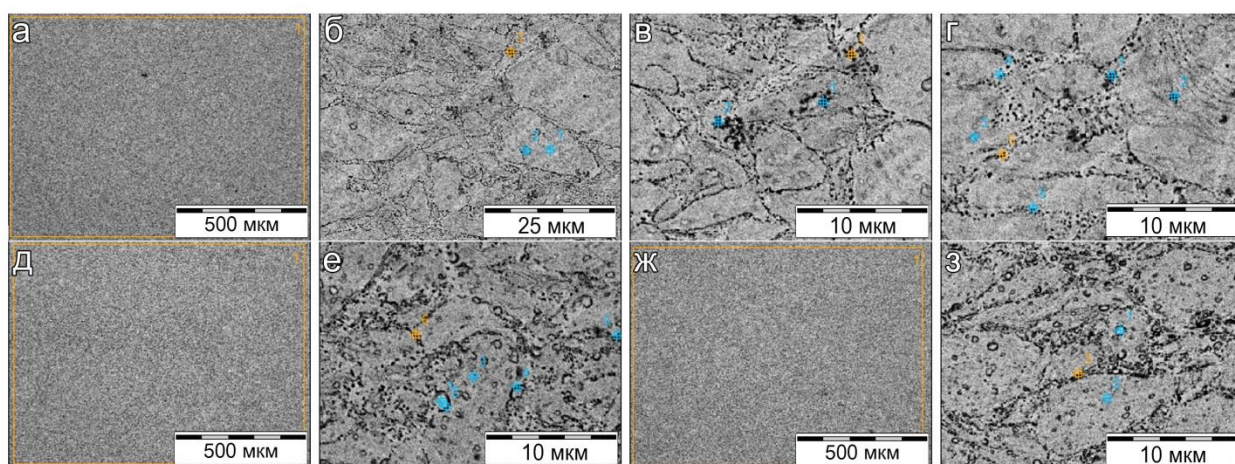
Анализ распределения элементов в различных областях структуры сплава $(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8^{(\text{TiN}_2)}$ показал, что границы зерен содержат повышенное, по сравнению с заданным, количество титана и несколько сниженное содержание остальных металлических элементов. Границы «пузырьков» практически не содержат кислорода, но при этом содержание титана в них превышает 12% (Рисунок 3.21).

Таким образом, на границах зёрен и в тёмных округлых включениях, предположительно, присутствуют оксиды и/или нитриды титана и хрома. Пониженная концентрация титана в объёме зёрен и его повышенное содержание вместе с кислородом, азотом и углеродом на границах зёрен, в оболочках «пузырьков» и в тёмных округлых включениях указывают на перераспределение титана в этих областях. Это, вероятно, вызвано встречной диффузией титана и примесей к границам и дефектам микроструктуры. Связывание титана в термодинамически стабильные соединения создаёт градиент для диффузионного потока. Предположение о формировании фазы $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$ хорошо согласуется с результатами наблюдений методом ПЭМ *in situ*, описанными в разделе 3.4.

Дисперсные фазы (оксиды, нитриды, карбиды) потенциально могут вносить вклад в дисперсионное упрочнение сплавов. Однако их чрезмерное количество, особенно в виде выделений на границах зерен и сферических включений, может являться причиной охрупчивания материала.

Результаты РСА компактов ВЭС Co-Cr-Fe-Ni-Ti показали наличие трех кристаллических фаз (Таблица 3.6, Рисунок 3.22): (1) ГЦК-фаза с параметром решетки $a = 0,3572 - 0,3591$ нм; (2) тетрагональная σ -фаза с параметрами $a = 0,8800 - 0,8915$ нм, $c = 0,4465 - 0,4556$ нм; (3) кубическая оксинитридная фаза $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$ с параметром решетки $a = 0,4223 - 0,4247$ нм.

Данные РСА согласуются с результатами ПЭМ *in situ*, где также была идентифицирована фаза $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$, параметр которой менялся при нагреве и охлаждении образца в диапазоне $a = 0,4299 - 0,4216$ нм (Рисунки 3.13–3.16).



Область сканирования	Содержание элементов, масс.% / ат.%							
	C	O	N	Ti	Cr	Fe	Co	Ni
а: 4 % Ti	3,6/14,3	1,4/4,1	-	4,0/4,0	21,2/19,6	23,4/20,1	23,0/18,8	23,4/19,1
б: 4 % Ti_1	11,9/38,4	0,5/1,1	-	2,3/1,8	19,6/14,6	21,5/14,9	22,1/14,5	22,2/14,6
б: 4 % Ti_2	8,1/29,0	0,04/0,1	-	4,9/4,4	20,3/16,8	21,8/16,8	22,7/16,6	22,2/16,3
б: 4 % Ti_3	11,2/36,1	0,2/0,5	-	6,2/5,0	39,4/29,4	15,1/10,5	14,2/9,4	13,7/9,0
в: 4 % Ti_1	11,8/37,3		-	4,8/3,8	55,5/40,5	11,7/8,0	8,7/5,6	7,4/4,8
в: 4 % Ti_2	12,7/39,3	-	-	3,3/2,6	53,2/38,1	12,4/8,3	9,8/6,2	8,6/5,5
в: 4 % Ti_3	13,0/40,0	-	-	3,6/2,8	52,2/37,2	12,0/7,9	9,9/6,2	9,3/5,8
г: 4 % Ti_1	10,1/33,4	-	-	3,0/2,5	55,4/42,4	12,2/8,7	9,7/6,6	9,5/6,5
г: 4 % Ti_2	10,5/34,5	0,2/0,5	-	4,0/3,3	43,5/33,0	15,4/10,9	13,6/9,1	12,7/8,5
г: 4 % Ti_3	6,7/23,9	0,2/0,6	2,0/6,2	4,3/3,9	19,0/15,5	21,8/16,6	23,0/16,6	23,0/16,7
г: 4 % Ti_4	6,4/22,9	2,5/6,8	-	6,0/5,4	19,4/16,1	22,2/17,1	21,9/16,0	21,6/15,8
г: 4 % Ti_5	5,6/19,8	3,9/10,5	-	7,2/6,4	19,2/15,8	21,5/16,4	21,4/15,5	21,3/15,5
г: 4 % Ti_6	6,0/20,2	6,2/15,6		9,9/8,4	18,0/13,9	20,4/14,8	19,1/13,1	20,4/14,0
д: 8 % Ti	3,7/14,8	1,1/3,3	-	7,3/7,3	20,3/18,7	22,1/18,9	22,7/18,4	22,8/18,6
е: 8 % Ti_1	7,5/27,3	0,1/0,2	-	3,6/3,3	20,2/17,0	23,0/18,1	23,2/17,3	22,5/16,8
е: 8 % Ti_2	6,6/22,4	1,0/2,7	3,0/8,6	13,9/11,8	17,9/14,0	19,2/14,0	19,9/13,7	18,5/12,8
е: 8 % Ti_3	6,8/25,1	0,4/1,0	-	5,2/4,8	20,4/17,4	22,3/17,8	22,9/17,2	22,1/16,7
е: 8 % Ti_4	5,1/17,6	1,7/4,4	3,4/9,9	18,0/15,5	17,8/14,1	17,9/13,2	18,6/13,0	17,5/12,3
е: 8 % Ti_5	4,8/16,9	2,3/6,1	2,7/8,1	11,9/10,4	19,0/15,4	19,8/14,9	19,8/14,1	19,6/14,0
е: 8 % Ti_6	5,0/16,9	4,6/11,8	1,8/5,4	14,1/12,0	18,0/14,2	18,7/13,6	19,0/13,2	18,7/13,0
ж: 12 % Ti	3,4/13,6	1,1/3,3	-	11,3/11,3	19,6/18,1	20,6/17,7	23,2/18,9	20,9/17,1
з: 12 % Ti_1	7,5/27,2	0,3/0,8	-	9,1/8,2	19,0/15,9	20,8/16,1	22,1/16,2	21,2/15,6
з: 12 % Ti_2	8,9/30,9	0,4/1,2	-	8,8/7,6	18,1/14,5	19,2/14,3	20,4/14,4	24,1/17,1
з: 12 % Ti_3	7,6/23,8	4,6/11,0	2,0/5,4	8,1/14,3	16,2/11,8	16,8/11,4	17,1/11,0	17,6/11,3

Рисунок 3.20 – МРСА компактов $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{(\text{TiH}_2)}$ – с поверхности шлифа (а); $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{(\text{TiH}_2)}$ – с выбранных точек (б–г); $(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8^{(\text{TiH}_2)}$ – с поверхности шлифа (д); $(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8^{(\text{TiH}_2)}$ – с выбранных точек (е); $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}^{(\text{TiH}_2)}$ – с поверхности шлифа (ж); $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}^{(\text{TiH}_2)}$ – с выбранных точек (з)

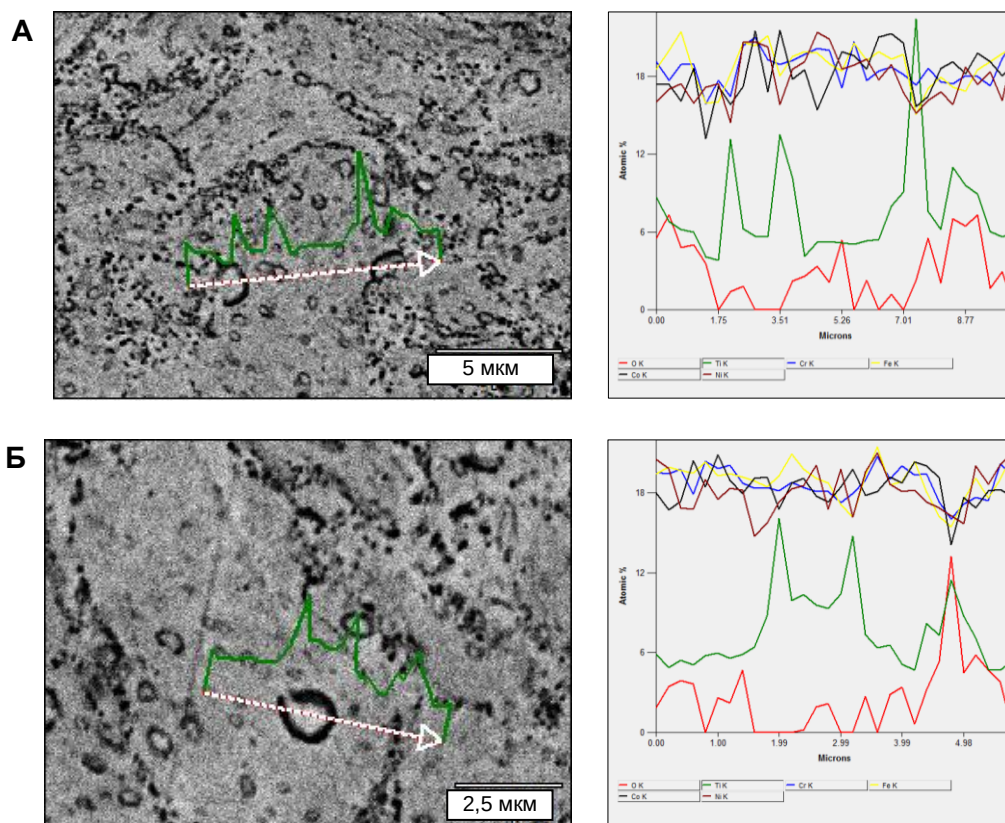


Рисунок 3.21 – Распределение элементов в различных областях структуры сплава $(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8^{(\text{TiH}_2)}$. Cr – синий, Ti – зеленый, Fe – желтый, Co – черный, Ni – коричневый, O – красный. (а) $\times 6000$; (б) $\times 10000$

Компакты, изготовленные на основе порошка металлического титана, состоят в основном из ГЦК-фазы. В образце $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4$ доля этой фазы составила 98,6 масс.%, оставшиеся 1,4 масс.% были представлены фазой Ti (O,N). С ростом содержания Ti её доля уменьшается до 94,1 масс.% в $(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8$ и 74,1 масс.% в $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$. Это происходит за счет образования σ -фазы, доля которой в этих образцах составляет 2,4 масс.% и 23,8 масс.%, соответственно. Фаза Ti(O,N) присутствует во всех составах, достигая максимального содержания 3,5 масс.% в сплаве $(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8$ (Таблица 3.6).

Таблица 3.6 – Параметры кристаллической структуры и результаты полуколичественного анализа компактов ВЭС системы Co-Cr-Fe-Ni-Ti

Образец	Фаза	Структурный тип	Массовая доля, %	Параметр решетки, нм
(CoCrFeNi) ₉₆ Ti ₄	ГЦК	cF4/1	98,6	0,3574
	Ti (O,N)	cF8/2	1,4	0,4237
(CoCrFeNi) ₉₂ Ti ₈	ГЦК	cF4/1	94,1	0,3584
	σ	tP30/2	2,4	$a = 0,8915$ $c = 0,4465$
	Ti (O,N)	cF8/2	3,5	0,4245
(CoCrFeNi) ₈₈ Ti ₁₂	ГЦК	cF4/1	74,1	0,3590
	σ	tP30/2	23,8	$a = 0,8800$ $c = 0,4556$
	Ti (O,N)	cF8/2	2,2	0,4223
(CoCrFeNi) ₉₆ Ti ₄ ^(TiH2)	ГЦК	cF4/1	99,6	0,3572
	Ti (O,N)	cF8/2	0,4	0,4243
(CoCrFeNi) ₉₂ Ti ₈ ^(TiH2)	ГЦК	cF4/1	96,8	0,3581
	Ti (O,N)	cF8/2	3,2	0,4247
(CoCrFeNi) ₈₈ Ti ₁₂ ^(TiH2)	ГЦК	cF4/1	94,3	0,3591
	σ	tP30/2	1,0	$a = 0,8820$ $c = 0,4486$
	Ti (O,N)	cF8/2	4,8	0,4239

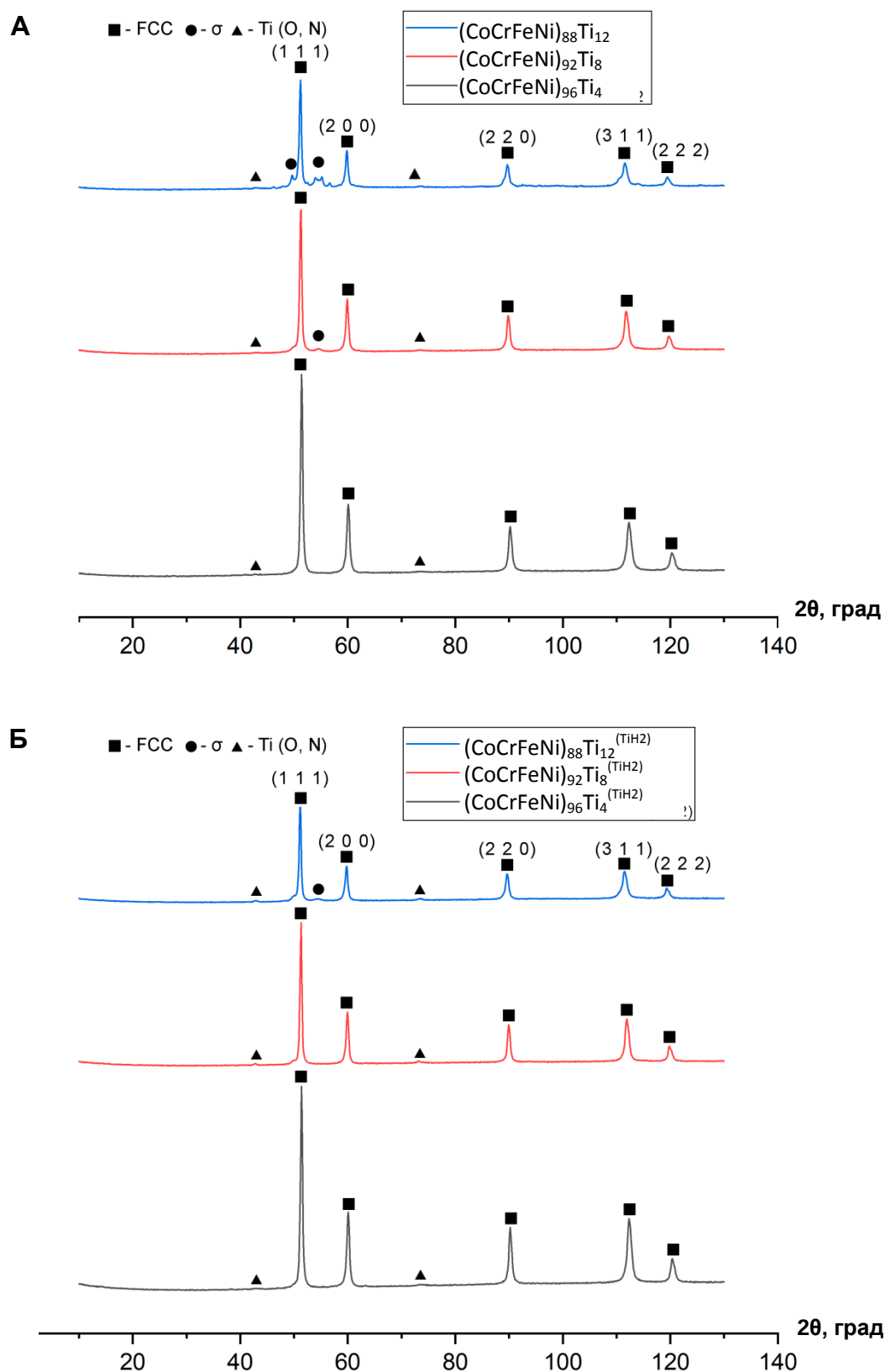


Рисунок 3.22 – Рентгенограммы компактов $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4$, $(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8$ и $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$, полученных методом ГП. Исходная порошковая смесь содержала Ti в виде металлического порошка (а) или в виде TiH_2 (б)

Образцы, изготовленные с применением TiH_2 , также состояли преимущественно из ГЦК-фазы. В компактах $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{(\text{TiH}_2)}$ доля этой фазы составило 99,6 масс.%, а остаток был представлен оксинитридной фазой $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$. В образце $(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8^{(\text{TiH}_2)}$ содержание фазы $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$ возросло до 3,2 масс.%. В образце $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}^{(\text{TiH}_2)}$ оно увеличилось до 4,8 масс.% и дополнительно образовалась σ -фаза. Однако доля σ -фазы составила лишь около 1 масс.%, что во много раз ниже, чем в компактах состава $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$, изготовленных с применением металлического титана, где содержание σ -фазы достигает 23,8 масс.% (Таблица 3.6). Причиной такого различия может являться снижение эффективной концентрации титана в ГЦК-матрице сплава $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}^{(\text{TiH}_2)}$ из-за активного образования фазы $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$. Связывание значительной части титана в эту термодинамически стабильную оксинитридную фазу, а также образование других оксидов и карбидов приводят к тому, что состав матрицы выходит за пределы области, которая, согласно фазовой диаграмме (Рисунок 3.7), является благоприятной для выделения σ -фазы. Параметры решетки σ -фазы, образовавшейся в сплавах $(\text{CoCrFeNi})_{100-x}\text{Ti}_x$ после ГП, соотносятся с параметрами, приведенными в [222], где они составляют $a = 0,8799$ и $c = 0,4544$ нм в σ -фазе на основе Fe-Cr.

Предложенное объяснение подтверждается результатами ДСК-анализа, демонстрирующими различия в термодинамическом поведении сплавов $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$ и $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}^{(\text{TiH}_2)}$ (Рисунок 3.6). Кроме того, результаты МРСА показывают снижение содержания титана в твёрдом растворе: с 8,8 ат.% внутри зёрен в сплаве $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$ (Рисунок 3.19 ж 2) до 7,6 ат.% внутри зёрен и 8,2 ат.% внутри сферических включений в сплаве $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}^{(\text{TiH}_2)}$ (Рисунок 3.20 з 1, 2).

Таким образом, в сплавах, изготовленных с применением TiH_2 , связывание избыточного титана в фазу $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$ способствует стабилизации ГЦК-матрицы и подавляет выделение интерметаллидной σ -фазы. Это позволяет рассматривать TiH_2 как эффективный инструмент управления фазовым составом в ВЭС данной системы.

Из компактированных заготовок сплавов $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4$, $(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8$ и $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$, изготовленных с использованием металлического порошка Ti или TiH_2 были изготовлены образцы для испытаний механических свойств: прочности на изгиб и растяжение, твердости, плотности. Результаты испытаний представлены в Таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Физико-механические свойства исследуемых сплавов

Образец	HRA	ρ , г/см ³	$\sigma_{\text{раст.}}^B$ МПа	Относительное удлинение ϵ , %	Модуль Юнга, ГПа	$\sigma_{\text{изг.}}^B$ МПа
$(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4$	61 ± 1	$6,74 \pm 0,02$	250 ± 3	$0,24 \pm 0,07$	$109,3 \pm 21,7$	565 ± 70
$(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8$	65 ± 2	$6,91 \pm 0,03$	320 ± 30	$0,18 \pm 0,04$	$184,8 \pm 47,6$	730 ± 25
$(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$	75 ± 3	$7,26 \pm 0,02$	410 ± 45	$0,48 \pm 0,06$	$88,1 \pm 17,8$	790 ± 40
$(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{(\text{TiH}_2)}$	63 ± 2	$6,82 \pm 0,12$	265 ± 20	$0,23 \pm 0,08$	$120,2 \pm 22,4$	585 ± 30
$(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8^{(\text{TiH}_2)}$	74 ± 2	$7,43 \pm 0,15$	690 ± 90	$0,37 \pm 0,06$	$187,95 \pm 1,4$	1255 ± 100
$(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}^{(\text{TiH}_2)}$	80 ± 5	$7,49 \pm 0,12$	590 ± 20	$0,29 \pm 0,01$	$207,3 \pm 3,2$	1125 ± 370

Анализ механических свойств выявил, что максимальной прочностью на изгиб среди всех исследованных сплавов обладали образцы состава $(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8^{(\text{TiH}_2)}$: среднее значение предела прочности $\sigma_{\text{изг.}}^B$ для них составило 1255 МПа. Прочность сплава $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}^{(\text{TiH}_2)}$ была несколько ниже ($\sigma_{\text{изг.}}^B = 1125$ МПа). При этом оба этих материала в 1,4 – 2,2 раза превосходили по прочности компакты, изготовленные с использованием порошка металлического титана. Форма кривых деформирования при трёхточечном изгибе свидетельствует о полностью упругом характере поведения всех исследованных образцов. Разрушение происходило в упругой области, что позволяет охарактеризовать данные образцы как хрупкие (Рисунок 3.23).

Анализ изломов после испытаний на трёхточечный изгиб выявил во всех образцах, кроме $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}^{(\text{TiH}_2)}$, хрупко-вязкий характер излома, сочетающий как хрупкие ступенчатые сколы, так и ямочки, характерные для вязкого излома. Излом образца $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}^{(\text{TiH}_2)}$ имел полностью хрупкую

природу, фасетчатая структура отсутствовала (Рисунок 3.24).

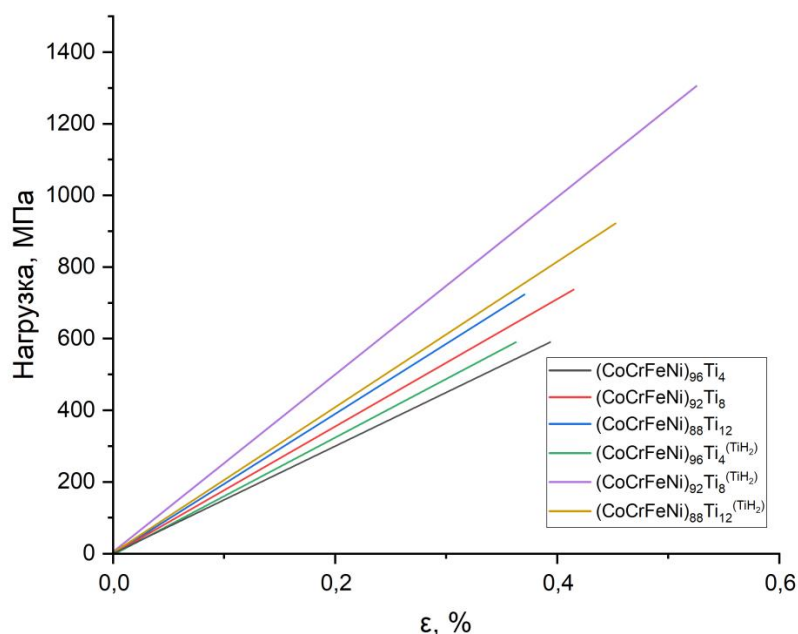


Рисунок 3.23 – Графики «напряжение-деформация» ВЭС Co-Cr-Fe-Ni-Ti при трёхточечном изгибе. На рисунке приведены единичные кривые для каждого состава (по одному испытанию). Усреднённые значения по трём повторным измерениям представлены в Таблице 3.7

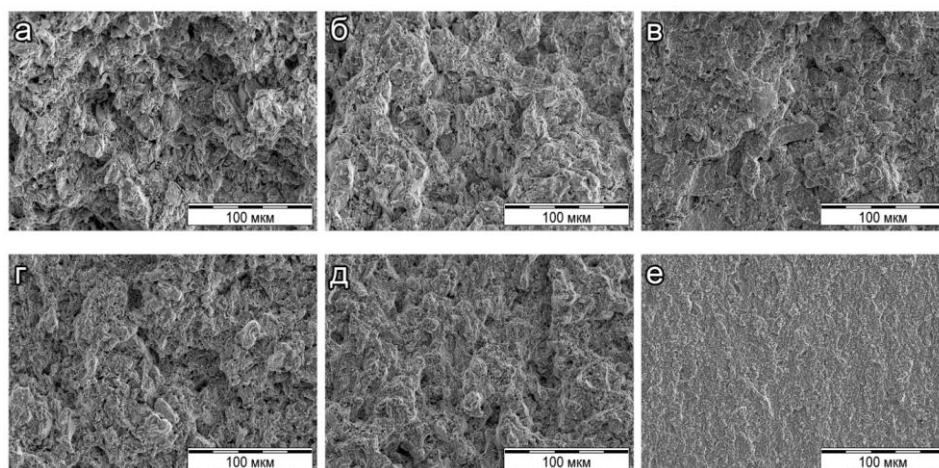


Рисунок 3.24 – Микроструктура изломов компактов $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4$ (а), $(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8$ (б), $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$ (в), $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{(\text{TiH}_2)}$ (г), $(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8^{(\text{TiH}_2)}$ (д), $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}^{(\text{TiH}_2)}$ (е) после испытаний на трёхточечный изгиб

Для серии сплавов, полученных с использованием металлического титана, прочность при изгибе и растяжении повышается с ростом содержания титана и доли σ -фазы от полного ее отсутствия в сплаве $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4$ до 23,8% в $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$. Сплав $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{(\text{TiH}_2)}$, аналогично сплаву $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4$, содержит лишь небольшие количества фазы $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$ и не содержит σ -фазы. Оба сплава демонстрируют сходные (наименьшие) значения прочности. Максимальные значения предела прочности и модуля Юнга среди всех шести исследованных композиций показали образцы $(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8^{(\text{TiH}_2)}$ и $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}^{(\text{TiH}_2)}$. При этом для первого $\sigma_{\text{раст.}}^B = 690$ МПа, а для второго $\sigma_{\text{раст.}}^B = 590$ МПа, что на 15% меньше (Таблица 3.7). Эти сплавы имеют сходную микроструктуру, но различаются фазовым составом: $(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8^{(\text{TiH}_2)}$ содержит 96,8 масс.% ГЦК-фазы и 3,2 масс.% фазы $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$, σ -фаза отсутствует; $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}^{(\text{TiH}_2)}$ содержит 94,3 масс.% ГЦК-фазы, 4,8 масс.% фазы $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$ и 1 масс.% σ -фазы. Вероятно, в сплаве $(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8^{(\text{TiH}_2)}$ достигнуто оптимальное количество вторичных фаз. Снижение прочности в сплаве $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}^{(\text{TiH}_2)}$ может быть связано с их избыточным содержанием.

Все компакты демонстрируют низкую пластичность – относительное удлинение при испытаниях на растяжение $\varepsilon = 0,18\% - 0,48\%$. Вероятной причиной этому служит значительное количество фазы $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$, а также других оксидных и карбидных включений, некогерентных с ГЦК-матрицей. Согласно данным МРСА, эти фазы концентрируются на границах зёрен и сферических включений, что способствует концентрации напряжений и затрудняет пластическую деформацию. Данный механизм хорошо согласуется с наблюдаемым на СЭМ-микрофотографиях хрупко-вязким характером излома.

Показатели твёрдости и плотности сплавов повышаются с ростом содержания Ti , в то время как зависимость от содержания σ -фазы не наблюдается. Средние значения твердости и плотности имеют наилучшие

показатели у образцов $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}^{(\text{TiH}_2)}$. Они составляют 80 HRA и $7,49 \text{ г/см}^3$, соответственно (Таблица 3.7).

В целом результаты испытаний механических свойств показали, что сплавы, изготовленные с добавлением TiH_2 , имеют лучшие прочностные характеристики, а также показатели твердости и плотности, по сравнению со сплавами, полученными с использованием металлического порошка Ti (Таблица 3.7).

Трибологические испытания моделировали условия эксплуатации материала в качестве связки алмазного инструмента при абразивной обработке. Зависимости коэффициента трения от пробега указывают на то, что образцы характеризуются нестабильным коэффициентом трения (Таблица 3.8, Рисунок 3.25). Это, вероятно, связано с выкрашиванием отдельных частиц оксинитридных включений, содержащихся в структуре образцов, что особенно заметно на изображениях профилей дорожек износа более хрупких сплавов, полученных с использованием TiH_2 (Рисунок 3.25 б, Рисунок 3.26). Также выкрашивание частиц можно было заметить при шлифовке и полировке образцов.

Таблица 3.8 – Трибологические характеристики исследуемых сплавов

Образец	Приведенный износ образца/контртела, $10^{-4} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$	Коэффициент трения	
		Средний	Конечный
$(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4$	1,68/0,07	0,74	0,80
$(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8$	1,83/0,07	0,62	0,65
$(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$	1,25/0,05	0,57	0,72
$(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{(\text{TiH}_2)}$	1,86/0,09	0,64	0,67
$(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8^{(\text{TiH}_2)}$	3,67/0,08	0,61	0,71
$(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}^{(\text{TiH}_2)}$	5,66/0,07	0,59	0,62

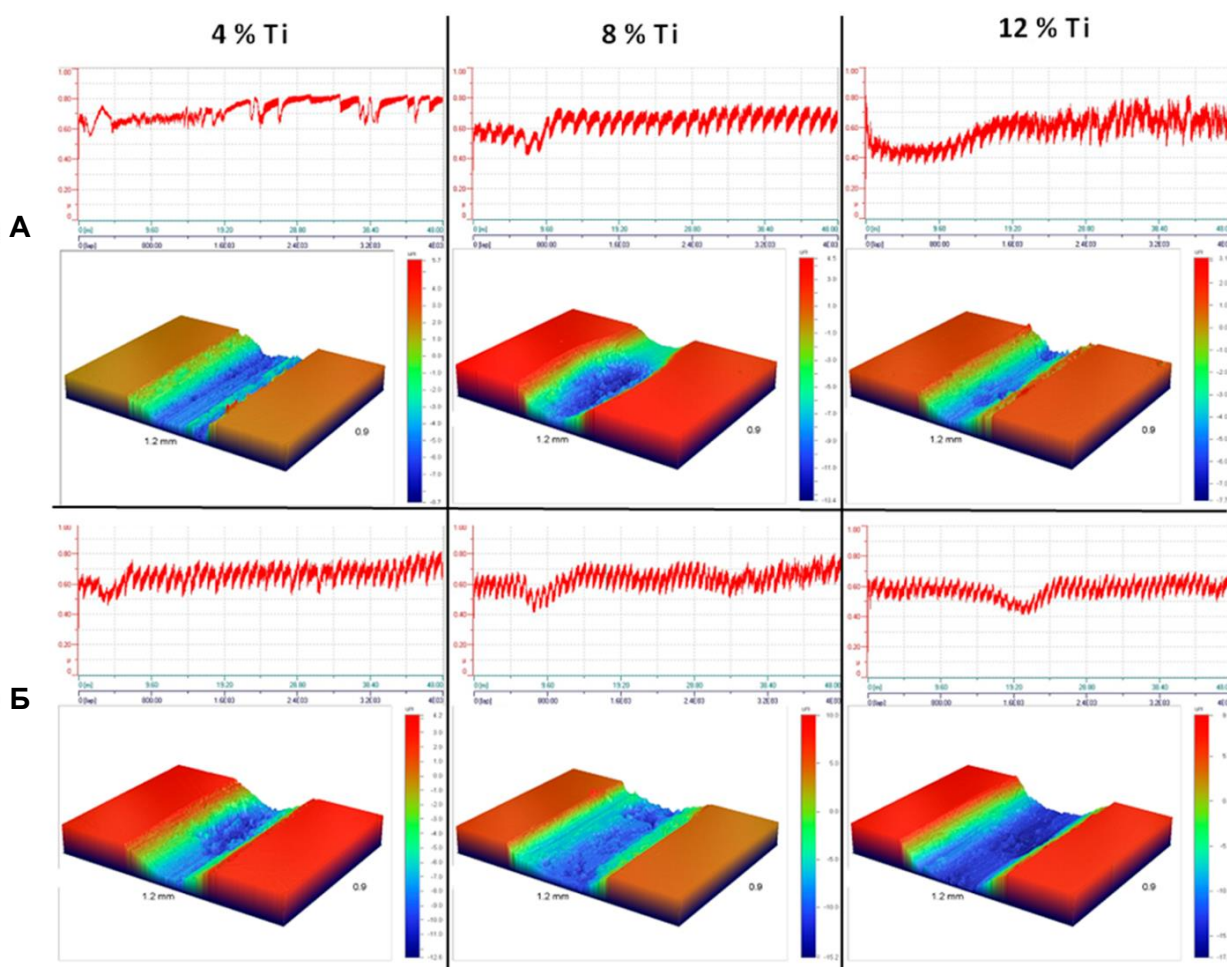


Рисунок 3.25 – Графики зависимости коэффициента трения от пробега и топография дорожек износа для образцов, содержащих 4, 8, 12 ат.% Ti. Исходная порошковая смесь содержала Ti в виде металлического порошка (а) или в виде TiH_2 (б)

Установлено, что приведенный износ образцов, изготовленных с использованием порошка металлического титана, оказался меньше, чем у образцов, изготовленных с использованием TiH_2 . Сопоставляя полученные данные с фазовым составом образцов можно предположить, что негативное влияние на износостойкость оказывает оксинитридная $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$ фаза. Действительно, наибольшее значение приведенного износа ($5,66 \cdot 10^{-4} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$) наблюдалось для сплава, $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}^{(\text{TiH}_2)}$, содержащего 4,8 масс.% фазы $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$ и всего лишь 1 масс.% σ -фазы.

Повышение содержания σ -фазы в сплавах, вероятно, снижает негативный эффект $Ti(O,N)$ фазы на износостойкость (Таблица 3.8).

На Рисунке 3.26 показаны СЭМ-изображения дорожек износа сплавов, полученных с использованием TiH_2 , после трибологических испытаний. На абразивный характер износа указывают канавки, расположенные параллельно направлению движения контртела. Также на поверхности дорожек износа присутствуют области темного контраста, свидетельствующие о высоком содержании кислорода и, следовательно, о протекании окислительных процессов при трении. Образование оксидной пленки при фрикционном нагреве вызвано склонностью Fe, Ni, Cr и Ti к формированию быстрорастущих оксидов. Трибослой не полностью покрывает поверхность дорожек износа; на нем наблюдается сетка мелких трещин и следы выкрашивания. Это связано с хрупкостью оксидов, входящих в состав трибослоя, и их быстрым разрушением под нагрузкой.

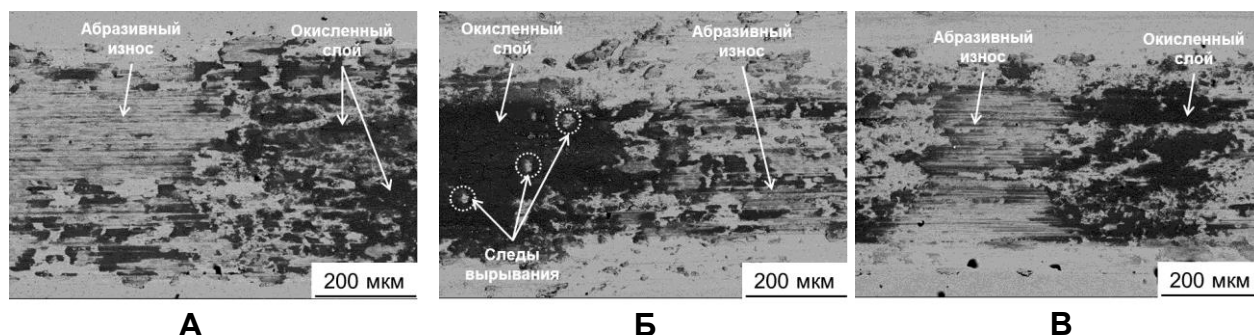


Рисунок 3.26 – СЭМ-изображения дорожек износа образцов:

$(CoCrFeNi)_{96}Ti_4^{(TiH_2)}$ (а), $(CoCrFeNi)_{92}Ti_8^{(TiH_2)}$ (б), $(CoCrFeNi)_{88}Ti_{12}^{(TiH_2)}$ (в)

Таким образом, в данной части работы методом высокоэнергетического МЛ с последующим ГП были синтезированы ВЭС состава $(CoCrFeNi)_{100-x}Ti_x$ ($x = 4 - 12$ ат.%). Их структура представлена преимущественно ГЦК-фазой с переменным содержанием интерметаллидной σ -фазы ($0 - 23,8$ масс.%) и оксинитридной фазы $Ti(O,N)$ ($0,4 - 4,8$ масс.%). Данные сплавы обладают

высокой прочностью ($\sigma_{\text{изг.}}^B = 565 - 1255$ МПа, $\sigma_{\text{раст.}}^B = 250 - 690$ МПа) при невысоких значениях относительного удлинения ($\varepsilon = 0,18 \% - 0,48 \%$).

Наилучшими механическими свойствами обладают порошковые сплавы $(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8^{(\text{TiH}_2)}$ ($\sigma_{\text{раст.}}^B = 690$ МПа, 74 HRA) и $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}^{(\text{TiH}_2)}$ ($\sigma_{\text{раст.}}^B = 590$ МПа, 80 HRA). Их характеристики сопоставимы или превосходят показатели для ряда литых ВЭС, таких как $\text{V}_{10}\text{Cr}_{10}\text{Fe}_{45}\text{Co}_x\text{Ni}_{35-x}$ [223], CoCrFeNiMo_x [128] и CoCrFeMnNi [11]. Однако литой сплав $\text{FeCoNiCrTi}_{0,2}$ [133] показал значительно более высокие механические свойства: предел прочности при растяжении $\sigma_{\text{раст.}}^B = 1240$ МПа, что примерно вдвое выше, чем у $(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8^{(\text{TiH}_2)}$, и относительное удлинение $\varepsilon = 36 \%$ против $0,37 \%$. При этом сплав $(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8^{(\text{TiH}_2)}$ имеет высокий приведённый износ в ходе трибологических испытаний.

Очевидно, что для конкурентоспособности порошковых сплавов $(\text{CoCrFeNi})_{100-x}\text{Ti}_x$ необходимы дальнейшее снижение хрупкости, повышение прочности и улучшение трибологических характеристик. Как показано далее, одной из ключевых возможностей для этого является оптимизация параметров МЛ.

3.6 Корректировка режима МЛ с целью повышения механических свойств ВЭС системы Co-Cr-Fe-Ni-Ti

Высокоэнергетическое МЛ в течение 30 мин при скорости 694 об./мин и соотношении масс шаров и порошка 15:1 позволяет получить порошок, пригодный для полной гомогенизации и уплотнения методом ГП при 950°C в течение 3 мин под давлением 35 МПа. Эффективность этого режима подтверждается формированием преимущественно однофазной ГЦК-структуры в спечённых компактах $(\text{CoCrFeNi})_{100-x}\text{Ti}_x$ (см. раздел 3.5).

Однако полученные таким способом сплавы обладают высокой хрупкостью. Этот эффект можно связать с возможным перегревом порошка в

ходе непрерывного МЛ, приводящим к преждевременному отжигу дефектов и формированию оксидных фаз на границах зёрен.

Для устранения данной проблемы был разработан периодический режим МЛ. Он предусматривает чередование 5-минутных циклов высокоскоростного помола (694 об./мин) и низкоскоростного перемешивания (30 об./мин) для охлаждения, при сохранении общей длительности высокоскоростной обработки 30 мин. Такой подход отличается от применявшегося ранее непрерывного режима (постоянный помол при 694 об./мин в течение 30 мин).

Влияние периодического режима МЛ на микроструктуру, фазовый состав и механические свойства компактированных ВЭС системы Co-Cr-Fe-Ni-Ti изучали на сплавах $(\text{CoCrFeNi})_{100-x}\text{Ti}_x$ ($x = 4, 8, 12$ и 20 ат.%), изготовленных с использованием порошка металлического Ti. Для обозначения данной серии образцов, полученных по периодическому режиму, далее используется индекс «П».

Фазовый состав сплавов, полученных с помощью периодического режима МЛ с последующим ГП, исследовали методом РСА. Результаты показали, что, как и в случае образцов, синтезированных по непрерывному режиму МЛ, структура содержит три фазы: ГЦК-фазу, тетрагональную σ -фазу и оксинитридную фазу $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$ (Рисунок 3.27, Таблица 3.9).

Интерметаллическая σ -фаза, обнаруженная в исследуемых сплавах, имеет параметры решётки, близкие к таковым для σ -фазы в системе $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x$. В этой системе σ -фаза стабильна в узких интервалах концентраций ($0,46 < x < 0,50$) и температур ($800 < T < 1000$ К), в зависимости от условий синтеза [224-227]. Расчетные параметры кристаллической решетки σ -фазы $\text{Fe}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}$ со случайным распределением атомов составляют $a = 0,8848$ нм и $c/a = 0,523$, что хорошо согласуется с экспериментальными параметрами решетки, измеренными при комнатной температуре: $a = 0,8797$ нм, $c/a = 0,518$) [226] (Рисунок 3.28 а–в, Таблица 3.10).

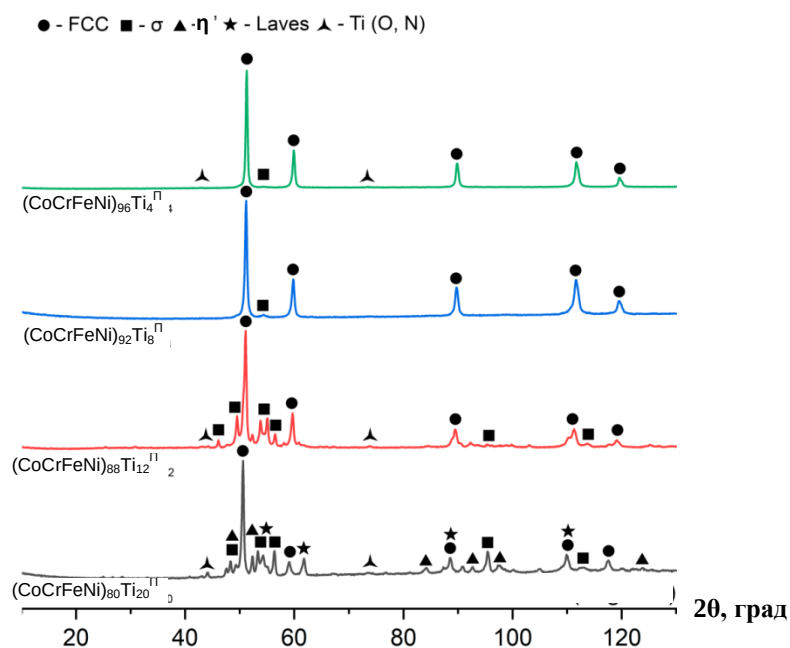


Рисунок 3.27 – Рентгенограммы компактов серии $(\text{CoCrFeNi})_{100-x}\text{Ti}_x^{\text{II}}$ ($x = 4, 8, 12$ и 20 ат.%)

Таблица 3.9 – Параметры кристаллической структуры и результаты полуколичественного анализа компактов серии $(\text{CoCrFeNi})_{100-x}\text{Ti}_x^{\text{II}}$ ($x = 4, 8, 12$ и 20 ат.%)

Образец	Фаза	Структурный тип	Массовая доля, %	Параметр решетки, нм
$(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}}$	ГЦК	$cF4/1$	97,8	0,3586
	σ	$tP30/2$	1,0	$a = 0,8815; c = 0,4568$
	Ti(O,N)	$cF8/2$	1,2	0,4235
$(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8^{\text{II}}$	ГЦК	$cF4/1$	98,1	0,3586
	σ	$tP30/2$	1,9	$a = 0,8805; c = 0,4565$
$(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}^{\text{II}}$	ГЦК	$cF4/1$	52,0	0,3595
	σ	$tP30/2$	46,6	$a = 0,8817; c = 0,4571$
	Ti(O,N)	$cF8/2$	1,4	0,4222
$(\text{CoCrFeNi})_{80}\text{Ti}_{20}^{\text{II}}$	σ	$tP30/2$	40,7	$a = 0,8886; c = 0,4571$
	ГЦК	$cF4/1$	12,8	0,3622
	η	$hP16/1$	14,6	$a = 0,5119; c = 0,8429$
	Фаза Лавеса	$hP12/1$	29,7	$a = 0,4674; c = 0,7733$
	Ti(O,N)	$cF8/2$	2,2	0,4220

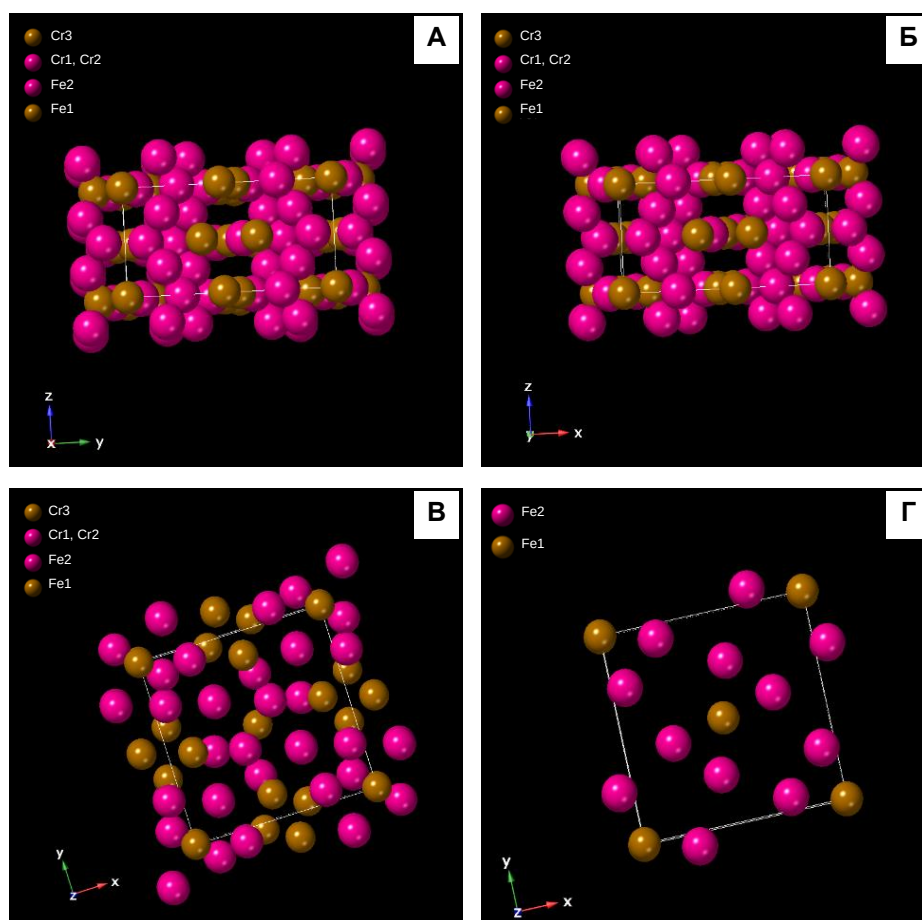


Рисунок 3.28 – Кристаллическая структура σ -фазы состава $\text{Fe}_{1,036}\text{Cr}_{0,964}$ (а–в) [226]; позиции, занятые атомами Fe (г) [228]. Визуализация в программе CrystalMaker

Таблица 3.10 – Основные параметры σ -фазы состава $\text{Cr}_{0,964}\text{Fe}_{1,036}$ [226]

Пространственная группа	$P4_2/mnm$
Кристаллическая система	Тетрагональная
Параметр решётки а	0,8797 нм
Параметр решётки с	0,4558 нм
Асимметричная единица	5 типов позиций
Элементарная ячейка	30 атомных позиций на элементарную ячейку
Плотность	7,6238 г/см ³

Тетрагональная элементарная ячейка σ -фазы содержит 30 атомов, распределённых по пяти кристаллографически неравноценным позициям. В общем виде её состав можно записать как $A^2_{12}B^4_{15}C^8_{14}D^8_{12}E^8_{14}$, где верхний и нижний индексы обозначают количество атомов данного типа в элементарной

ячейке и координационные числа соответственно [226, 227]. Заполнение этих позиций зависит от температуры. При низких и средних температурах позиции А и D (икосаэдрическая координация) заняты преимущественно атомами Fe (~90 % – 97 %), а позиции В, С и Е – атомами Cr (~55 % – 95 %). При этом атомы Cr предпочитают позиции В и Е с высокими координационными числами, тогда как позиция С остаётся смешанной. При нагреве до ~1000 К заполнение всех позиций становится более однородным, что подтверждается теоретическими расчетами и экспериментальными данными. Этот фактор может играть важную роль в процессе формирования структуры. Степень заполнения позиций зависит не только от температуры и состава сплава, но и от условий его получения [227, 228]. Согласно бинарным диаграммам состояния [229], в σ -фазе сплавов $(\text{CoCrFeNi})_{100-x}\text{Ti}_x$ атомы Fe, Co и Ni преимущественно занимают позиции А и D, а Cr – позиции В, С и Е. По литературным данным, не исключается замещение атомов Cr в позициях В, С и Е атомами Fe и Ti, поэтому σ -фаза в этих сплавах может иметь стехиометрический состав $(\text{Fe,Co,Ni})(\text{Cr,Fe,Ti})$. Конкретное распределение элементов, влияющее на свойства, определяется температурными условиями и особенностями состава [226-228].

Выделение тетрагональной σ -фазы – интерметаллида, характерного для сталей и ВЭС, легированных хромом и молибденом, существенно влияет на механические свойства сплавов [222, 230]. Обладая высокой твёрдостью, σ -фаза в неоптимальном количестве приводит к охрупчиванию, снижению пластичности и коррозионной стойкости, а также способствует зарождению трещин [222]. Результаты, представленные в разделе 3.5, показывают, что для системы Co-Cr-Fe-Ni-Ti ключевой задачей является оптимизация количества σ -фазы, позволяющая реализовать дисперсионное упрочнение, минимизировав негативные последствия.

Как и в случае сплавов, синтезированных на основе порошка металлического Ti по непрерывному режиму МЛ (раздел 3.5), в сплавах серии $(\text{CoCrFeNi})_{100-x}\text{Ti}_x^{\text{II}}$ соотношение между ГЦК- и σ -фазами определяется

содержанием титана. При $x = 4$ и 8 ат.% преобладает ГЦК-фаза (~ 98 масс.%). Однако с ростом содержания Ti до 12 и 20 ат.% доля ГЦК-фазы снижается примерно в два и восемь раз соответственно. Количество σ -фазы демонстрирует обратную зависимость: в сплавах с 4 и 8 ат.% Ti оно не превышает 2 масс.%, но возрастает до >40 масс.% при 12 и 20 ат.% Ti. В эквиатомном сплаве $(\text{CoCrFeNi})_{80}\text{Ti}_{20}^{\text{II}}$ дополнительно идентифицированы две интерметаллические фазы: фаза Лавеса (~ 30 масс.%) и η -фаза (~ 15 масс.%) (Рисунок 3.27, Таблица 3.9).

Образование гексагональных фазы Лавеса и η -фазы со стехиометрией $(\text{Ni,Fe})_2\text{Ti}$ и $(\text{Ni,Fe})_3\text{Ti}$, соответственно, обусловлено сильной отрицательной энтальпией смешения пар Ni-Ti и Fe-Ti. При высоких концентрациях Ti система Co-Cr-Fe-Ni-Ti минимизирует свободную энергию путём образования этих интерметаллидов; данный процесс становится возможным благодаря высокой подвижности атомов, обеспечиваемой высокоэнергетическим МЛ и последующим ГП. Растворимость Cr в этих фазах ограничена из-за его более выраженной склонности к образованию конкурирующей σ -фазы, тогда как Co способен частично замещать Ni и Fe. Интерметаллические фазы (Лавеса, η и σ), обладая высокой твёрдостью, хрупкостью и являясь некогерентными по отношению к ГЦК-матрице, при высоких объёмных долях выступают в качестве эффективных концентраторов напряжений и мест зарождения трещин, что в итоге определяет механические свойства сплава.

В сплавах $(\text{CoCrFeNi})_{100-x}\text{Ti}_x^{\text{II}}$ содержащих 4 , 12 и 20 ат.% Ti была обнаружена фаза $\text{Ti}(\text{O,N})$. Это тугоплавкая фаза внедрения образуется при повышенных температурах вследствие высокого химического сродства титана к кислороду и азоту. Характер химической связи обеспечивает фазе высокие твёрдость, температуру плавления и химическую стабильность. Данная фаза обладает структурой типа B1 (NaCl), где анионы кислорода и азота статистически занимают октаэдрические пустоты в ГЦК-подрешётке катионов титана. Она имеет номинальную стехиометрию $\text{Ti}:(\text{O,N}) \approx 1:1$ и широкую область гомогенности благодаря взаимному замещению O и N.

Кристаллическая структура и основные параметры структуры TiN представлены на Рисунке 3.29 и в Таблице 3.11.

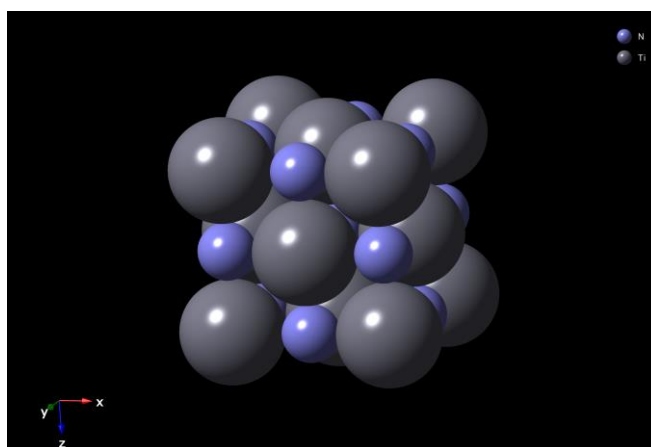


Рисунок 3.29 – Кристаллическая структура фазы TiN. Визуализация в программе CrystalMaker

Таблица 3.11 – Основные параметры фазы TiN [226]

Пространственная группа	$Fm\bar{3}m$
Кристаллическая система	Кубическая
Параметр решётки а	0,4241 нм
Асимметричная единица	2 типа позиций
Элементарная ячейка	8 атомных позиций на элементарную ячейку
Плотность	5,3796 г/см ³

Параметр решётки фазы Ti(O,N) изменяется от ~0,4177 нм (TiO) до ~0,4241 нм (TiN) в соответствии с правилом Вегарда для псевдобинарной системы TiO-TiN, что позволяет использовать его в качестве прямого индикатора соотношения кислорода и азота в данной фазе.

Атомные доли азота (x_N) и кислорода ($1 - x_N$) в фазе Ti(O,N) исследуемых сплавов количественно оценивали по экспериментально измеренному параметру решётки ($a_{изм}$):

$$a_{изм} = (1 - x_N) \cdot a_{TiO} + x_N \cdot a_{TiN} \quad (5.1)$$

Отсюда, доля азота рассчитывается как $x_N = (a_{изм} - a_{TiO}) / (a_{TiN} - a_{TiO})$, а доля кислорода как $x_O = 1 - x_N$.

Характеристики фазы $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$ для всех изученных сплавов, включая серии $(\text{CoCrFeNi})_{100-x}\text{Ti}_x^{\text{II}}$ (данный раздел), $(\text{CoCrFeNi})_{100-x}\text{Ti}_x$ и $(\text{CoCrFeNi})_{100-x}\text{Ti}_x^{(\text{TiH}_2)}$ (раздел 3.5), приведены в Таблице 3.12.

В серии сплавов $(\text{CoCrFeNi})_{100-x}\text{Ti}_x^{\text{II}}$ массовая доля фазы $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$ возрастает по мере увеличения содержания титана: от 1,2 масс.% в сплаве $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}}$ до 2,2 масс.% в сплаве $(\text{CoCrFeNi})_{80}\text{Ti}_{20}^{\text{II}}$. При этом наблюдается уменьшение параметра решётки фазы $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$ с 0,4235 до 0,4220 нм, что отражает увеличение доли кислорода в анионной подрешётке данной фазы с ~9,4 ат.% до ~32,8 ат.%. Содержание в сплаве кислорода, связанного в фазе $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$, увеличивается соответственно с 0,029 до 0,185 масс.% (Таблица 3.9, Таблица 3.12).

Фазовый состав сплавов серии $(\text{CoCrFeNi})_{100-x}\text{Ti}_x^{\text{II}}$, полученных в данном разделе с помощью периодического МЛ, сравнили с результатами для сплавов $(\text{CoCrFeNi})_{100-x}\text{Ti}_x$, синтезированных с помощью непрерывного МЛ (раздел 3.5). Для серий $(\text{CoCrFeNi})_{100-x}\text{Ti}_x$ и $(\text{CoCrFeNi})_{100-x}\text{Ti}_x^{(\text{TiH}_2)}$ также наблюдается увеличение параметра решётки ГЦК-матрицы с ростом содержания Ti. При этом доля ГЦК-фазы снижается за счет выделения вторичных фаз.

В сплавах серии $(\text{CoCrFeNi})_{100-x}\text{Ti}_x$, полученных с помощью непрерывного МЛ, σ -фаза отсутствует при 4 ат.% Ti (в отличие от аналога, полученного периодическим МЛ) и появляется при 8 ат.% Ti (2,4 масс.%). При 12 ат.% Ti ее содержание резко возрастает, достигая максимальных 23,8 масс.% (Таблица 3.6). Однако содержание σ -фазы в этом сплаве остается вдвое ниже, чем в аналогичном сплаве $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}^{\text{II}}$ (46,6 масс.%) (Таблица 3.9).

В серии $(\text{CoCrFeNi})_{100-x}\text{Ti}_x^{(\text{TiH}_2)}$ σ -фаза в количестве ~1 масс.% обнаруживается только в сплаве с 12 ат.% Ti, а снижение доли ГЦК-фазы происходит преимущественно за счёт роста содержания фазы $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$ (Таблица 3.6).

Таблица 3.12 – Параметры решётки и состав фазы Ti(O,N) в сплавах серий (CoCrFeNi)_{100-x}Ti_x^{II} (данный раздел), (CoCrFeNi)_{100-x}Ti_x и (CoCrFeNi)_{100-x}Ti_x^(TiH2) (раздел 3.5)*

Номинальный (расчётный) состав сплава	Параметр решётки Ti(O,N), нм	Состав анионной подрешётки, ат. %	Содержание в сплаве фазы Ti(O,N), масс. %	Содержание в сплаве Ti, O и N, связанных в фазе Ti(O,N), масс. %	Доля общего Ti, связанного в фазе Ti(O,N), %
(CoCrFeNi) ₉₆ Ti ₄ ^{II}	0,4235	N: 90,625; O: 9,375	1,2	Ti: 0,9260; O: 0,0290; N: 0,2450	27,2
(CoCrFeNi) ₈₈ Ti ₁₂ ^{II}	0,4222	N: 70,3125; O: 29,6875	1,4	Ti: 1,0730; O: 0,1062; N: 0,2208	10,4
(CoCrFeNi) ₈₀ Ti ₂₀ ^{II}	0,4220	N: 67,1875; O: 32,8125	2,2	Ti: 1,6842; O: 0,1847; N: 0,3311	9,7
(CoCrFeNi) ₉₆ Ti ₄	0,4237	N: 93,75; O: 6,25	1,4	Ti: 1,0809; O: 0,0226; N: 0,2965	31,7
(CoCrFeNi) ₉₂ Ti ₈	0,4245	N: ~100; O: ~0	3,5	Ti: 2,7076; O: 0; N: 0,7924	39,7
(CoCrFeNi) ₈₈ Ti ₁₂	0,4223	N: 71,875; O: 28,125	2,2	Ti: 1,6865; O: 0,1586; N: 0,3549	16,3
(CoCrFeNi) ₉₆ Ti ₄ ^(TiH2)	0,4243	N: ~100; O: ~0	0,4	Ti: 0,3095; O: 0; N: 0,0905	9,1
(CoCrFeNi) ₉₂ Ti ₈ ^(TiH2)	0,4247	N: ~100; O: ~0	3,2	Ti: 2,4757; O: 0; N: 0,7243	36,3
(CoCrFeNi) ₈₈ Ti ₁₂ ^(TiH2)	0,4239	N: 96,88; O: 3,12	4,8	Ti: 3,7090; O: 0,0394; N: 1,0516	36,1

* При расчётах не учитывали примеси O, N и C, не входящие в состав отдельных кристаллических фаз, то есть элементы, находящиеся в твёрдом растворе или в аморфном/наноразмерном состоянии ниже предела обнаружения РФА.

Содержание фазы Ti(O,N) также различается между разными сериями сплавов. В серии (CoCrFeNi)_{100-x}Ti_x^{II} содержание данной фазы не превышает 2,2 масс. % (при 20 ат. % Ti). В сплаве (CoCrFeNi)₉₂Ti₈^{II} она вовсе не была

обнаружена (Таблица 3.9). Для сравнения, в сплаве аналогичного состава $(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8$, полученном с помощью непрерывного МЛ, содержание фазы $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$ достигает 3,5 масс.%, что является максимальным значением для данной серии (Таблица 3.6). Рекордное количество фазы $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$ среди всех изученных композиций (4,8 масс.%) было зафиксировано в сплаве $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}^{(\text{TiH}_2)}$.

В анионных подрешетках фазы $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$ всех сплавов преобладает азот (Таблица 3.12). В сплавах $(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8$, $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{(\text{TiH}_2)}$ и $(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8^{(\text{TiH}_2)}$ значение параметра решётки этой фазы незначительно превышает параметр стехиометрического $\text{Ti}(\text{N})$. Поскольку замещение азота кислородом обычно уменьшает параметр решётки, наблюдаемое увеличение косвенно указывает на отсутствие (или очень низкое содержание) кислорода в фазе. Причиной увеличения параметра, вероятно, являются дефекты кристаллической решётки.

Содержание в сплавах кислорода и азота, связанных в фазе $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$, было оценено по её объёмной доле и параметру решётки. Например, в сплаве $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}}$, содержащем 1,2 масс.% фазы $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$ с параметром решётки 0,4235 нм, содержание кислорода, связанного в этой фазе, составляет ~0,029 масс.% от общей массы сплава (Таблица 3.12).

Для серии сплавов $(\text{CoCrFeNi})_{100-x}\text{Ti}_x^{\text{II}}$ количество титана, связанного в фазе $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$, возрастает с увеличением общего содержания Ti : от 0,93 масс.% при 4 ат.% Ti , до 1,07 масс.% при 12 ат.% Ti и 1,68 масс.% при 20 ат.% Ti (Таблица 3.12). При этом доля Ti , связанного в фазе $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$, от общего содержания Ti , снижается с ~27 % при 4 ат.% Ti до ~10 % при 12 ат.% и 20 ат.% Ti . Это означает, что в сплаве $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}}$ более четверти всего титана связано в фазе $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$. При более высоких концентрациях титана он преимущественно остаётся в твёрдом ГЦК-растворе или выделяется в составе интерметаллидных фаз η и Лавеса.

В сплавах серии $(\text{CoCrFeNi})_{100-x}\text{Ti}_x$, полученных с помощью непрерывного МЛ, доля титана, связанного в $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$, достигает максимума в

сплаве $(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8$ и составляет $\sim 2,7$ масс.% от массы сплава или ~ 40 % от общего количества Ti в сплаве (Таблица 3.12). В сплаве $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$ только ~ 16 % от общего содержания титана связано в фазе $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$. Это указывает на то, что при высоких концентрациях Ti большая его часть остаётся в матрице.

В сплавах, содержащих 8 и 12 ат.% Ti, из серии $(\text{CoCrFeNi})_{100-x}\text{Ti}_x^{(\text{TiH}_2)}$ доля Ti, связанного в фазу $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$ составляет ~ 36 %, что коррелирует с высоким содержанием этой фазы (Таблица 3.6, Таблица 3.12).

Полученные данные отражают сложную конкуренцию между фазами за связывание титана в условиях высокоэнергетического механосинтеза и позволяют оценить влияние концентрации титана, способа его введения (металлический порошок Ti или гидрид TiH_2) и режима МЛ (непрерывный и периодический) на фазообразование.

Сопоставление экспериментальных данных с квазибинарной диаграммой состояния системы CoCrFeNi-Ti , рассчитанной в программном пакете Thermo-Calc, служит для валидации термодинамической модели. Это сравнение необходимо для определения состава, обеспечивающего стабильную гомогенную ГЦК-матрицу, и для контроля за составом и долей вторичных фаз после спекания, что, в конечном счёте, определяет баланс прочности и пластичности ВЭС. Данные PCA для сплавов $(\text{CoCrFeNi})_{100-x}\text{Ti}_x$ в целом соответствуют диаграмме состояния квазибинарной системы CoCrFeNi-Ti , смоделированной с помощью программной платформы Thermo-Calc (Рисунок 3.7, Таблица 3.6, Таблица 3.9). Наблюдаемые расхождения между теоретическими и экспериментальными фазовыми составами касаются преимущественно вторичных фаз. Поскольку в моделировании не учитывалось загрязнение кислородом и азотом, оно не могло предсказать образование фазы $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$ (Рисунок 3.7, Таблица 3.12). Связывание значительной части титана в этой фазе уменьшает его фактическое содержание в металлической матрице, что и приводит к наблюдаемым отклонениям (Рисунок 3.7, Таблица 3.12).

Микроструктуры сплавов, полученных с помощью периодического МЛ, существенно отличаются от их аналогов, полученных с помощью непрерывного МЛ. Например, в сплаве $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}}$ формируются зёрна с тонкими прерывистыми границами и однородной ориентацией, что является следствием одноосной деформации исходных порошковых частиц в процессе МЛ (Рисунок 3.30).

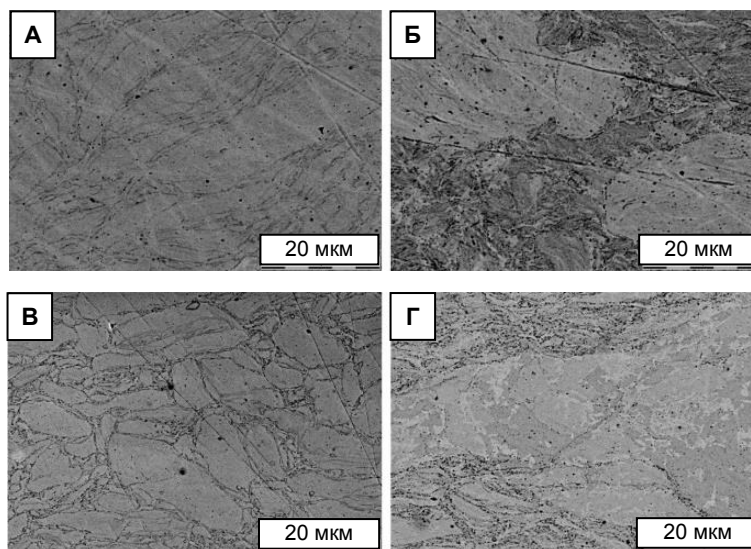


Рисунок 3.30 – СЭМ-изображения микроструктур компактов серии $(\text{CoCrFeNi})_{100-x}\text{Ti}_x^{\text{II}}$, содержащих 4 ат.% Ti (а), 8 ат.% Ti (б), 12 ат.% Ti (в), 20 ат.% Ti (д)

Мелкие внутризёренные выделения, обогащённые Ti (≤ 11 ат.%) и O (≤ 19 ат.%), указывают на возможное образование фазы $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$ в ГЦК-матрице (Рисунок 3.31). Азот не выявляется МРСА из-за концентрации ниже предела обнаружения ($< 0,5$ мас.%, Таблица 3.12).

В отличие от сплава $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}}$, в аналогичном сплаве $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4$, полученном с помощью непрерывного МЛ, наблюдаются удлинённые, по разному ориентированные зёрна различного размера. Выраженные границы зерен обогащены Ti, Cr и O, что, вероятно, обусловлено сегрегацией фазы $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$ и оксидов хрома по этим границам (Рисунок 3.18, Рисунок 3.19).

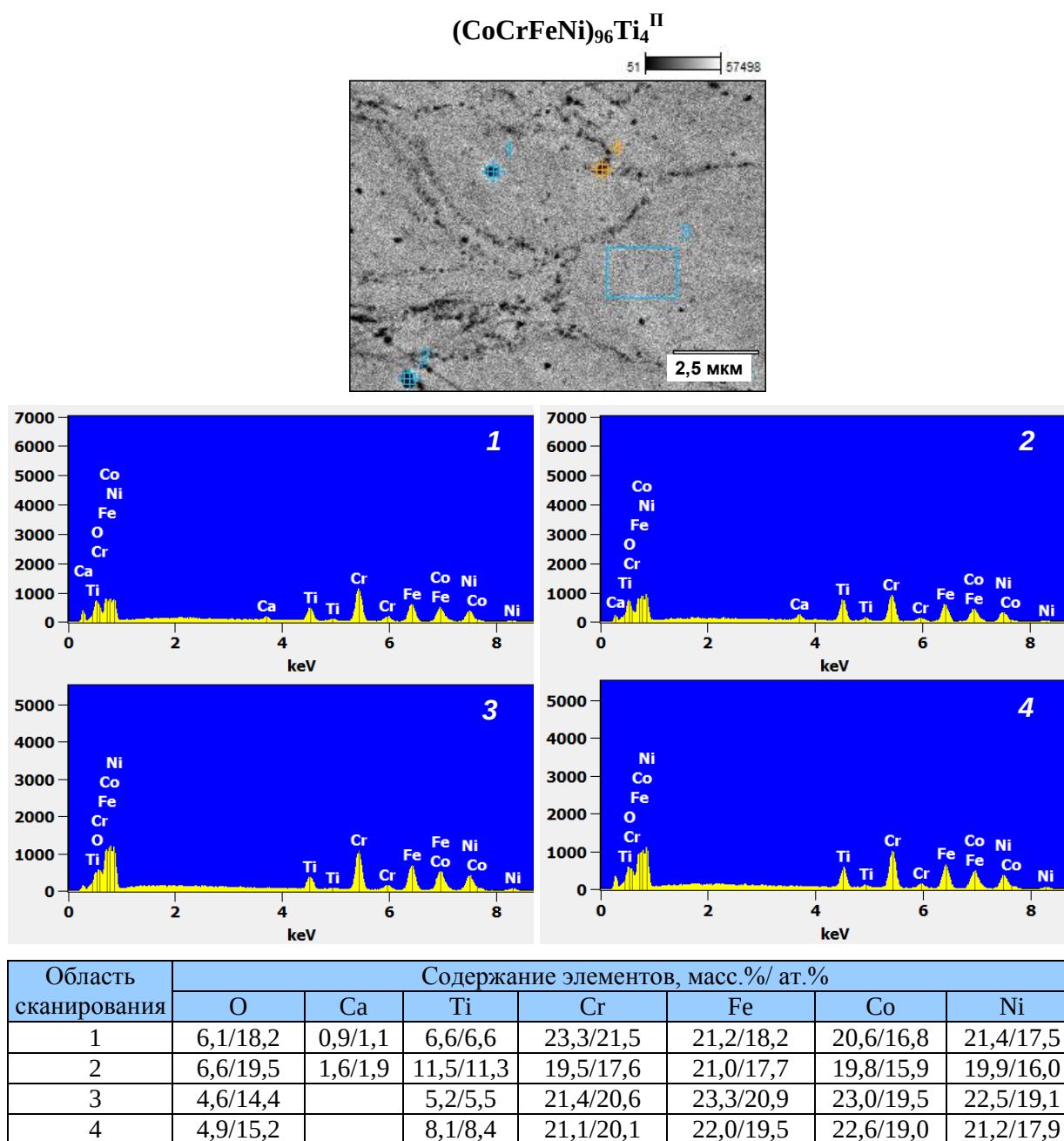


Рисунок 3.31 – МРСА компактов $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}}$ с выбранных областей.

Сигнал, идентифицированный в точках 1 и 2 как Ca, может соответствовать азоту, поскольку эмиссионные линии N K α и Ca L α перекрываются в низкоэнергетической области спектра

Сравнение изображений микроструктур сплавов $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4$, полученных из порошка металлического титана по разным режимам МЛ, проведенное в программе ImageJ (Рисунок 3.32), показало, что в сплаве, синтезированном периодическим методом, границы зёрен выражены

значительно слабее. По-видимому, это связано с меньшим количеством оксидов и оксинитридов, сосредоточенных на границах.

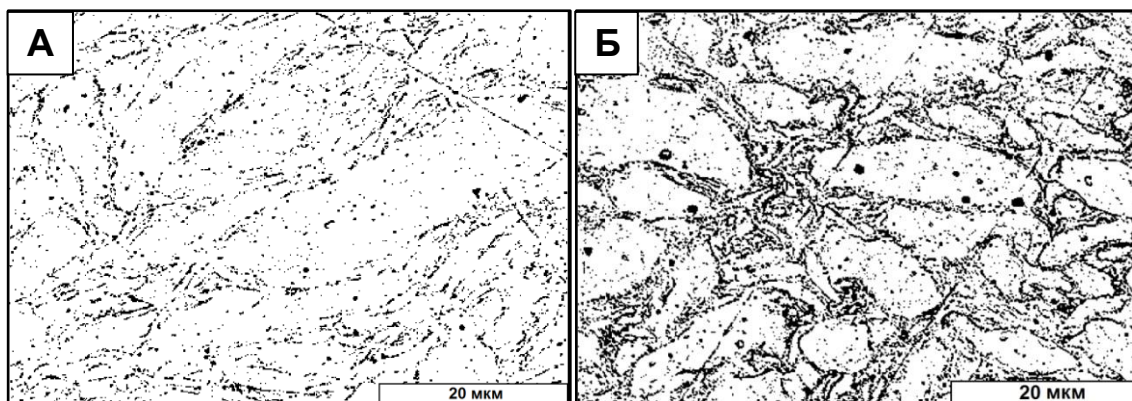


Рисунок 3.32 – Сравнение выраженности границ зёрен и внутризёренных включений в сплавах $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4$, синтезированных с использованием порошка металлического Ti по периодическому (а) и непрерывному (б) режимам, по результатам анализа изображений в программе ImageJ

Доля кислорода, связанного в фазе $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$, находится в диапазоне 0 – 0,1847 масс.% (табл. 3.12), что значительно ниже его общего содержания внутри зерен (Рисунки 3.19, 3.20, 3.31, 3.34, 3.35). В то же время общее содержание кислорода внутри зерен в сплавах, полученных по периодическому режиму МЛ, выше чем в сплавах, полученных по непрерывному режиму. Например, по данным МРСА, содержание кислорода в выбранной области внутри зерна сплава $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}}$ составляет 14,4 ат.% (4,6 масс.%) (Рисунок 3.31), тогда как в сплаве $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4$ – 4,4 ат.% (1,5 масс.%) (Рисунок 3.19 а). Это указывает на разные механизмы распределения кислорода в зависимости от режима МЛ. При непрерывном МЛ кислород предпочтительно сегрегирует к границам зёрен, способствуя выделению на них фазы $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$ и оксидов.

В отличие от этого, периодический режим МЛ благоприятствует диффузии кислорода внутрь зёрен, где он либо растворяется в междоузлиях, либо образует недетектируемые методом РСА выделения $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$ и наноразмерные оксиды. Такое перераспределение приводит к повышенному

общему содержанию кислорода в сплавах, полученных по периодическому режиму МЛ, что, как будет показано далее, усиливает дисперсионное и твердорастворное упрочнение и снижает хрупкость в сравнении со сплавами, изготовленными по непрерывному режиму МЛ.

Результаты элементного картирования сплава $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}}$, полученного периодическим МЛ, показали, что распределение элементов и дисперсных фаз в его матрице в целом является равномерным, за исключением отдельных выделений, обогащённых титаном (Рисунок 3.33).

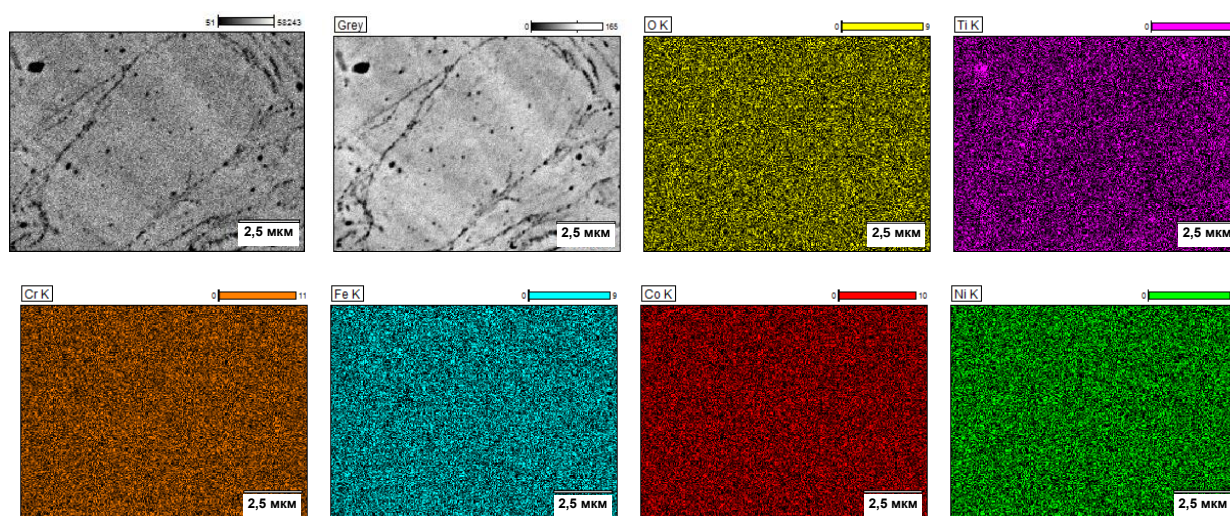


Рисунок 3.33 – Карты распределения элементов в сплаве $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}}$

С увеличением содержания Ti наблюдается изменение микроструктуры сплавов серии $(\text{CoCrFeNi})_{100-x}\text{Ti}_x^{\text{II}}$ (Рисунок 3.30). Сплав $(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8^{\text{II}}$, сохраняя преимущественно ГЦК-матрицу без чётких границ зёрен и обнаруживаемой фазы $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$, демонстрирует при этом выраженную химическую и микроструктурную неоднородность. На СЭМ-изображениях это проявляется в виде тёмных и светлых областей примерно в равном соотношении (Рисунок 3.30 б). По данным МРСА этот контраст соответствует значительной разнице в локальном содержании кислорода: тёмные области существенно обогащены кислородом (до 8,3 ат.%/2,5 масс.%), тогда как светлые области содержат гораздо меньше кислорода (3,0 ат.%/0,9 масс.%) (Рисунок 3.34). Кроме того, в микроструктуре были идентифицированы

локальные включения, обогащённые одновременно хромом и кислородом (Рисунок 3.35).

Полученные данные позволяют предположить, что высокая плотность дефектов, создаваемых при периодическом МЛ, способствует внедрению атомов кислорода в ГЦК-решётку сплава $(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8^{\text{II}}$. Это согласуется с результатами расчётов из первых принципов для ГЦК-сплавов CoCrFeNiO , согласно которым при концентрациях выше $\sim 5,1$ ат.% ($\sim 1,6$ масс.%) междоузельный кислород предпочтительно занимает октаэдрические позиции в областях, обогащённых хромом и обеднённых никелем, вызывая локальное искажение решётки [231].

Присутствие междоузельного кислорода может способствовать образованию наноразмерных оксидов, диспергированных в объёме матрицы. Хотя эти наночастицы из-за своего малого размера не образуют отдельных фаз, обнаруживаемых методом РСА, они создают локальные неоднородности состава, которые могут проявляться в виде тёмных областей на изображениях микроструктуры.

Повышение содержания Ti до 12 ат.% приводит к дальнейшему росту доли σ -фазы, а при 20 ат.% Ti образуется значительное количество интерметаллических соединений – η -фазы и фазы Лавеса (Рисунок 3.27, Таблица 3.9). Их наличие отчётливо наблюдается на СЭМ-микрофотографии сплава $(\text{CoCrFeNi})_{80}\text{Ti}_{20}^{\text{II}}$ и подтверждается данными МРСА (Рисунок 3.30 г, Рисунок 3.36). Выделение η - и σ -фаз из твёрдого ГЦК-раствора при повышенных температурах в сплавах на основе системы CoCrFeNiTi показано также в работах [232, 233].

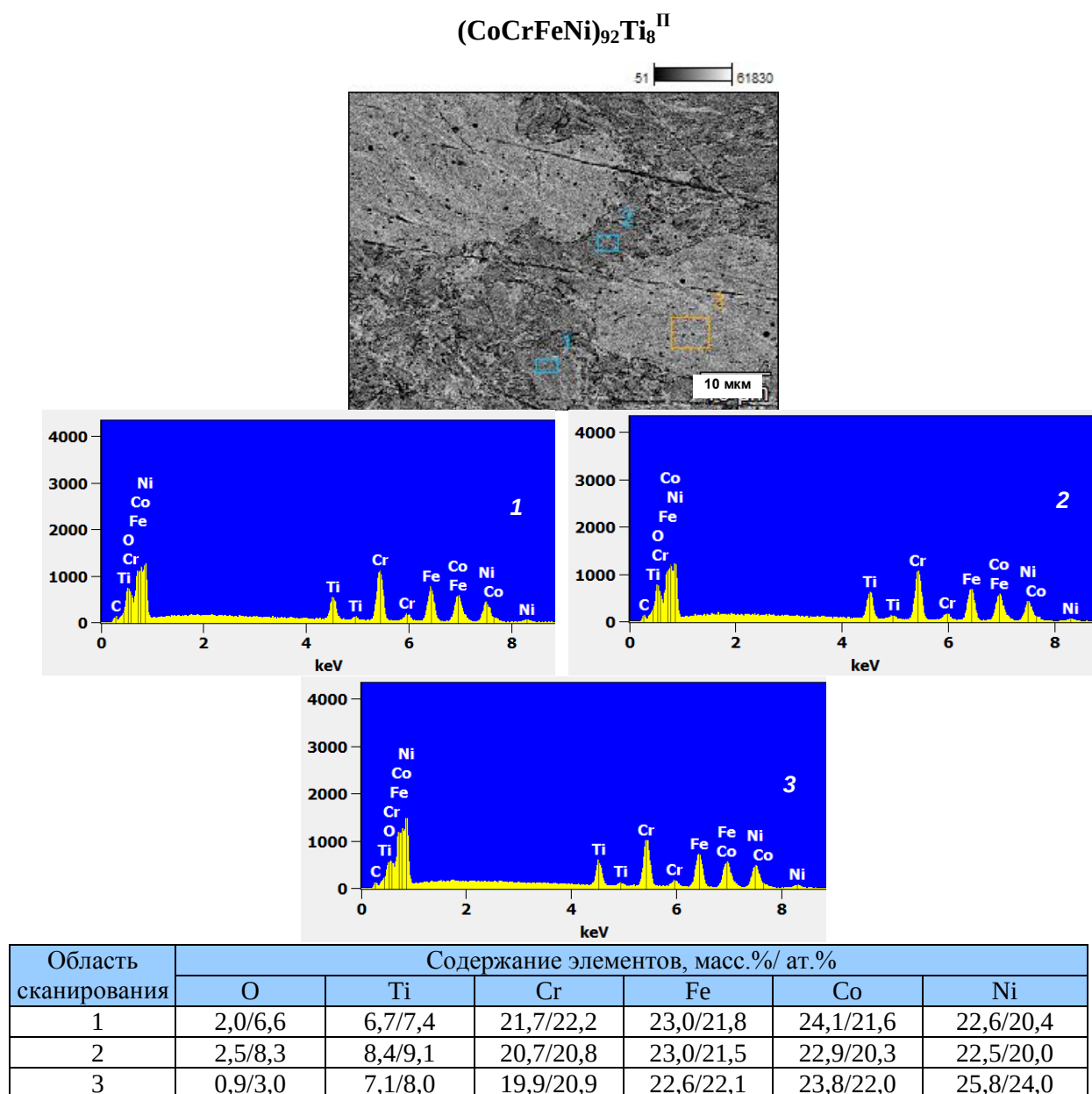


Рисунок 3.34 – МРСА компактов $(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8$ с выбранных областей

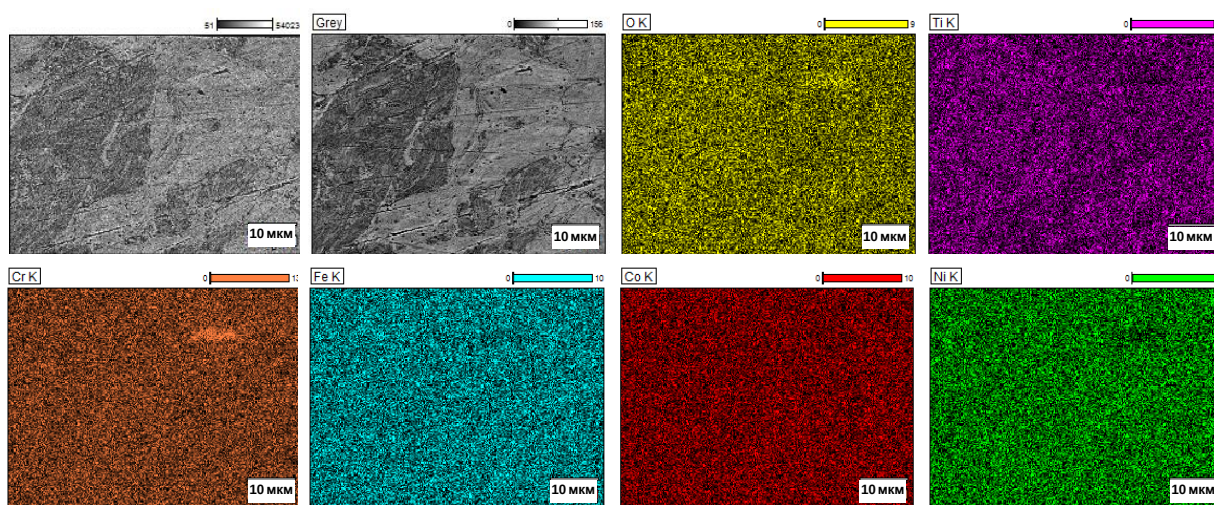
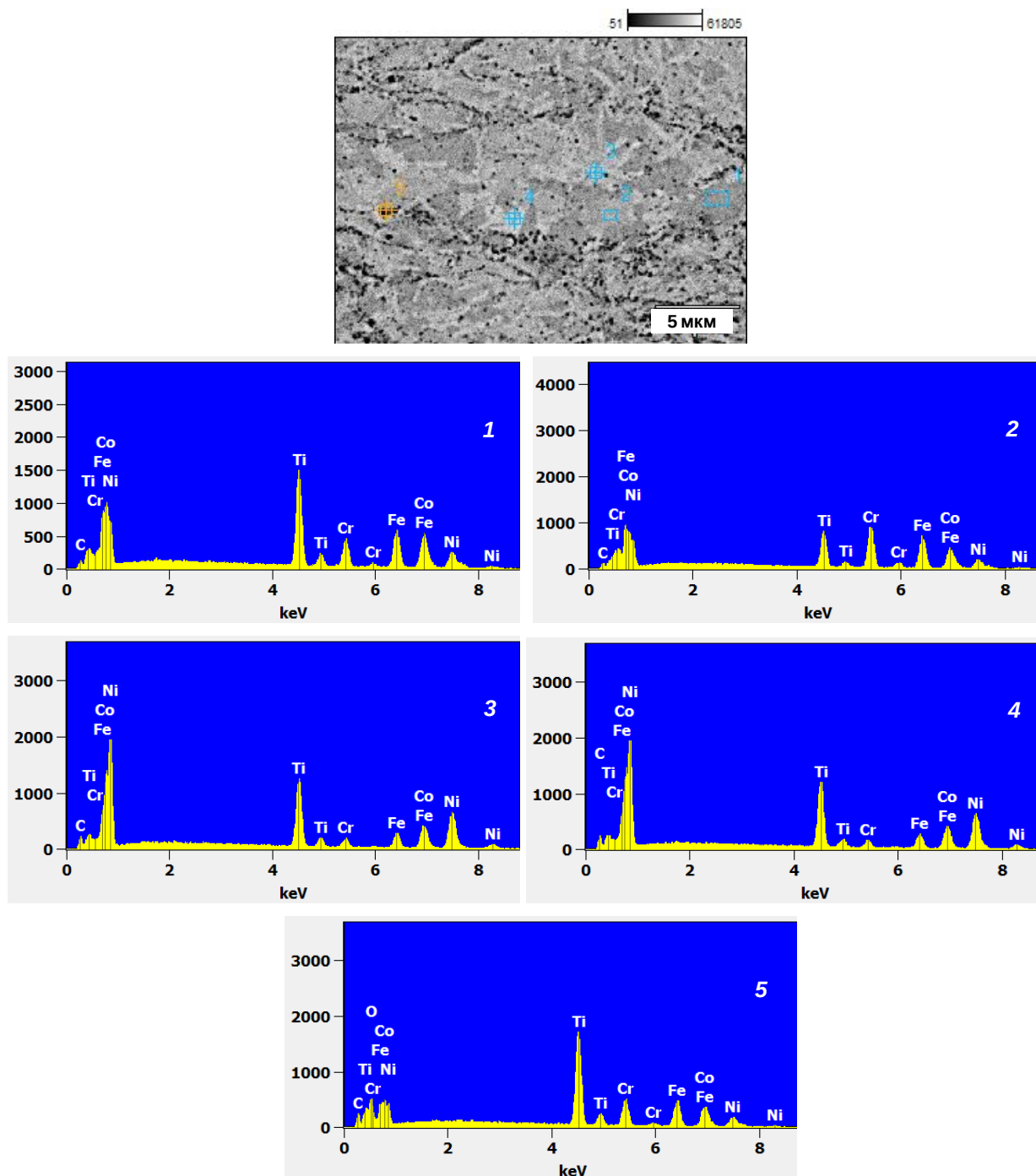


Рисунок 3.35 – Карты распределения элементов в сплаве $(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8$



Область сканирования	Содержание элементов, масс.%/ ат.%					
	O	Ti	Cr	Fe	Co	Ni
1 (ГЦК)		25,8/29,3	10,1/10,6	21,9/21,2	26,0/24,0	16,1/14,9
2 (ГЦК)		13,8/15,7	22,4/23,6	28,4/27,8	21,8/20,2	13,6/12,7
3 (ф.Лавеса)		22,2/25,7	3,7/4,0	10,1/10,0	21,0/19,7	43,0/40,6
4 (ф. Лавеса)		22,2/25,7	3,3/3,5	10,2/10,1	21,2/19,9	43,2/40,8
5 (Ti(O,N))	7,3/20,8	30,7/29,1	12,1/10,6	19,4/15,8	19,0/14,7	11,5/8,9

Рисунок 3.36 – МРСА компактов $(\text{CoCrFeNi})_{80}\text{Ti}_{20}^{\text{II}}$ с выбранных областей

Механические свойства сплавов серии $(\text{CoCrFeNi})_{100-x}\text{Ti}_x^{\text{II}}$ представлены в Таблице 3.13. Их сравнение со свойствами сплавов, синтезированных непрерывным МЛ (Таблица 3.7, раздел 3.5), выявляет принципиальные различия, зависящие от режима синтеза. В сплавах, полученных с помощью непрерывного МЛ, рост концентрации титана способствует улучшению механических характеристик (Таблица 3.7). Напротив, в сплавах, полученных с помощью периодического МЛ, увеличение содержания Ti приводит к снижению твёрдости, пластичности и прочности.

Таблица 3.13 – Физико-механические свойства ВЭС $(\text{CoCrFeNi})_{100-x}\text{Ti}_x^{\text{II}}$

Образец	HRA	$\sigma_{\text{раст.}}^{\text{B}}$, МПа	Относительное удлинение ϵ , %	$\sigma_{\text{изг.}}^{\text{B}}$, МПа
$(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}}$	85 ± 1	1203 ± 30	$20,3 \pm 0,5$	3275 ± 81
$(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8^{\text{II}}$	84 ± 1	630 ± 32	$1,25 \pm 0,06$	1105 ± 105
$(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}^{\text{II}}$	82 ± 2	445 ± 24	$1,06 \pm 0,05$	850 ± 35
$(\text{CoCrFeNi})_{80}\text{Ti}_{20}^{\text{II}*}$	80 ± 3	не определяли	не определяли	240 ± 15

Сплав $(\text{CoCrFeNi})_{80}\text{Ti}_{20}^{\text{II}}$ демонстрирует очень низкие значения прочности и пластичности (Таблица 3.13), что объясняется обильным выделением интерметаллических фаз (η , Лавеса и σ) (Таблица 3.9). Высокая твёрдость и хрупкость этих фаз в сочетании с их некогерентными границами с ГЦК-матрицей приводят к концентрации напряжений и зарождению трещин, в результате чего разрушение образцов происходит в упругой области при малой приложенной нагрузке (Рисунок 3.37).

Анализ морфологии изломов сплава $(\text{CoCrFeNi})_{80}\text{Ti}_{20}^{\text{II}}$ после испытаний выявил признаки полностью хрупкого разрушения: ступенчатые сколы, острые углы и отсутствие фасетчатой структуры, характерной для вязкого разрушения (Рисунок 3.38).

Ввиду низкой прочности при изгибе и очень высокой хрупкости образцы сплава $(\text{CoCrFeNi})_{80}\text{Ti}_{20}^{\text{II}}$ были исключены из дальнейших испытаний.

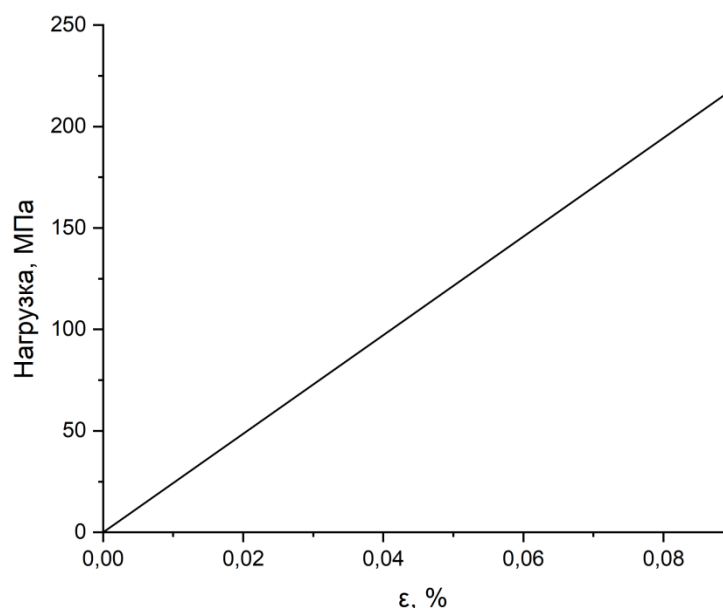


Рисунок 3.37 – График «напряжение-деформация» сплава $(\text{CoCrFeNi})_{80}\text{Ti}_{20}^{\text{II}}$ при трехточечном изгибе. На рисунке приведена единичная кривая по одному испытанию. Усреднённые значения по трём повторным измерениям представлены в Таблице 3.13

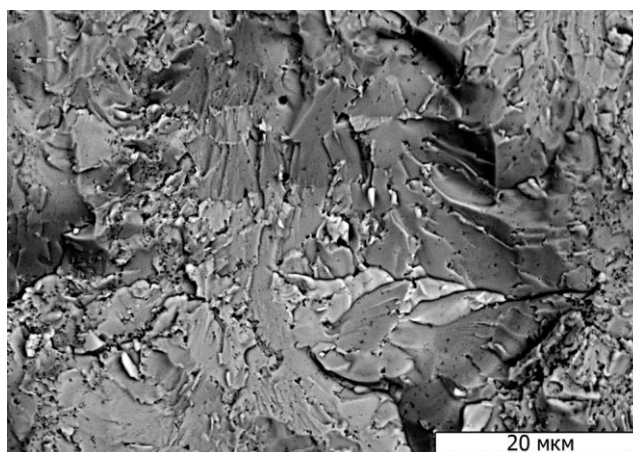


Рисунок 3.38 – Фрактограмма излома сплава $(\text{CoCrFeNi})_{80}\text{Ti}_{20}^{\text{II}}$

Выдающиеся механические свойства сплава $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}}$, характеризующегося тонкими границами зёрен и низким общим содержанием вторичных фаз (1,0 масс.% σ -фазы и 1,2 масс.% $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$ фазы) в ГЦК-матрице (Рисунок 3.30 а, Рисунок 3.39, Таблица 3.9, Таблица 3.13), объясняются комбинацией нескольких механизмов упрочнения. Ключевую роль играет дисперсионное упрочнение. Оно реализуется за счёт мелкодисперсных

выделений ($\text{Ti}(\text{O},\text{N})$, σ -фаза, наноразмерные оксиды), которые, в отличие от его аналога, полученного непрерывным МЛ, не сконцентрированы на границах зёрен, а распределены по всему объёму ГЦК-матрицы. Определённый вклад может также вносить твердорастворное упрочнение.

В сплаве $(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8^{\text{II}}$ прочность обеспечивается комбинацией двух основных механизмов: дисперсионного упрочнения (за счет небольшого количества σ -фазы и наноразмерных оксидов) и твердорастворного упрочнения. Последнее, в свою очередь, вероятно, складывается из двух составляющих: искажения кристаллической решётки за счёт замещения более крупными атомами титана и междоузельного искажения, вызванного растворёнными в ГЦК-матрице атомами кислорода.

Хотя эти механизмы обычно повышают прочность, дальнейшее увеличение концентрации титана приводит к выделению большого объёма хрупких интерметаллидов, что в конечном счёте ослабляет упрочняющий эффект от искажения решётки [133]. Наглядно это проявляется в сплаве $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}^{\text{II}}$: его прочность примерно в три раза ниже, а относительное удлинение многократно меньше, чем у сплава $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}}$. Столь резкое ухудшение свойств обусловлено чрезмерно высокой долей хрупкой σ -фазы (46,6 масс.%), некогерентной с ГЦК-матрицей.

В отличие от сплава $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}}$, имеющего наилучшие прочность и пластичность среди сплавов трех серий, его аналог $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4$, изготовленный с помощью непрерывного МЛ, продемонстрировал наименьшую прочность и высокую хрупкость (сплав $(\text{CoCrFeNi})_{80}\text{Ti}_{20}^{\text{II}}$ исключён из тестирования). Пределы прочности при растяжении ($\sigma_{\text{раст.}}^{\text{B}}$) и изгибе ($\sigma_{\text{изг.}}^{\text{B}}$) для этих двух сплавов различаются соответственно в 4,8 и 5,8 раза, а относительное удлинение отличается примерно в 85 раз (Таблица 3.7, Таблица 3.13). Низкие механические свойства сплава $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4$, изготовленного с помощью непрерывного МЛ, вероятно, связаны с сегрегацией соединений $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$ и оксидов на границах зёрен, а также отсутствием σ -фазы, которая в небольших количествах может повышать

прочность сплавов за счёт дисперсионного упрочнения. Например, сплав $(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8$, полученный с помощью непрерывного МЛ, и содержащий небольшое количество σ -фазы ($\sim 2,4$ масс.%), прочнее, чем $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4$. Тем не менее, охрупчивающее влияние выделений $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$ и оксидной сегрегации на границах зёрен остаётся в сплаве $(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8$ преобладающим, что ограничивает общее улучшение свойств (Таблица 3.13).

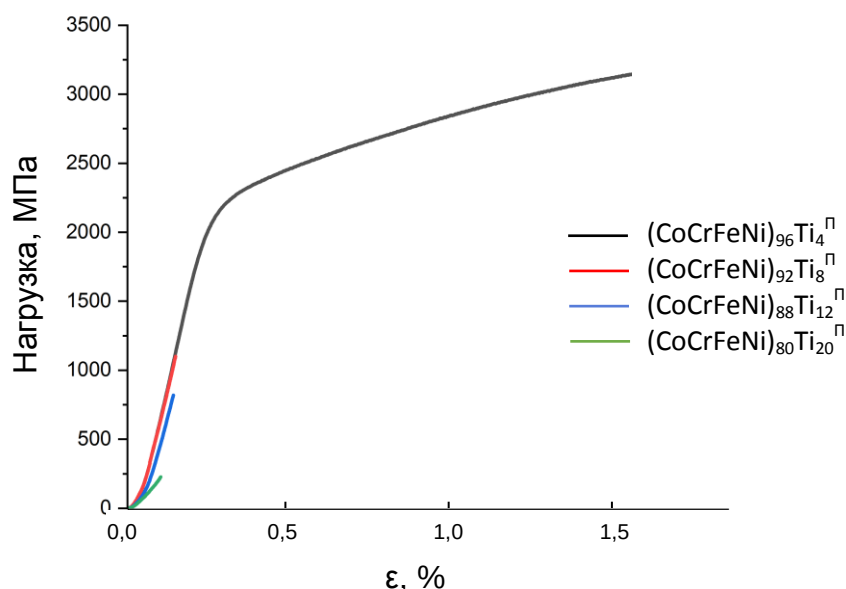


Рисунок 3.39 – Графики «напряжение-деформация» сплавов $(\text{CoCrFeNi})_{100-x}\text{Ti}_x^{\text{П}}$ при трехточечной изгибе. На рисунке приведены единичные кривые для каждого состава (по одному испытанию). Усреднённые значения по трём повторным измерениям представлены в Таблице 3.13

Примечательно, что в серии, изготовленной с помощью непрерывного МЛ, сплав $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$, несмотря на значительно большее содержание σ -фазы (~ 24 масс.%), проявляет более высокие механические свойства, чем сплав $(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8$. Это позволяет предположить, что в данной серии сплавов при повышенных концентрациях Ti доминирующим становится механизм твердорастворного упрочнения, обусловленный сильным искажением кристаллической решётки атомами титана, который

компенсирует охрупчивающее действие σ -фазы.

Важно отметить, что сплав $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$, полученный с помощью непрерывного МЛ, показывает лишь незначительно более низкие механические характеристики по сравнению со сплавом $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}^{\text{П}}$, который содержит 46,6 масс.% σ -фазы (Таблица 3.7, Таблица 3.13).

В целом, сплавы системы $(\text{CoCrFeNi})_{100-x}\text{Ti}_x^{\text{П}}$ проявляют стабильно более высокие механические свойства по сравнению со своими аналогами, полученными с помощью непрерывного МЛ. Это различие объясняется влиянием режимов обработки на формирование вторичных фаз, конечный эффект которых (дисперсионное упрочнение или охрупчивание) определяется их объёмной долей и распределением в матрице.

Несмотря на практически идентичный фазовый состав – преобладающую ГЦК-матрицу (~98 %) и близкое низкое содержание вторичных фаз (~2 %) – сплавы $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{П}}$ и $(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8^{\text{П}}$ проявляют значительное различие в механических свойствах (Таблица 3.7, Таблица 3.13), что коррелирует с особенностями их микроструктуры (Рисунок 3.18 б, Рисунок 3.30 б). Детальные различия были установлены методом ПЭМ (Рисунки 3.40 – 3.46).

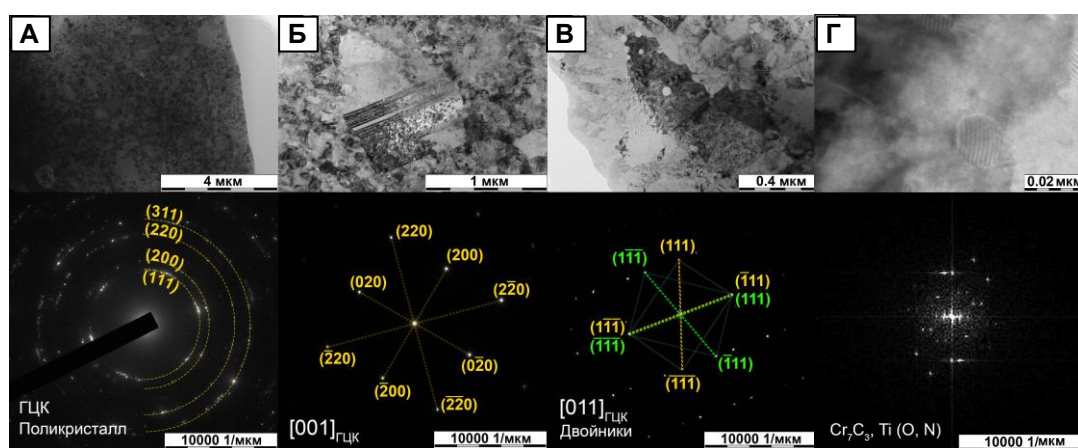


Рисунок 3.40 – Исследование сплава $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{П}}$ методом ПЭМ: морфология зёрен с соответствующим паттерном SAED (а); морфология выделений (б, в); округлые выделения с Фурье-образом (FT) (г)

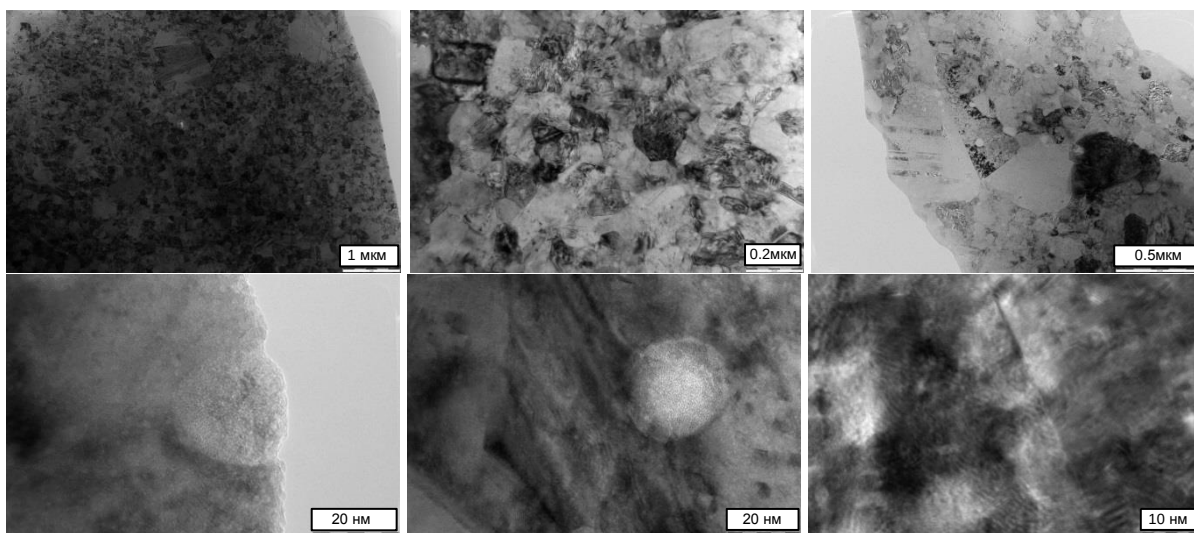


Рисунок 3.41 – ПЭМ-изображения образцов $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}}$

Особенностью сплава $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}}$ является наличие в его ГЦК-матрице многочисленных округлых наночастиц смешанного состава, которые могут содержать карбиды хрома (Cr_7C_3) и фазу $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$ (Рисунок 3.40, Рисунок 3.41). Вместе с другими дисперсными нановыделениями, обнаруженными методами СЭМ и РСА, они обеспечивают эффективное дисперсионное упрочнение сплава. Кроме того, в ГЦК-фазе наблюдается двойникование, что хорошо объясняет высокую пластичность данного сплава (Рисунок 3.41).

В отличие от сплава $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}}$, в сплаве $(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8^{\text{II}}$ наблюдаются зоны со значительным искажением ГЦК-решётки, вероятно, вызванным повышенным содержанием титана и внедрением кислорода в кристаллическую структуру (Рисунок 3.42 г). Параллельное двойникование, наблюдаемое в σ -фазе сплава $(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8^{\text{II}}$ (Рисунок 3.42 б), вероятно, является следствием значительного искажения ГЦК-решётки и служит механизмом релаксации напряжений. При этом двойникование имеет противоположный эффект в разных структурных составляющих: в пластичной ГЦК-фазе оно способствует деформации, а в хрупкой σ -фазе может инициировать трещины и снижать эффективность упрочнения.

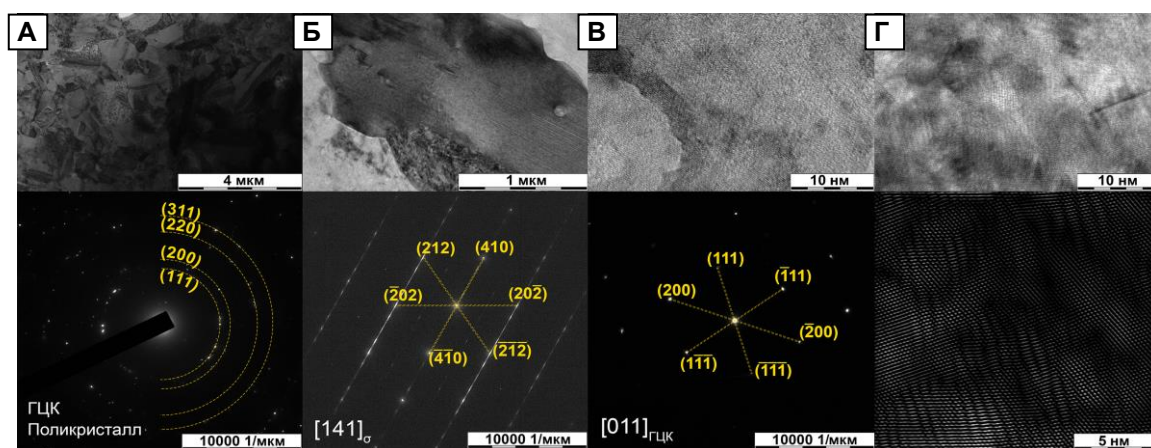


Рисунок 3.42 – Исследование сплава $(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8^{\text{II}}$ методом ПЭМ: морфология зёрен с соответствующим паттерном SAED (а – в); изображение зерна, полученное методом ПЭМ-ВР и соответствующее изображение решётки после обратного преобразования Фурье (IFT) (г)

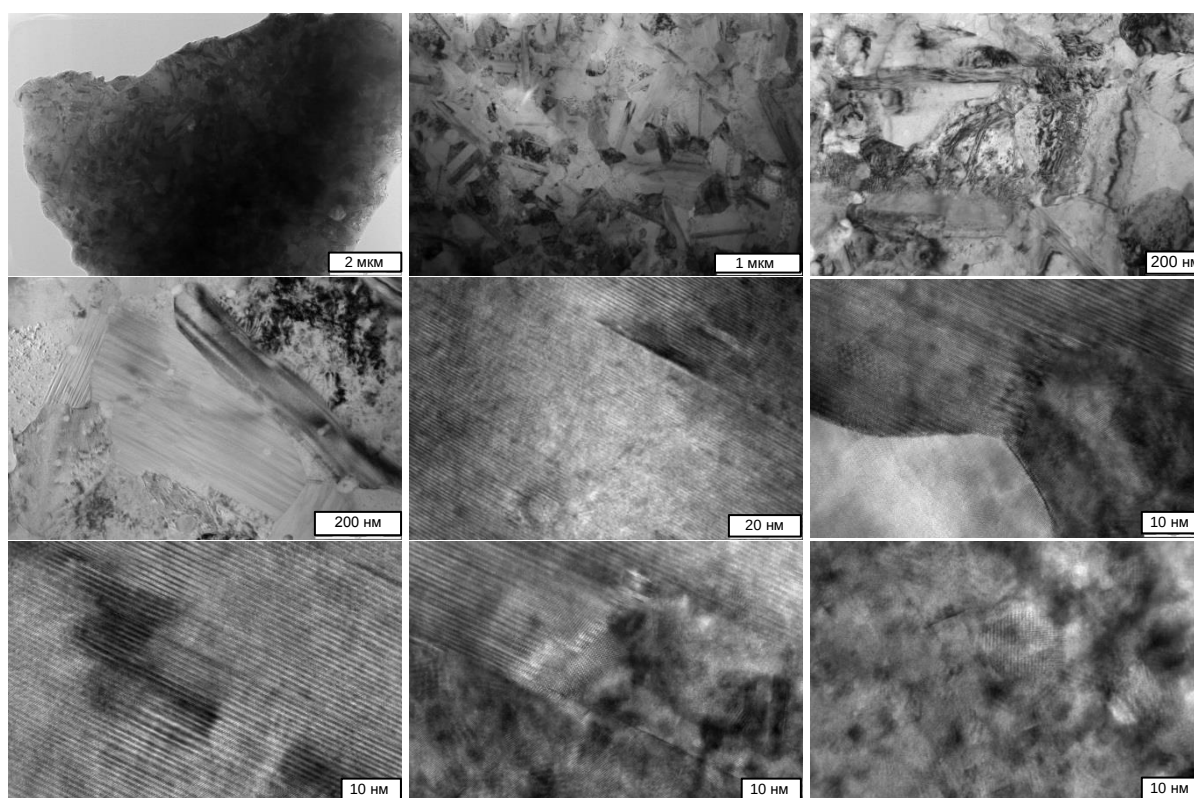


Рисунок 3.43 – ПЭМ-изображения образцов $(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8^{\text{II}}$

Анализ элементного состава образцов сплавов $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}}$ и $(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8^{\text{II}}$ выявил локальные отклонения химического состава отдельных областей от номинального, что может указывать на различия в их фазовом составе (Рисунки 3.44 – 3.46).

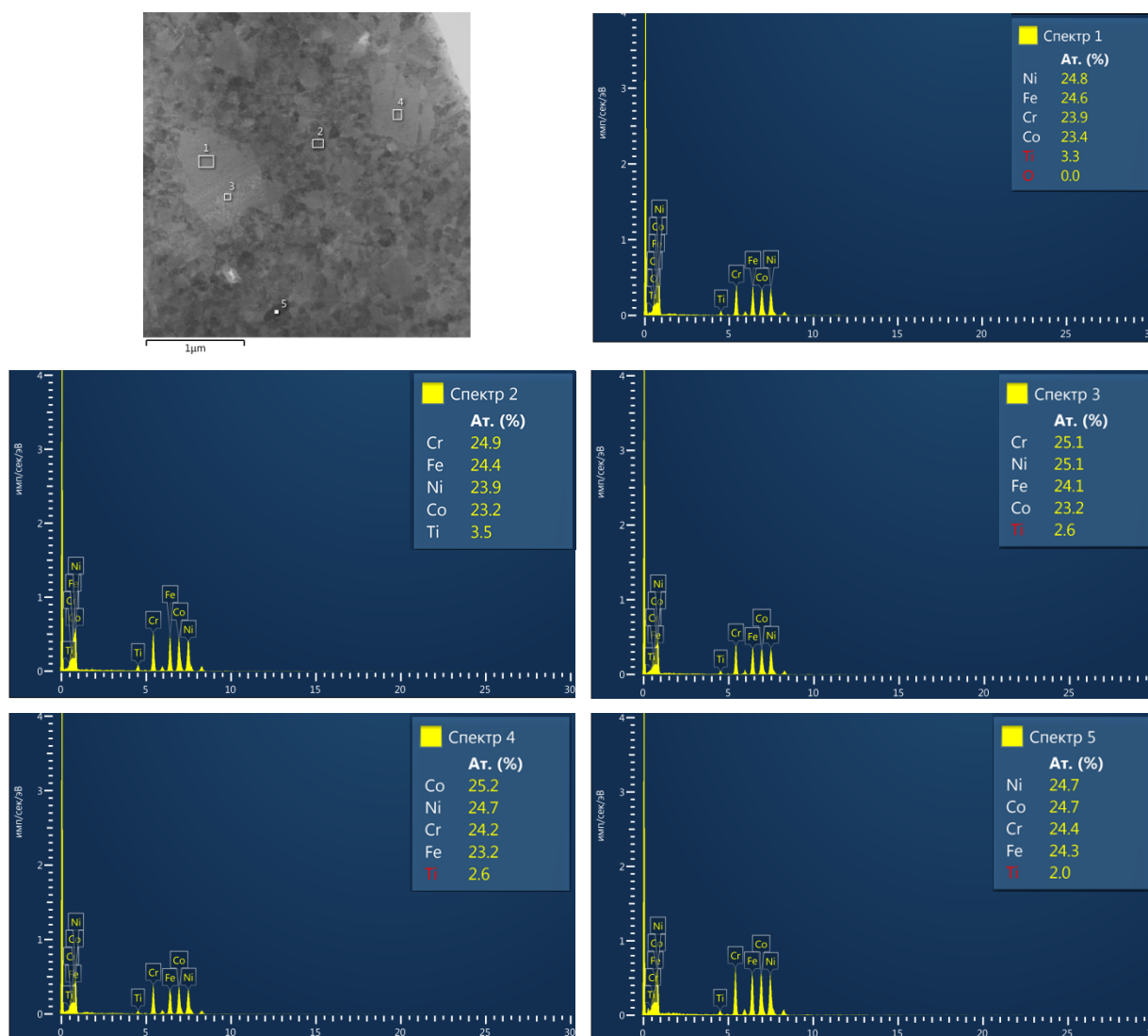
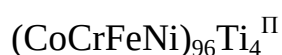


Рисунок 3.44 – Элементный состав отдельных областей сплава



Например, области, соответствующие спектрам 3–5 сплава $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}}$ (Рисунок 3.44) и спектрам 3 и 8 сплава $(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8^{\text{II}}$ (Рисунок 3.46), содержат ~50 % железа и хрома, пониженное содержание титана и могут содержать σ -фазу. Области, соответствующие спектрам 1, 2, 6 и 7 могут содержать упорядоченную интерметаллическую фазу на основе $(\text{Ni,Co,Fe})_3\text{Ti}$ со структурой типа L_{12} , которая является когерентной производной ГЦК-решётки.

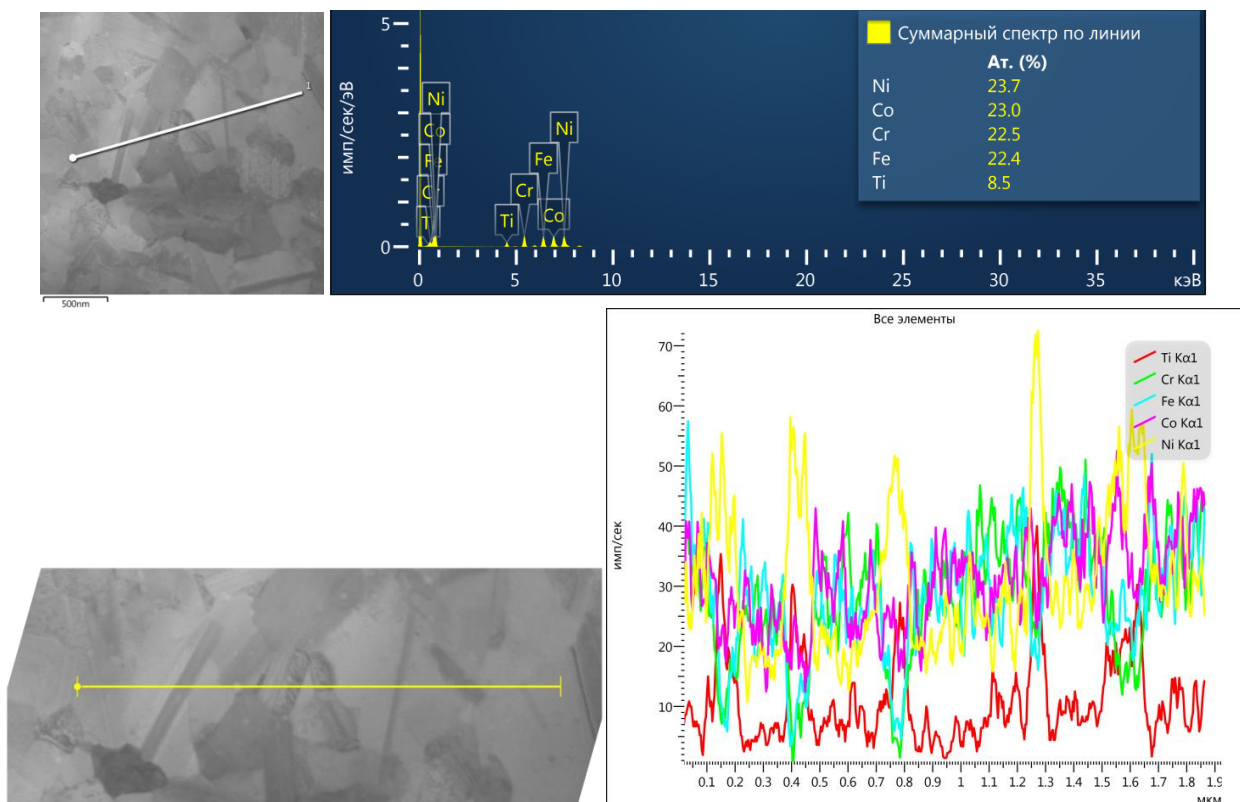


Рисунок 3.45 – Распределение элементов в различных областях структуры сплава $(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8^{\text{II}}$: Ti – красный, Cr – зеленый, Fe –голубой, Co – розовый, Ni – желтый

Данное предположение согласуется с отсутствием в дифрактограммах сплава $(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8^{\text{II}}$ рефлексов η -фазы и фаз Лавеса – соединений со сходной стехиометрией, но иной кристаллической структурой. Альтернативно, наблюдаемые области могут представлять собой обогащённые Ni и Ti зоны твёрдого раствора, в которых ещё не установился дальний порядок. Вероятно, содержание титана 8 ат.% является пороговым значением, после которого начинается активное выделение из ГЦК-твёрдого раствора вторичных фаз, доля которых существенно возрастает при дальнейшем увеличении концентрации Ti (Таблица 3.9).

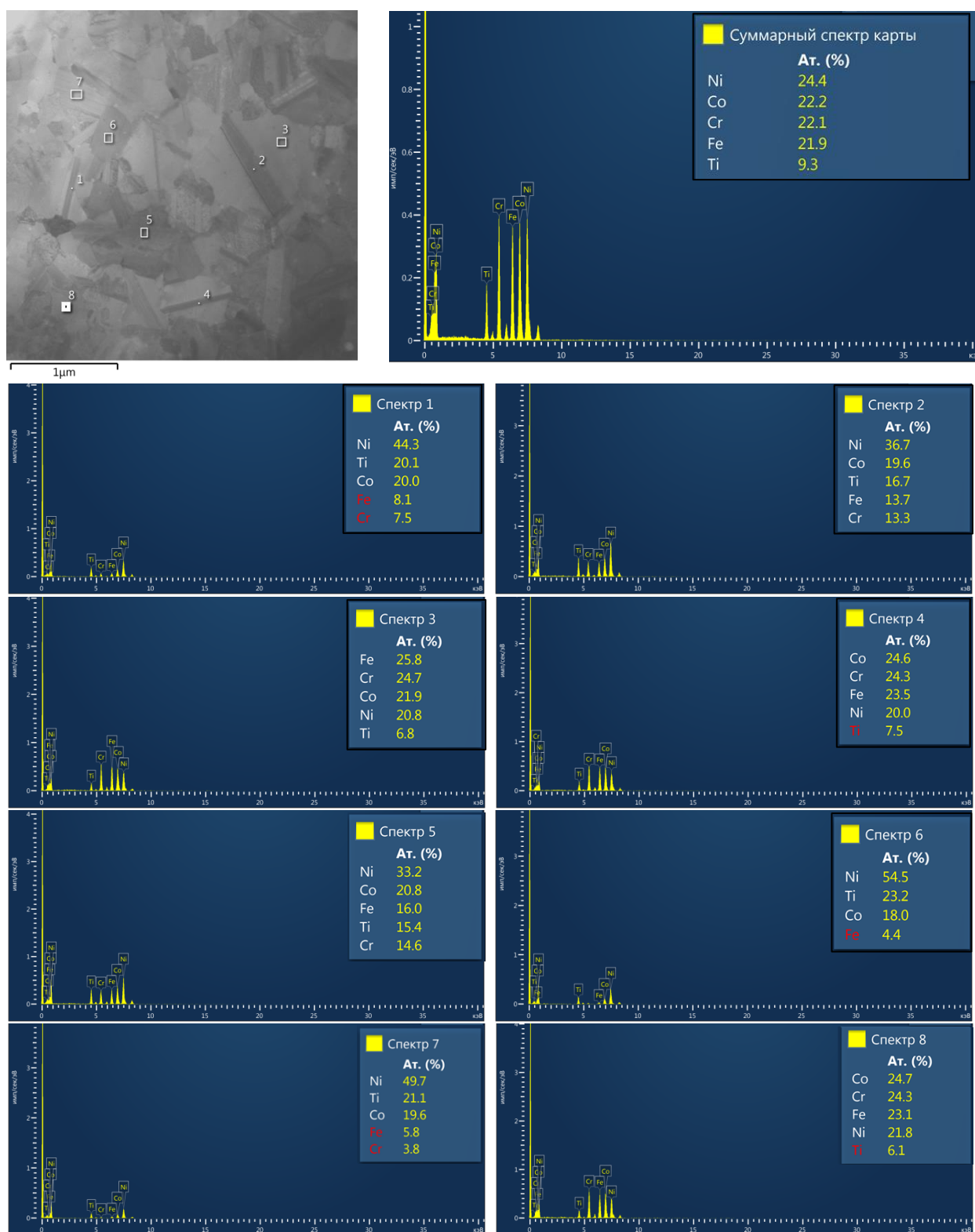


Рисунок 3.46 – Элементный состав сплава $(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8$, включая суммарный спектр и состав отдельных областей

Таким образом, полученные результаты демонстрируют, что высокоэнергетическое МЛ при 694 об./мин и соотношении масс шаров к

порошку 15:1 является мощным инструментом для управления микроструктурой и свойствами сплавов системы $(\text{CoCrFeNi})_{100-x}\text{Ti}_x$. Данный метод позволяет не только добиться эффективной гомогенизации состава, но и контролировать распределение вторичных фаз и примесей (O, N, C). Оптимизация концентрации титана и режима термической обработки позволяет сбалансировать прочность и пластичность, причём содержание Ti является в этом процессе ключевым фактором.

При высокоэнергетическом МЛ титан интенсивно взаимодействует с кислородом и азотом. Эти элементы поступают из двух источников: остаточных газов (O_2 , N_2), присутствующих в барабанах ПЦМ или адсорбированных на поверхности частиц порошков, а также из оксидных плёнок на частицах металлического порошка титана. Интенсивная пластическая деформация и постоянное обновление поверхности, характерные для процесса МЛ, дополнительно способствуют внедрению этих примесей в объём сплава. Последующее ГП приводит к дегазации, в ходе которой при нагреве удаляются физически сорбированные газы, тогда как химически связанные примеси, входящие в состав стабильных соединений (например, $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$, оксидов, нитридов, карбидов) или кристаллической решётки, остаются в материале.

Эти выделения играют двойственную роль. С одной стороны, их дисперсное распределение приводит к упрочнению материала. С другой, крупные агломераты или сплошная сетка таких выделений по границам зёрен служат концентраторами напряжений, которые способствуют зарождению и распространению трещин, приводя к значительному охрупчиванию. Хотя образование фаз типа $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$ и оксидов обычно сопровождает процессы порошковой металлургии, контроль технологических параметров позволяет не только минимизировать негативное воздействие этих соединений, но и применять их для повышения свойств сплавов.

Режим МЛ – непрерывный или периодический с интервалами охлаждения, критически влияет на формирование и распределение вторичных

фаз. При непрерывном режиме постоянный нагрев способствует отжигу дефектов на границах зёрен, ограничивая диффузию кислорода и азота внутрь зерен и усиливая их сегрегацию в приграничных областях.

Высокое химическое сродство титана к кислороду и азоту делает формирование оксинитридов энергетически выгодным. В результате эффективного связывания до 40 % всего титана переходит в фазу $Ti(O,N)$ (Таблица 3.12). В случае периодического МЛ интервалы охлаждения ограничивают тепловое воздействие, в результате чего сохраняется высокая плотность дефектов, которые могут облегчать диффузию примесей вглубь зерна и служить для них «ловушками». Это согласуется с тем, что внутризеренная концентрация кислорода в серии $(CoCrFeNi)_{100-x}Ti_x^{II}$ в несколько раз выше, чем в $(CoCrFeNi)_{100-x}Ti_x^H$.

Преобладание азота в фазе $Ti(O,N)$ (Таблица 3.12) объясняется его прямым захватом из остаточной атмосферы в процессе МЛ. В то же время кислород преимущественно связан в стабильных поверхностных оксидных плёнках и должен предварительно высвободиться, после чего его взаимодействие с титаном с образованием $Ti(O,N)$ конкурирует с окислением других элементов, таких как хром. Вероятно, в условиях, благоприятных для образования обогащенного азотом $Ti(O,N)$, большая часть кислорода не включается в оксинитрид, а перераспределяется в системе по альтернативным путям: он может формировать ультрадисперсные оксидные кластеры внутри зёрен либо растворяться в междоузлиях ГЦК-решётки. Ограниченное тепловое воздействие при периодическом МЛ в сочетании со сравнительно низкой температурой ГП (950 °C) может подавлять рост оксидных кластеров, удерживая их размер ниже предела чувствительности РСА. Этим и объясняется кажущееся противоречие: после периодического МЛ сплав содержит больше кислорода в целом, но в форме выявляемой оксинитридной фазы фиксируется лишь его малая часть.

В сплавах с высоким содержанием титана параметр решётки фазы $Ti(O,N)$ уменьшается с увеличением в ней доли кислорода. Это изменение

отражает сдвиг баланса между доступным титаном и остаточными газами. После выделения σ -фазы, обогащенной железом и хромом, титан концентрируется в ГЦК-матрице (что подтверждается ростом её параметра решётки), сохраняя высокую локальную концентрацию у дефектов и границ зёрен. Поскольку легкодоступный азот к этой стадии уже в основном исчерпан, титан начинает более активно взаимодействовать с остаточным кислородом, формируя оксинитриды с повышенным содержанием кислорода.

Следует отметить, что содержание кислорода и азота, определенное методами МРСА и расчетным путем, сопоставимо с данными, полученными методом восстановительного плавления, что подтверждает корректность результатов с учетом различия примененных методов.

Механические свойства сплавов $(\text{CoCrFeNi})_{100-x}\text{Ti}_x$ определяются сложным балансом конкурирующих механизмов. К упрочняющим факторам относятся: дисперсионное упрочнение наноразмерными частицами $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$, карбидами и оксидами; твердорастворное упрочнение, обеспечиваемое титаном и растворённым в матрице кислородом; а также, в меньшей степени, упрочнение границами зёрен. Этим факторам противодействуют процессы охрупчивания, главным образом выделение большого количества хрупких интерметаллидных фаз (σ , η , Лавеса) при повышенном содержании титана и формирование непрерывных сетей $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$ и оксидов фаз вдоль границ зёрен. Критически важным для этого баланса является распределение кислорода и азота. Несмотря на большее химическое сродство титана к кислороду, результаты экспериментов показывают, что фаза $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$ содержит в анионной подрешетке от 67 % до 100 % азота, тогда как кислород, вероятно, распределяется между твердым раствором (упрочняя его) и дисперсными оксидными включениями в матрице.

Следовательно, управляя химическим составом (в частности, содержанием Ti) и параметрами высокоэнергетического МЛ, можно целенаправленно регулировать фазовый состав и микроструктуру в системе Co-Cr-Fe-Ni-Ti. Такой подход позволяет найти оптимальные условия, при

которых упрочняющие механизмы доминируют, а негативные эффекты минимизированы, что и обеспечивает получение выдающихся механических свойств. Сплав $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}}$ демонстрирует предел прочности при изгибе – более 3,2 ГПа, предел прочности при растяжении 1,2 ГПа (на уровне сплава $\text{FeCoNiCrTi}_{0,2}$, полученного методом дуговой плавки [133]), относительное удлинение ~20 %. Благодаря таким показателям данный сплав относится к числу наиболее прочных высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) в сопоставимых температурных условиях (Рисунок 3.47).

Высокие механические свойства сплава $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}}$ обусловлены главным образом дисперсионным упрочнением карбидами, оксидами, частицами $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$ и σ -фазы, и распределением их в объеме матрицы, что подтверждено методами РСА, СЭМ и ПЭМ. Данные согласуются с результатами ряда исследований, в которых также отмечается упрочнение сплавов на основе CoCrFeNi нанодисперсными выделениям [128, 133, 234-236].

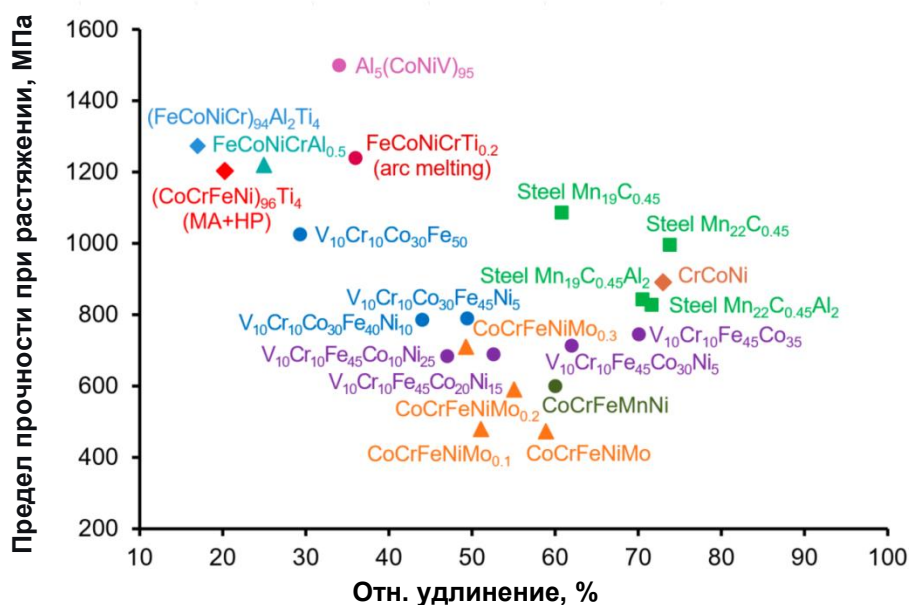


Рисунок 3.47 – Сравнение относительного удлинения и предела прочности при растяжении при комнатной температуре для ВЭС и эталонных сталей (данная работа, [11, 95, 119, 120, 128, 133, 223, 234, 237, 238]). Сплав

$(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}}$ выделен красным цветом

3.7 Обобщение результатов сравнения сплавов $(\text{CoCrFeNi})_{100-x}\text{Ti}_x$, изготовленных с помощью непрерывного и периодического МЛ

Проведённые исследования позволили установить влияние режима МЛ – непрерывного или периодического, на фазовый состав, микроструктуру и механические свойства сплавов системы $(\text{CoCrFeNi})_{100-x}\text{Ti}_x$ ($x = 4, 8, 12, 20$ ат.%) после ГП. Наилучший комплекс механических свойств продемонстрировал сплав $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}}$, полученный периодическим МЛ: предел прочности при изгибе $>3,2$ ГПа, при растяжении $1,2$ ГПа, относительное удлинение $20,3$ %. По сравнению с аналогом $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4$, синтезированным с помощью непрерывного МЛ, это соответствует увеличению прочности при растяжении и изгибе в $4,8$ и $5,8$ раза соответственно, относительного удлинения – в 85 раз.

Микроструктура сплава $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}}$ (по данным РФА, СЭМ, ПЭМ) характеризуется преобладающей ГЦК-матрицей (~ 98 %) с дисперсным распределением небольших количеств σ -фазы, $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$ и карбидов хрома внутри зёрен, что обеспечивает дисперсионное упрочнение сплава. Значительная часть кислорода не включается в фазу $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$, а вероятнее всего, растворена в ГЦК-решётке или присутствует в виде ультрадисперсных оксидных кластеров.

В сплаве $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_8^{\text{II}}$ оксинитридная фаза отсутствует, что исключает ее вклад в дисперсионное упрочнение и приводит к снижению свойств по сравнению со сплавом $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}}$. При содержании титана выше 12 ат.% преобладающими становятся хрупкие интерметаллические фазы (σ , η и Лавеса), из-за чего общий упрочняющий эффект нивелируется.

В сплавах, полученных методом непрерывного МЛ, с содержанием Ti до 8 ат.%, суммарная доля σ -фазы и $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$ достигает ~ 6 %. При этом оксинитридная фаза, в отличие от сплавов серии $(\text{CoCrFeNi})_{100-x}\text{Ti}_x$, преимущественно локализуется на границах зёрен. При содержании Ti 12 ат.% внутри зёрен формируется значительный объём σ -фазы. То, что это

сопровождается некоторым приростом прочности, указывает на изначально слабое дисперсионное упрочнение в сплавах, полученных непрерывным МЛ.

В целом, механические свойства сплавов, полученных методом периодического МЛ, существенно превосходят по свойствам аналоги, синтезированные непрерывным МЛ, которые характеризуются относительно низкой прочностью и крайне малой пластичностью. Дисперсные частицы вторичных фаз (Ti(O,N) и σ), наноразмерные оксиды и карбиды, распределённые в матрице – ГЦК твёрдом растворе ВЭС системы Co-Cr-Fe-Ni-Ti, служат эффективными барьерами для движущихся дислокаций. Оптимальное содержание и распределение таких дисперсных включений, обеспечивающее компромисс прочность-пластичность, достигнуто в сплаве $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}}$, полученном методом периодического МЛ с последующим ГП.

Исследование подтверждает эффективность высокоэнергетического периодического МЛ как метода изготовления порошковых ВЭС с высокими механическими свойствами. При этом критически важен контроль не только количественного содержания вторичных фаз и выделений, но и их распределения в объёме материала. Не менее важно и управление за содержанием примесей (O, N, C), что в совокупности определяет успех проектирования перспективных высокопрочных ВЭС.

ГЛАВА 4. ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТАЛЛ-АЛМАЗНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ВЭС СИСТЕМЫ Co-Cr-Fe-Ni-Ti

4.1. Получение компактных металл-алмазных композитов на основе ВЭС системы Co-Cr-Fe-Ni-Ti и качественная оценка адгезии ВЭС к алмазному монокристаллу

Существующие методики расчёта адгезионной прочности по результатам испытаний объёмных металл-алмазных композитов обладают рядом недостатков. Например, они не учитывают ориентацию алмазных зёрен и не позволяют оценить влияние неоднородности распределения алмаза в матрице. На практике качество адгезии металлической матрицы к алмазному монокристаллу можно оценить, анализируя микроструктуру изломов металл-алмазных композитов [239]. Согласно классическим представлениям о разрушении композитов, магистральная трещина распространяется по наименее прочной структурной составляющей или вдоль межфазной границы. Наличие в связке карбидообразующих элементов – титана и хрома, способствует улучшению адгезии матрицы к алмазу и, как следствие, повышает прочность удержания алмазных зёрен [170].

Для исследования адгезии были получены металл-алмазные композиты на основе ВЭС $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}}$ и $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}^{\text{II}}$, содержащие 10 об.% алмазного порошка.

На Рисунке 4.1 представлены фрактографии изломов образцов металл-алмазных композитов с матрицами $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}}$ и $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}^{\text{II}}$. Все алмазные монокристаллы разрушены хрупко, о чём свидетельствуют характерные ступенчатые сколы на их поверхности. Разрушение композитов сопровождалась транскристаллитным разрушением алмазных зёрен: во всех случаях магистральная трещина проходила по объёму зерна алмаза, а не по

границе раздела «металл–алмаз». Это указывает на высокую адгезионную прочность связки, превышающей прочность самого алмаза. Следует отметить, что связка после деформации плотно прилегала к алмазным монокристаллам, что может быть следствием образования карбидов на границе раздела. Действительно, на границе раздела обнаружен промежуточный слой толщиной ~20 нм, вероятно, содержащий карбиды. Совокупность этих структурных особенностей свидетельствует о том, что адгезионная прочность на границе «металл-алмаз» обеспечивается не только ван-дер-ваальсовым взаимодействием, но и, вероятно химической реакцией карбидообразующих элементов с поверхностью алмаза.

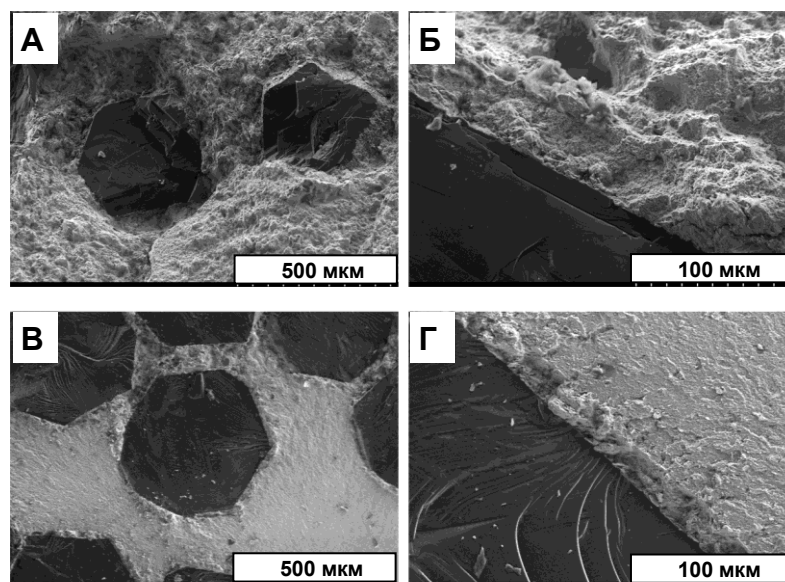


Рисунок 4.1 – Фрактография изломов металл-алмазных композитов со связкой $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}}$ (а, б) и $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}^{\text{II}}$ (в, г)

4.2 Исследование взаимодействия алмаза с ВЭС Co-Cr-Fe-Ni-Ti в процессе нагрева методом ПЭМ *in situ*

Процессы на границе «металл-алмаз» в композитах на основе сплава $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$ изучали *in situ* в колонне ПЭМ в интервале температур 20 °С – 900 °С. Композиты получали магнетронным распылением. Данный

подход обеспечивает формирование границы с плотным механическим контактом без начального химического взаимодействия, что сохраняет поверхность алмаза и создаёт нанокристаллическую структуру покрытия, аналогичную структуре механически легированных порошков до их консолидации. На Рисунке 4.2 представлена металл-алмазная ламель до нагрева. Ровная граница раздела содержит промежуточный слой аморфного углерода толщиной 4 – 5 нм.

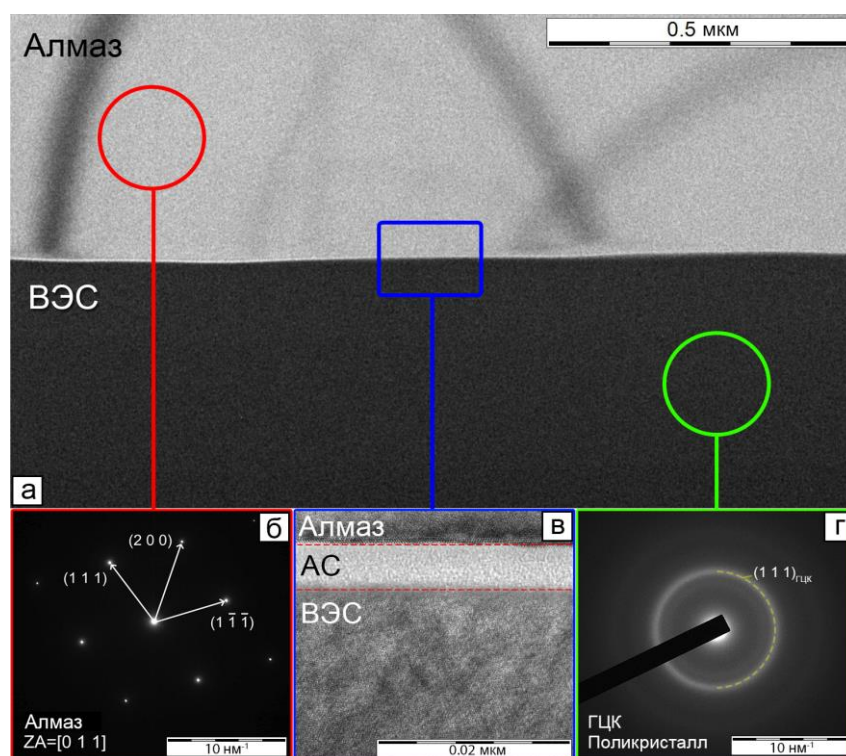


Рисунок 4.2 – Ламель $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$ –алмаз до нагрева: изображение в светлом поле (а); микродифракция (SAED) алмаза (б); изображение границы раздела (ПЭМ-ВР) (в); микродифракция (SAED) покрытия (г)

Химическая однородность покрытия подтверждена данными ЭСД-картирования (Рисунок 4.3). Дифракционный анализ указывает на формирование ГЦК твёрдого раствора. ПЭМ-ВР показывает нанокристаллическую структуру, в которой лишь локальные области обладают ближним атомным порядком (Рисунок 4.2). Подобная структура типична для многокомпонентных покрытий, полученных магнетронным

распылением при низких температурах, где медленная диффузия подавляет образование хорошо упорядоченной кристаллической решётки.

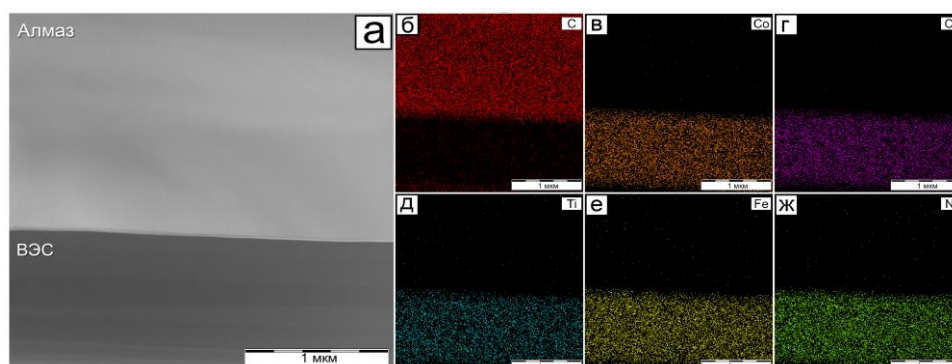


Рисунок 4.3 – Карта ЭДС ламели $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$ –алмаз до нагрева: изображение в режиме сканирующей ПЭМ (а), карты распределения элементов С (б), Со (в), Сг (г), Тi (д), Fe (е), Ni (ж)

При нагреве до 500 °С значительных изменений в структуре образца не отмечено. Однако при этой температуре в покрытии фиксируется появление фазы с ОЦК-решёткой, близкой по параметрам к α -Fe (обозначено зеленым на Рисунке 4.4 г). На границе раздела $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$ –алмаз сохраняется тонкий промежуточный слой аморфного углерода, не прореагировавший с покрытием (Рисунок 4.4 а). Хотя общая картина дифракции остаётся сходной с полученной до нагрева, дифракционные кольца от плоскостей ГЦК-фазы становятся уже и контрастнее (Рисунок 4.4 г), что свидетельствует о повышении степени кристаллического порядка после термообработки.

При 600 °С началось взаимодействие покрытия с алмазом. Состав покрытия стал неоднородным: на удалении от алмаза были обнаружены ГЦК- и ОЦК-фазы (Рисунок 4.5 г).

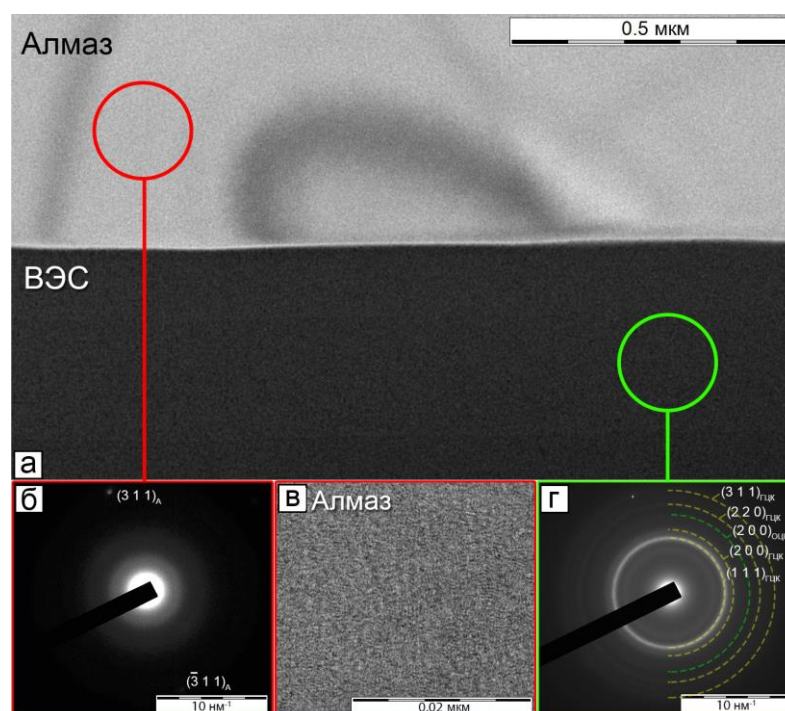


Рисунок 4.4 – Ламель $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$ –алмаз при 500 °С: изображение в светлом поле (а); микродифракция (SAED) алмаза (б); изображение границы раздела (ПЭМ-ВР) (в); микродифракция (SAED) покрытия (г)

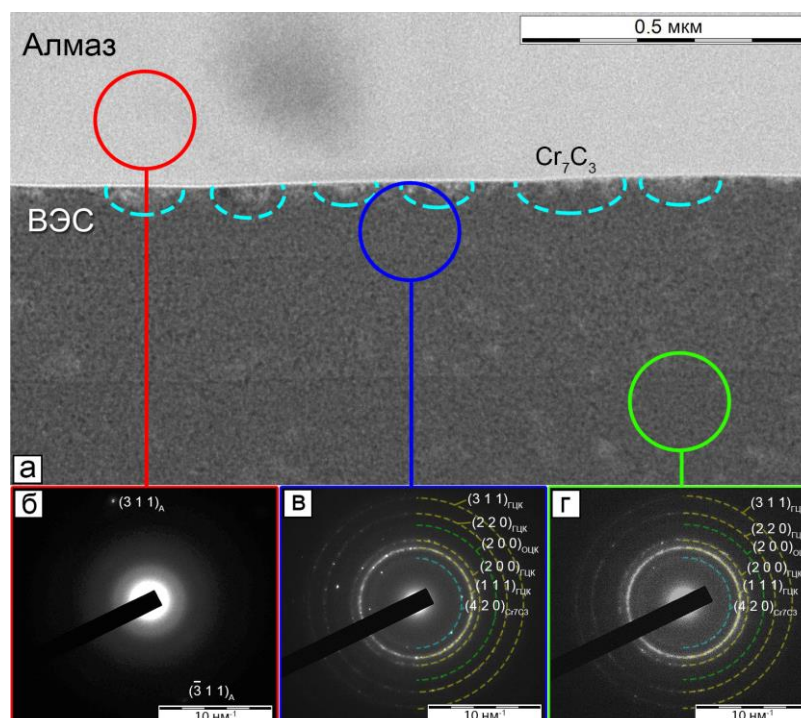


Рисунок 4.5 – Ламель $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$ –алмаз при 600 °С: изображение в светлом поле (а); микродифракция (SAED): алмаза (б), покрытия ВЭС в области, прилегающей к границе раздела (в), внешней области покрытия (г)

На границе раздела CoCrFeNiTi–алмаз наблюдались области размером 20 – 30 нм с более светлым контрастом (Рисунок 4.5 а, показаны полукольцами). Их дифракционные рефлексы соответствовали межплоскостному расстоянию $d = 0,2419$ нм, что близко к плоскости (420) фазы Cr_7C_3 (справочное значение по картотеке ICDD № 01-071-3789 составляет $d = 0,2293$ нм) (рис. 4.5 в). Данная фаза имеет гексагональную кристаллическую решётку (пространственная группа $P6_3mc$). Отклонение от справочного значения может быть вызвано частичным замещением атомов Cr на более крупные атомы Ti. Количественно оценить доли Ti и Cr в карбиде $(\text{Cr,Ti})_7\text{C}_3$ по закону Вегарда не представляется возможным, поскольку Ti_7C_3 является метастабильным соединением, для которого расчётные параметры решётки не приведены в общедоступных обзорах и базах данных. Однако, согласно результатам экспериментов разных авторов, карбид хрома $(\text{Cr,Ti})_7\text{C}_3$ может содержать до 2 ат.% Ti [240].

При нагреве ламели до 700°C процессы на границе раздела интенсифицировались. Перед изотермической выдержкой на поверхности алмаза на расстоянии ~ 50 нм от границы сформировались многочисленные нанокластеры диаметром 7 – 10 нм и толщиной в несколько атомных слоев (Рисунок 4.6). Точечный характер указывает на их образование по механизму газового транспорта. Металлическое покрытие $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$ при этой температуре представляет собой смесь ГЦК- и ОЦК-твёрдых растворов и карбида с размером зёрен ~ 20 нм.

В ходе выдержки при 700°C наблюдалось распространение металлического покрытия от границы раздела по поверхности алмаза (Рисунок 4.7 б). Дифракционный анализ этих областей выявил рефлексы, соответствующие кристаллическим решеткам твёрдого раствора на основе Ni, графита и алмаза. Всё это подтверждает, что начавшийся процесс графитизации происходит на поверхности, а не в объёме алмаза.

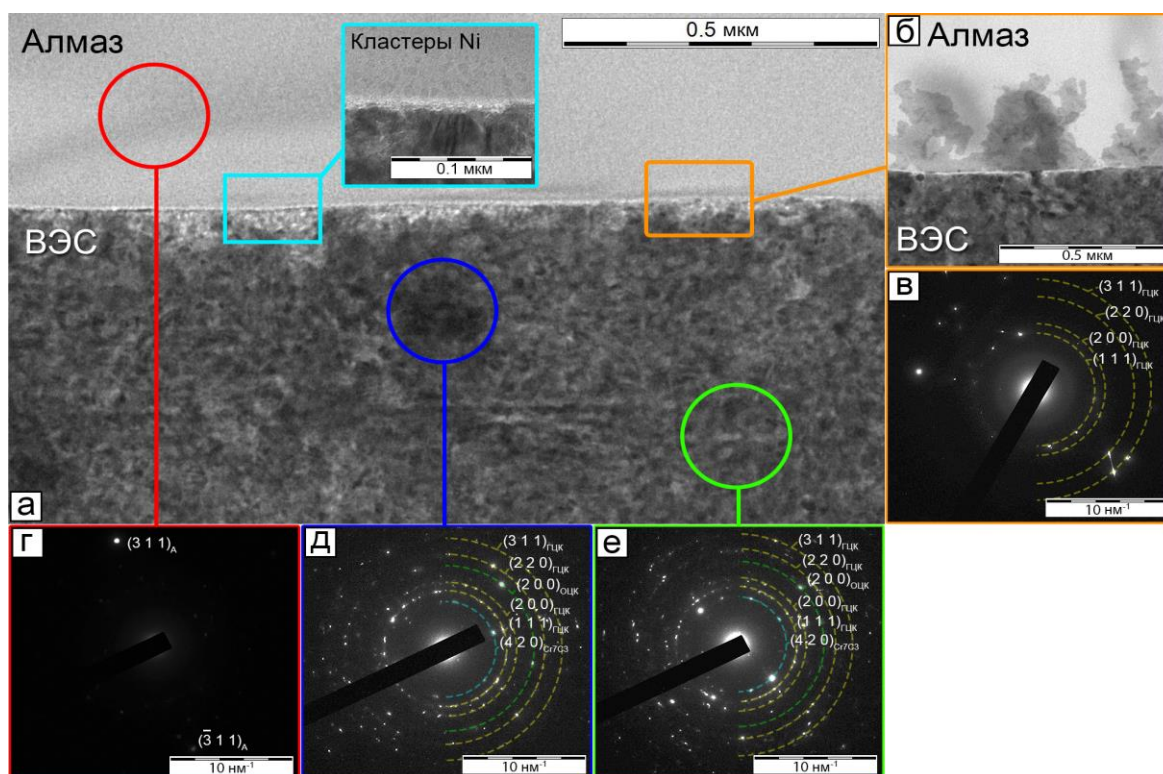


Рисунок 4.6 – Ламель $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$ –алмаз при 700 °С: изображение в светлом поле (а); обогащенное никелем покрытие на алмазе (б); микродифракция (SAED): обогащенного никелем покрытия (в); алмаза (г); покрытия ВЭС вблизи границы раздела (д); внешней части покрытия ВЭС (е)

После нагрева до 800 °С в ламели можно выделить пять зон (Рисунок 4.7): интактный алмаз (Z1); отдельные «капли» ГЦК-фазы, обогащенной никелем (Z2); графитоподобный углерод с фибриллярной морфологией (Z3); крупные зёрна карбидов (Z4); металлическое покрытие – смесь обеднённого никелем ГЦК-раствора и карбидов (Z5). Вблизи границы раздела $(\text{$

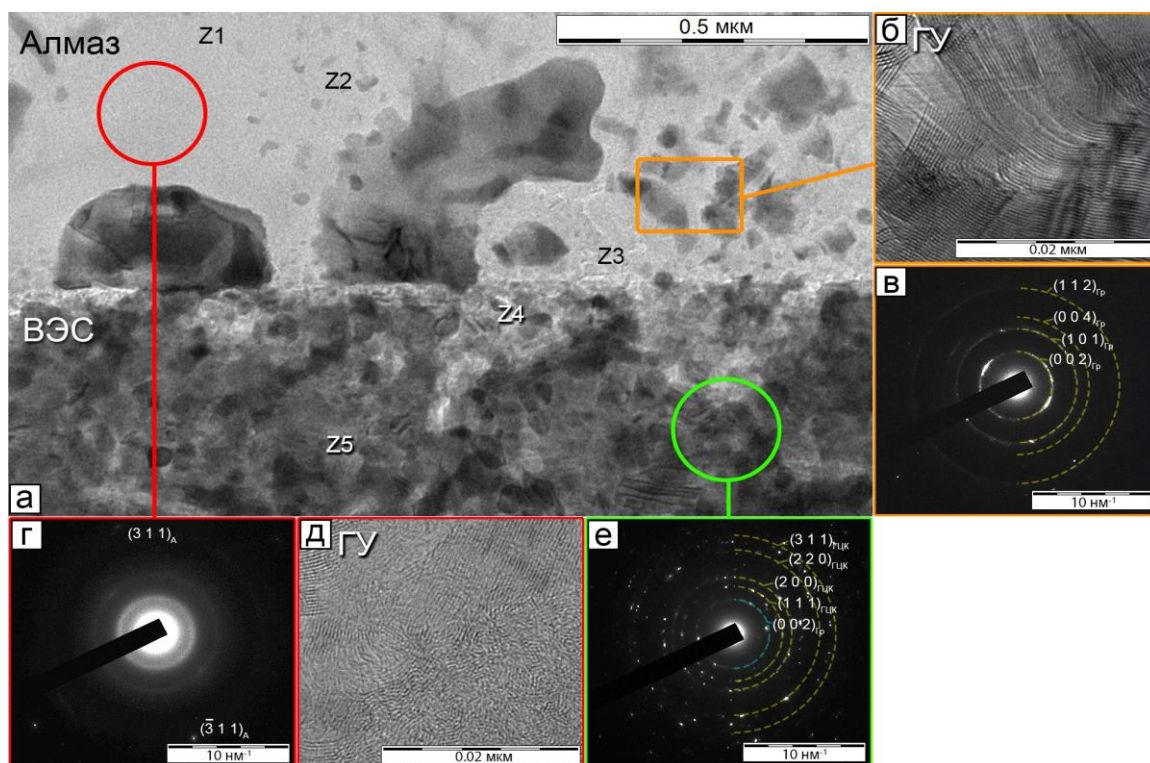


Рисунок 4.7 – Ламель $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$ –алмаз при 800 °С: изображение в светлом поле (а); графитоподобный углерод (б); микродифракция (SAED): графитоподобного углерода (в); алмаза (г); графитоподобного углерода в зоне Z3 (д); покрытия (е)

Поскольку значительная часть Ni, Co и Fe входит в состав катализирующих «капель», приграничный слой покрытия обогащается Cr, что обуславливает преобладание карбидов хрома. Увеличенный параметр решётки позволяет предположить частичное замещение хрома титаном, с формированием карбида $(\text{Cr,Ti})_7\text{C}_3$. Однако присутствие в зоне Z4 атомов Fe и Co (по данным ЭДС) не исключает возможности частичного замещения Cr этими элементами, хотя их карбидообразующая способность намного ниже, чем у Cr и Ti. Не исключено также, что Fe и Co являются элементами матрицы, в которой формируется $(\text{Cr,Ti})_7\text{C}_3$. Углерод, не связавшийся в карбиды на границе, диффундирует вглубь покрытия по границам зёрен, образуя мелкодисперсные карбиды в зонах Z4 и Z5 и, возможно, растворяясь в ГЦК-твёрдом растворе.

Структура границы $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$ –алмаз стабилизируется при 900 °С

(Рисунок 4.8). В образце сохраняются те же зоны, что и при 800 °С, состав которых определен методом ЭДС. Покрытие на поверхности алмаза (Z2) представляет собой твёрдый раствор на основе никеля (Ni, Co, Fe, Cr) с близким содержанием металлов группы железа (~33 ат.%). Зона (Z5) обеднена Cr и содержит пониженное содержание Ti: Co – 31,6 ат.%, Ni – 29,6 ат.%, Fe – 26,4 ат.%, Ti – 9,4 ат.%, Cr – 3,0 ат.%. Повышение температуры активировало рекристаллизацию, что привело к росту размера зёрен в покрытии с 80 до 250 нм.

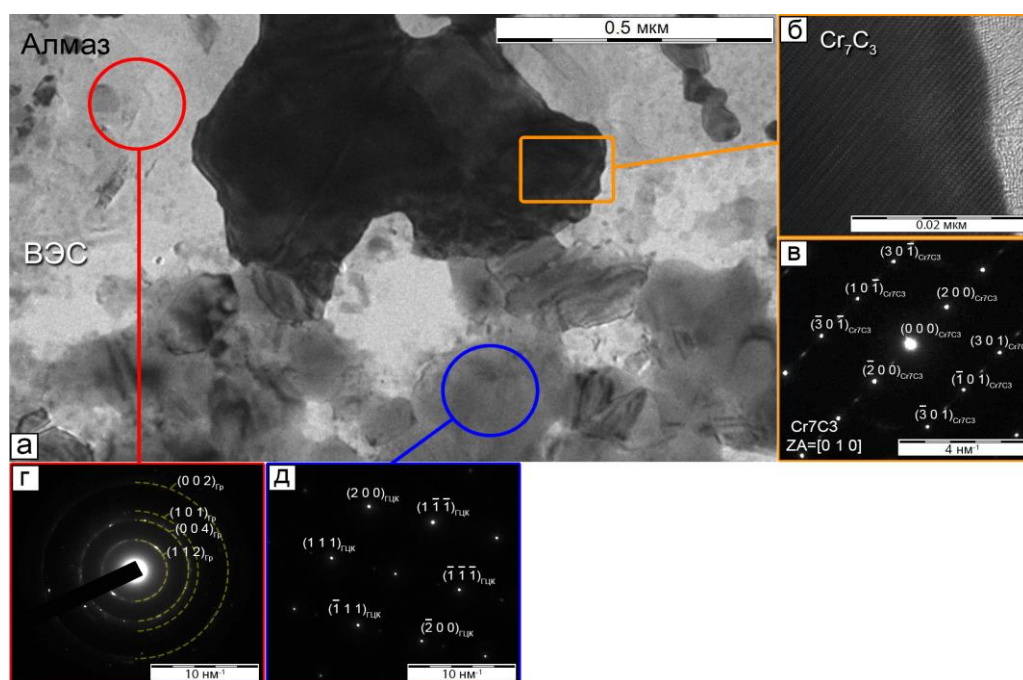


Рисунок 4.8 – Ламель $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$ –алмаз при 900 °С: изображение в светлом поле (а); Cr_7C_3 (б); микродифракция (SAED): Cr_7C_3 (в); слоя графитоподобного углерода (г); зерна ГЦК-фазы в покрытии (д).

Таким образом, эксперимент *in situ* нагрева ламели $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$ –алмаз в колонне ПЭМ установил температурные рамки ключевых фазовых и структурных превращений на границе раздела. Взаимодействие покрытия с алмазом начинается при 600 °С, когда на границе раздела появляются области размером 20 – 30 нм, идентифицированные как двойной карбид $(\text{Cr,Ti})_7\text{C}_3$ с преобладанием хрома. При 600 °С – 700 °С на поверхности алмаза образуются

дискретные кластеры на основе Ni, которые в результате поверхностной диффузии компонентов ВЭС (Ni, Fe, Co) превращаются в тонкие покрытия, что приводит к частичной графитизации алмаза. При 800 °С происходит полная графитизация участков алмаза покрытых диффундировавшими компонентами ВЭС. Образовавшийся поликристаллический графит взаимодействует с Cr и Ti, концентрация которых в приграничном слое возрастает вследствие расхода Ni, Fe и Co на поверхностную диффузию. Результатом этой реакции является формирование слоя карбида $(Cr,Ti)_7C_3$ с преобладанием хрома. При 900 °С доля карбида на границе раздела и в приграничном слое еще более увеличивается, параллельно происходит рост зёрен в покрытии (Рисунок 4.9).

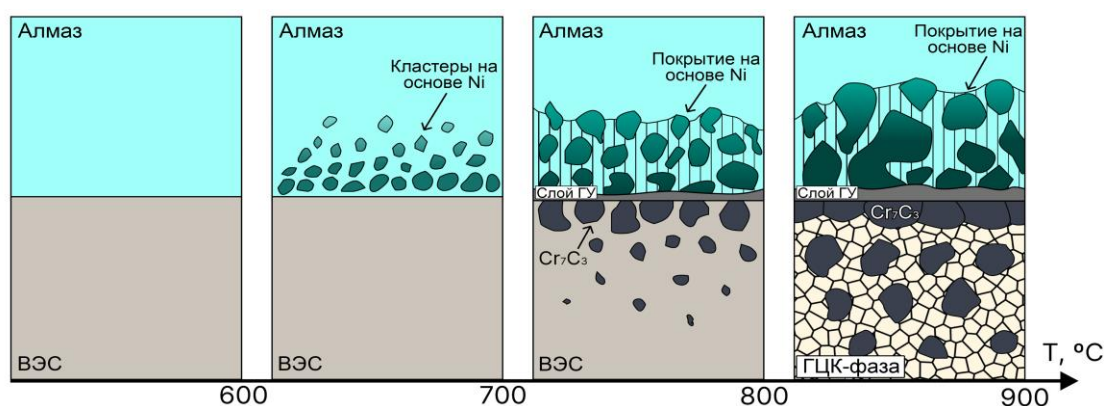


Рисунок 4.9 – Схема взаимодействия между ВЭС $(CoCrFeNi)_{88}Ti_{12}$ и алмазом

Ключевой особенностью данного исследования было использование алмаза с предварительно нанесённым методом магнетронного распыления покрытием из исследуемого материала. Это позволило минимизировать воздействие на алмаз на начальном этапе эксперимента. Такой подход представляется перспективным для исследования стадийности межфазных взаимодействий в многокомпонентных системах.

ГЛАВА 5. СРАВНЕНИЕ СПОСОБОВ УПРОЧНЕНИЯ СПЛАВА ВТОРИЧНЫМИ ФАЗАМИ ИЛИ ДИСПЕРСНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ. ИЗГОТОВЛЕНИЕ И ИСПЫТАНИЕ АЛМАЗНЫХ СЕГМЕНТОВ

Одной из задач данной части работы являлась разработка сплавов системы Co-Cr-Fe-Ni, модифицированных нанодисперсными добавками WC и ZrO₂. В рамках этой задачи было изучено влияние данных добавок на микроструктуру, фазовый состав, механические и трибологические свойства получаемых композитов.

5.1. Обоснование модификации среднеэнтропийного сплава Co-Cr-Fe-Ni дисперсными наночастицами WC и ZrO₂

Легирование сплавов системы Co-Cr-Fe-Ni дополнительными элементами позволяет целенаправленно менять их фазовый состав и микроструктуру, что значительно расширяет диапазон механических свойств и потенциальные области применения. В ВЭС на основе CoCrFeNi реализуются различные механизмы упрочнения, обеспечивающие значительное улучшение характеристик по сравнению с базовым составом, что подробно рассмотрено в гл. 1 и 3. Однако ключевой технологической проблемой, актуальной как для литейного, так и для порошкового способа производства, остаётся управление составом и распределением упрочняющих фаз. Как показано в главе 3, достижение их оптимальной концентрации и дисперсности представляет основную сложность.

Перспективным решением этой задачи является прямое введение упрочняющих фаз (оксидов, карбидов) в смесь элементных порошков на стадии МЛ [241-243]. Ожидается, что дисперсное упрочнение сплава CoCrFeNi наночастицами карбида вольфрама (WC) и диоксида циркония (ZrO₂), обладающих высокой твердостью и термостойкостью, позволит

существенно повысить его прочностные и трибологические характеристики. МЛ порошков с последующим ГП должно обеспечить равномерное распределение наночастиц в матрице CoCrFeNi. Таким образом, разрабатываемые композиты могут применяться для изготовления инструментальных материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами.

5.2 Исследование влияния дисперсных наночастиц WC и ZrO₂ на микроструктуру, фазовый состав и механические свойства компактированных СЭС системы Co-Cr-Fe-Ni

Объектами исследования служили сплавы системы Co-Cr-Fe-Ni, содержащие наночастицы WC или ZrO₂. Компактные образцы получали методом ГП порошковых композиций, синтезированных путем МЛ элементных порошков Co, Cr, Fe, Ni, взятых в эквиатомном соотношении, с добавлением WC и ZrO₂ в количестве 0,5, 1 и 2 об.% (далее концентрации WC и ZrO₂ приведены в объёмных процентах). Свойства исходных порошков приведены в Таблице 2.1.

Режим синтеза композитов на основе CoCrFeNi, упрочнённых WC и ZrO₂, подбирали с учётом термодинамических расчётов, прогноза фазового состава и специфики их целевого применения – в качестве связки для алмазного инструмента. Конфигурационная энтропия эквиатомного сплава CoCrFeNi $\Delta S_{\text{конф}} \approx 1,386R$ (11,5 Дж/(моль·K)), что соответствует классификации среднеэнтропийного сплава ($\Delta S < 1,5R$). Энтальпия смешения, рассчитанная на основе данных для бинарных пар (Таблица 3.3) с помощью Thermo-Calc, $\Delta H_{\text{смеш}} = -4,28$ кДж/моль. Это значение указывает на умеренную тенденцию к упорядочению, недостаточную для образования интерметаллидов, и свидетельствует о стабильности твёрдого раствора при высоких температурах.

Термодинамический параметр Ω , определяющий баланс между

энтропийными и энтальпийными эффектами в системах ВЭС и СЭС, для сплава CoCrFeNi равен $\sim 5,04$. В совокупности с высоким значением $VEC = 8,25$, и малым различием атомных радиусов ($\delta \approx 1,18 \%$) это позволяет прогнозировать формирование стабильного ГЦК твёрдого раствора, что подтверждает хорошую термодинамическую стабильность сплава CoCrFeNi.

Высокое соотношение масс шаров и порошка (15:1) и большая скорость вращения (694 об./мин) при МЛ обеспечивают интенсивную пластическую деформацию и измельчение, что существенно ускоряет процессы диффузии и образования твёрдых растворов. Эффективность данного подхода подтверждается результатами, полученными в разделе 3.2, где уже после 15 минут МЛ в системе Co-Cr-Fe-Ni-Ti наблюдалось образование твёрдых растворов (ГЦК и ОЦК) из смеси исходных порошков. Кроме того, применение коротких циклов обработки с промежуточным охлаждением предотвращает перегрев и преждевременный отжиг дефектов, что подтверждается данными, представленными в разделе 3.6.

Критерием выбора режима ГП стала минимизация температурного воздействия на алмазные зерна ($T \leq 950 \text{ }^{\circ}\text{C}$) при сохранении оптимальных прочностных и эксплуатационных характеристик сплава. Малый размер частиц и высокая химическая однородность механически легированного порошка позволяют снизить температуру и время гомогенизации. Применение давления 35 МПа обеспечивает не только уплотнение материала, но и пластическую деформацию частиц уже при $950 \text{ }^{\circ}\text{C}$, а короткая выдержка позволяет избежать нежелательного роста зерен, что подтверждается результатами, полученными в разделах 3.5 и 3.6.

Поэтому МЛ исходных порошков проводили в два цикла по 15 минут при скорости вращения 694 об./мин, с промежуточным 5-минутным охлаждением при 30 об./мин. Обработку осуществляли в атмосфере аргона при соотношении масс шаров и порошка 15:1 (300 г шаров на 20 г порошка), после чего проводили ГП в вакууме при температуре $950 \text{ }^{\circ}\text{C}$, давлении 35 МПа и изотермической выдержке в течение 3 минут. В результате были получены

две серии образцов сплавов: (CoCrFeNi) + x % WC и (CoCrFeNi) + x % ZrO₂ (x = 0,5, 1, 2 об.%). Сравнительное исследование влияния нанодисперсных добавок WC и ZrO₂ на механические свойства сплава CoCrFeNi (Таблица 5.1) показало, что максимальной твердостью обладают сплавы, содержащие 1 % WC (73 HRA) или 1 % ZrO₂ (72,5 HRA). Увеличение или уменьшение содержания добавок приводило к незначительному снижению твердости в обеих сериях образцов. Все компактные образцы имели высокую относительную плотность (97 % – 99 %) от теоретической. Плотность WC-содержащих сплавов была выше, чем у сплавов, содержащих ZrO₂, что, вероятно, связано с более высокой плотностью карбида вольфрама. Максимальной плотностью 8,18 г/см³ обладал сплав с 1 % WC.

Таблица 5.1 – Механические свойства сплавов (CoCrFeNi) + x% WC/ZrO₂ (x = 0,5, 1, 2 об.%)

Состав	Твердость, HRA	ρ , г/см ³	$\rho_{\text{отн.}}$, %	$\sigma^B_{\text{раст.}}$, МПа	ϵ , %	$\sigma^B_{\text{изг.}}$, МПа
(CoCrFeNi) + 0,5 % WC	72,1 ± 0,4	8,11 ± 0,09	98,1	1248 ± 135	1,13 ± 0,22	2042 ± 6
(CoCrFeNi) + 1 % WC	73,0 ± 0,9	8,18 ± 0,07	98,6	1292 ± 37	1,35 ± 0,07	2267 ± 66
(CoCrFeNi) + 2 % WC	70,4 ± 0,5	8,14 ± 0,09	97,1	1166 ± 22	1,93 ± 0,23	2180 ± 16
(CoCrFeNi) + 0,5 % ZrO ₂	70,3 ± 0,7	8,03 ± 0,10	97,7	1212 ± 12	2,30 ± 0,65	2041 ± 27
(CoCrFeNi) + 1 % ZrO ₂	72,5 ± 1,0	8,07 ± 0,11	98,4	1360 ± 70	1,36 ± 0,45	2120 ± 143
(CoCrFeNi) + 2 % ZrO ₂	71,0 ± 0,4	8,09 ± 0,08	98,9	1185 ± 24	1,60 ± 0,54	2285 ± 31

В серии сплавов, легированных карбидом вольфрама, наибольшей прочностью обладал состав с 1 % WC: $\sigma^B_{\text{раст.}} = 1292$ МПа, $\sigma^B_{\text{изг.}} = 2267$ МПа. В серии сплавов, содержащих диоксид циркония, максимальное значение $\sigma^B_{\text{раст.}} = 1360$ МПа зарегистрировано для варианта с 1 % ZrO₂, тогда как максимальное значение $\sigma^B_{\text{изг.}} = 2285$ МПа зафиксировано для сплава с 2 %

ZrO₂ и это наилучший показатель для сплавов обеих серий. Прочность исследуемых образцов значительно превысила значения, характерные для базовых сплавов CoCrFeNi без дисперсных и легирующих добавок: $\sigma_{\text{раст.}}^B \approx 400 - 580$ МПа для литых и ≤ 710 МПа для порошковых аналогов [94-97].

Предполагается, что наночастицы WC или ZrO₂ в многокомпонентном однофазном твердом растворе затрудняют движение дислокаций, выступая в качестве препятствий, что приводит к увеличению прочности и твердости. Согласно литературным данным, добавление наноразмерных частиц закрепляет границы зерен, препятствуя их дальнейшему росту. Это позволяет сохранить ультрамелкозернистую структуру, что способствует повышению прочности благодаря эффекту Холла-Петча [127, 244].

Как WC-содержащие, так и ZrO₂-содержащие сплавы имели низкую пластичность: максимальное относительное удлинение $\varepsilon = 2,3$ % наблюдалось у сплава (CoCrFeNi) + 0,5 % ZrO₂ (см. Таблица 5.1). Это значительно ниже, чем у CoCrFeNi сплавов, не содержащих дисперсных и легирующих добавок (см. раздел Введение). Очевидно, упрочнение за счёт твёрдых частиц может сопровождаться потерей пластичности сплавов, ограничивая способность материала к пластической деформации без разрушения.

Таким образом, введение 1 % WC или 1 % – 2 % ZrO₂ значительно повысило прочность сплавов CoCrFeNi, подтвердив эффективность упрочнения дисперсными наночастицами. Однако низкая пластичность свидетельствует о том, что одновременное достижение высоких показателей прочности и пластичности все еще является трудной задачей.

Сплавы (CoCrFeNi) + 1 % WC и (CoCrFeNi) + 2 % ZrO₂, обладающие максимальной прочностью на изгиб, были отобраны для фазового анализа, выявившего преимущественно ГЦК-фазу с параметрами решётки 0,35642 нм и 0,35669 нм соответственно (Рисунок 5.1, Таблица 5.2). Наблюдаемая структура характерна для сплавов на основе металлов триады железа, а значения параметра решётки занимают промежуточное положение между

значениями для чистых металлов – Fe (0,3660 нм), Co (0,3545 нм) и Ni (0,3524 нм) (ICDD: 00-052-0513, 00-015-0806, 00-004-0850, соответственно), что согласуется с образованием твёрдого раствора. На рентгенограммах также зафиксированы пики малой интенсивности. Вероятно, они соответствуют незначительным количествам ОЦК-фазы, которая, учитывая состав сплава, может представлять собой твердый раствор системы железо-хром (Рисунок 5.1).

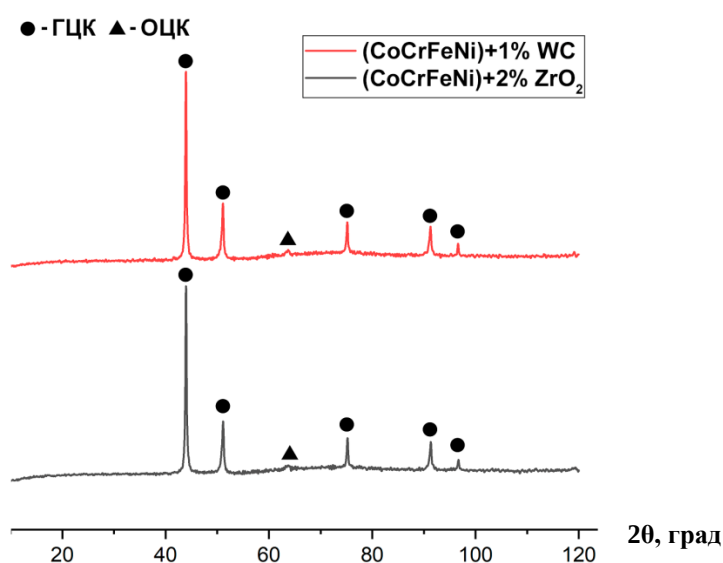


Рисунок 5.1 – Рентгенограммы образцов (CoCrFeNi) + 1 % WC и (CoCrFeNi) + 2 % ZrO₂

Таблица 5.2 – Параметры кристаллической структуры и результаты полуколичественного анализа образцов (CoCrFeNi) + 1 % WC и (CoCrFeNi) + 2 % ZrO₂

Образец	Фаза	Структурный тип	Массовая доля, %	Параметр решетки, нм
(CoCrFeNi) + 1 % WC	ГЦК	cF4/1	~100	0,3564
(CoCrFeNi) + 2 % ZrO ₂	ГЦК	cF4/1	~100	0,3567

Для подтверждения результатов РСА проведен дополнительный анализ микроструктуры методами СЭМ, ЭДС и МРСА (Рисунок 5.2, Рисунок 5.3).

Исследование WC-содержащих образцов выявило их высокую структурную однородность независимо от содержания модифицирующей добавки. Обнаружены отдельные темные включения с повышенным содержанием хрома и углерода, идентифицированные как карбиды хрома (Рисунок 5.2 а-в, Рисунок 5.3 а). Наблюдаемая микроструктура, по всей видимости, формируется в результате реакции распада карбида вольфрама с образованием карбидов хрома (Cr_xC_y) при температуре ГП или в результате взаимодействия ВЭС с стенками графитовой пресс-формы при ГП.

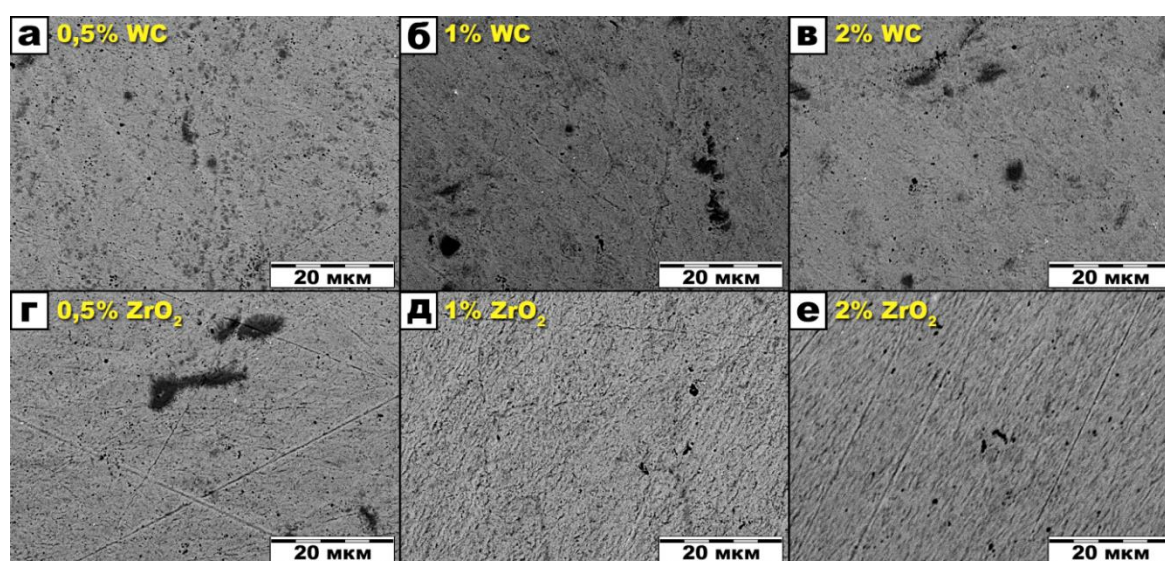
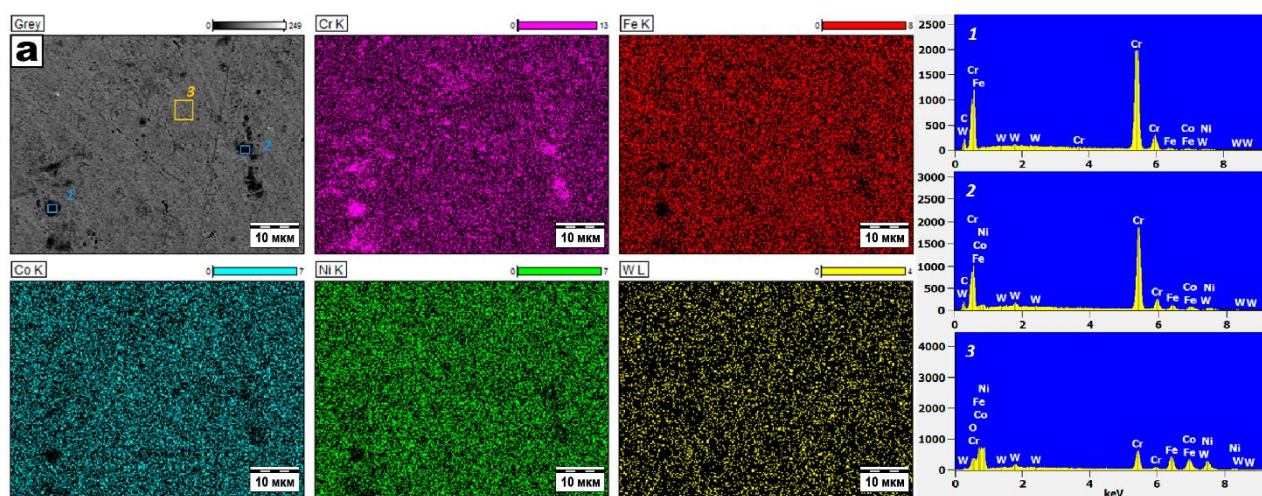


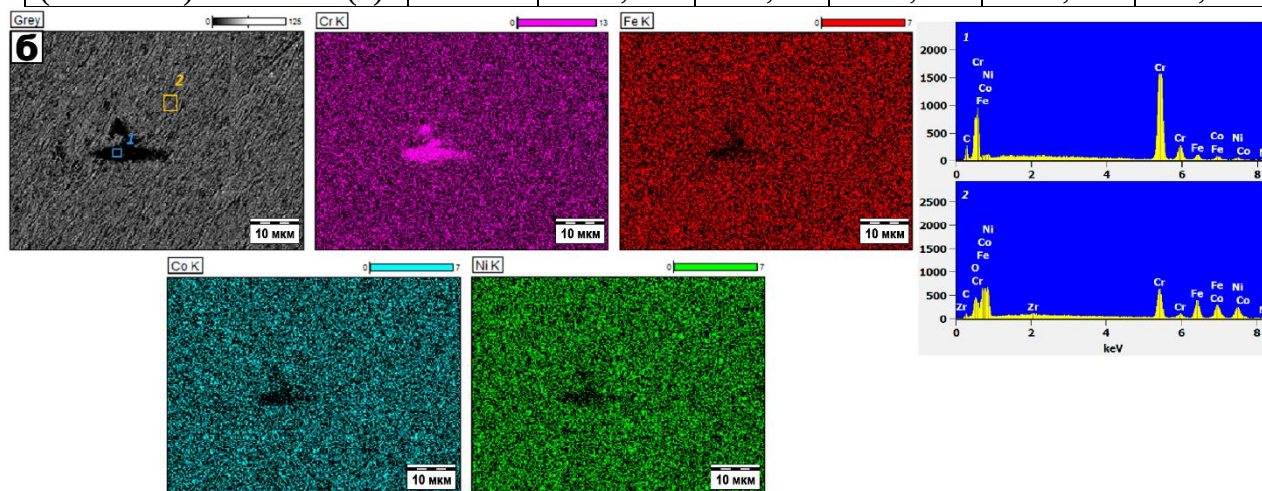
Рисунок 5.2 – СЭМ-изображения микроструктур компактных образцов $(\text{CoCrFeNi}) + x \% \text{WC}$ (а-в) и $(\text{CoCrFeNi}) + x \% \text{ZrO}_2$ (г-е) ($x = 0,5, 1, 2$ об.%)

Подвижные атомы углерода, донором которых является WC и стенки графитовой пресс-формы, диффундируют в объёме матрицы и связываются с хромом. В результате карбиды хрома образуются не в виде слоя на частицах WC, а в структурно-благоприятных местах (границы зёрен, дефекты), что подтверждается локализованными скоплениями Cr на картах распределения элементов. Низкоподвижный вольфрам растворяется в ГЦК-решётке, что объясняет его равномерное распределение (Рисунок 5.3 а). Таким образом, упрочнение обеспечивается комплексом механизмов: твёрдорастворным (растворенный в матрице W), преципитационным (выделения Cr_xC_y) и

дисперсным (остаточные крупные частицы WC). Образующиеся карбиды, как и частицы WC, тормозят рост зерен матрицы.



Область сканирования	Содержание элементов, ат. %					
	C	Cr	Fe	Co	Ni	W
(CoCrFeNi) + 1 % WC (1)	28,9	67,3	1,5	1,0	1,2	0,1
(CoCrFeNi) + 1 % WC (2)	29,3	57,7	5,2	3,7	3,5	0,5
(CoCrFeNi) + 1 % WC (3)	-	23,9	25,7	23,1	26,4	0,9



Область сканирования	Содержание элементов, ат. %						
	C	O	Cr	Fe	Co	Ni	Zr
(CoCrFeNi) + 2 % ZrO ₂ (1)	31,4		58,2	4,3	2,9	3,1	-
(CoCrFeNi) + 2 % ZrO ₂ (2)	-	6,5	24,3	24,1	21,5	23,1	0,5

Рисунок 5.3 – Карты распределения элементов и результаты МРСА для образцов сплавов (CoCrFeNi) + 1 % WC (a) и (CoCrFeNi) + 2 % ZrO₂ (б)

Следовательно, добавка WC выступает как активный модификатор микроструктуры, инициирующий комплексное упрочнение – эффективный

путь для улучшения механических свойств. Однако, для окончательного подтверждения механизма и количественной оценки вклада каждого фактора упрочнения требуются дальнейшие исследования.

В сплавах (CoCrFeNi) + x % ZrO₂ (x = 0,5, 1, 2 об.%) микроструктура заметно изменяется с ростом содержания добавки. Несмотря на наличие темных Cr-содержащих включений, сходных с обнаруженными в образцах с WC, при увеличении содержания ZrO₂ их размер существенно уменьшается. Вероятно, частицы ZrO₂, расположенные на границах включений, препятствуют их укрупнению в процессе спекания. Чем выше содержание частиц ZrO₂, тем сильнее выражен эффект. Кроме того, зоны с повышенной плотностью дефектов вокруг частиц ZrO₂ могут служить центрами нуклеации для новых карбидов, и чем больше таких зон, тем мельче будут выделения. Однако в целом распределение основных компонентов остаётся равномерным, что подтверждается результатами ЭДС-анализа для образца (CoCrFeNi) + 2 % ZrO₂ (Рисунок 5.3 б).

Трибологические испытания образцов показали, что во всех случаях продукты износа занимают около 70 % поверхности дорожек износа (Рисунок 5.4). На продуктах износа выявлены трещины, а также многочисленные царапины шириной менее 1 мкм, ориентированные вдоль направления скольжения (Рисунок 5.4 г-е, к-м) – последнее указывает на абразивный износ.

Продукты износа в сплаве (CoCrFeNi) + 1 % WC, вероятно, представляют собой оксиды металлов матрицы (Рисунок 5.5 а). Концентрации Cr, Fe, Co и Ni близки (12,3 % – 13,0 %), что исключает селективное окисление отдельных компонентов сплава. Присутствие Si обусловлено износом контртела, а углерод является артефактом от адсорбции углеродсодержащих соединений на поверхность образца. Продукты износа в сплаве (CoCrFeNi) + 2 % ZrO₂ имеют сходный состав (Рисунок 5.5 б). Таким образом, элементный состав продуктов износа слабо зависит от типа упрочняющих наночастиц.

На основании проведенных исследований пар трения предложен

следующий механизм износа: (1) трибоокисление поверхностного слоя сплава с образованием оксидов Cr, Fe, Co и Ni; (2) разрушение окисленного слоя на микрочастицы, которые начинают абразивно изнашивать пару трения, в том числе с образованием микрочастиц Si_3N_4 ; (3) накопление и уплотнение продуктов износа в канавках с образованием агломератов; (4) формирование динамически обновляющегося трибослоя из продуктов износа.

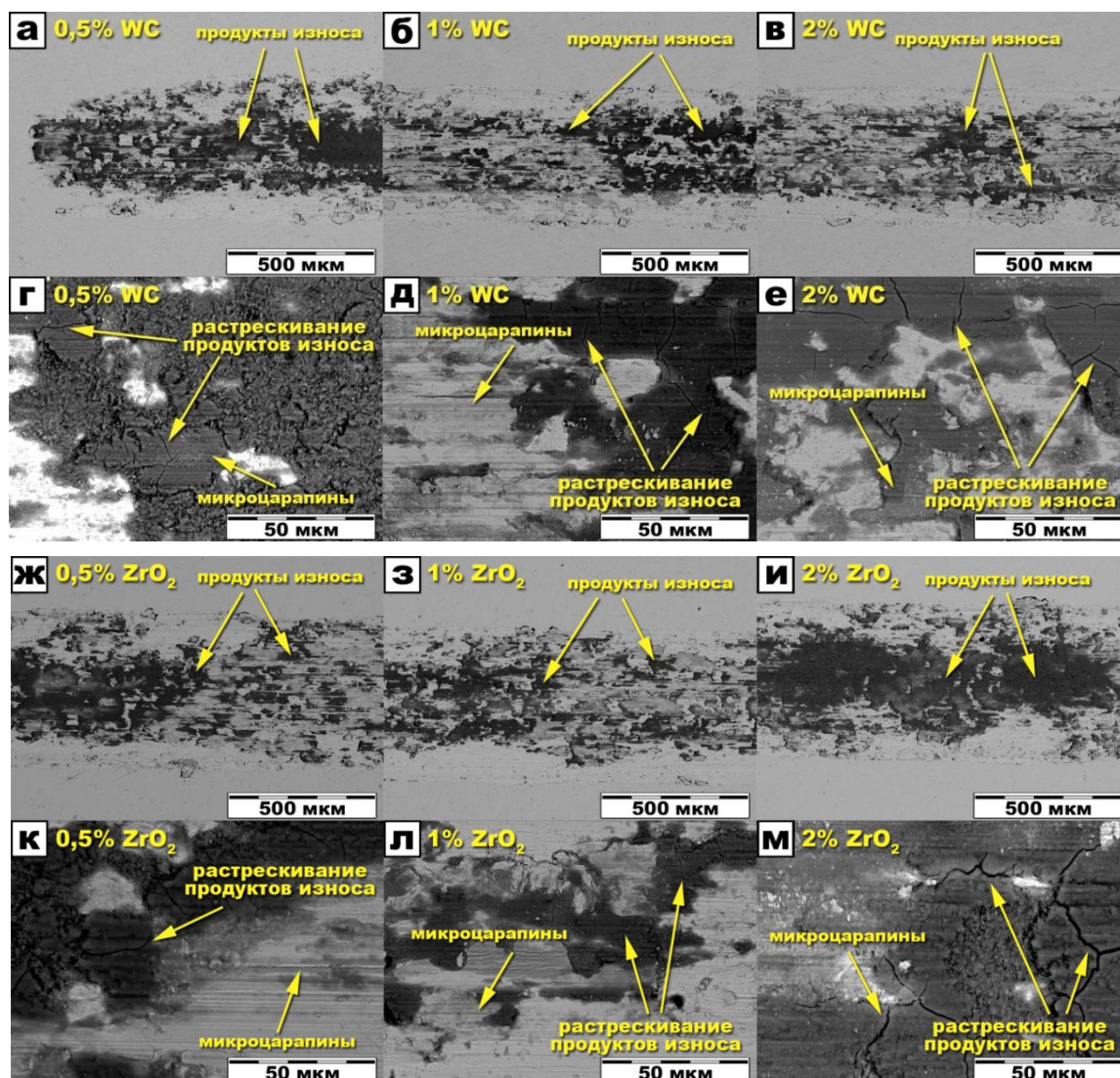
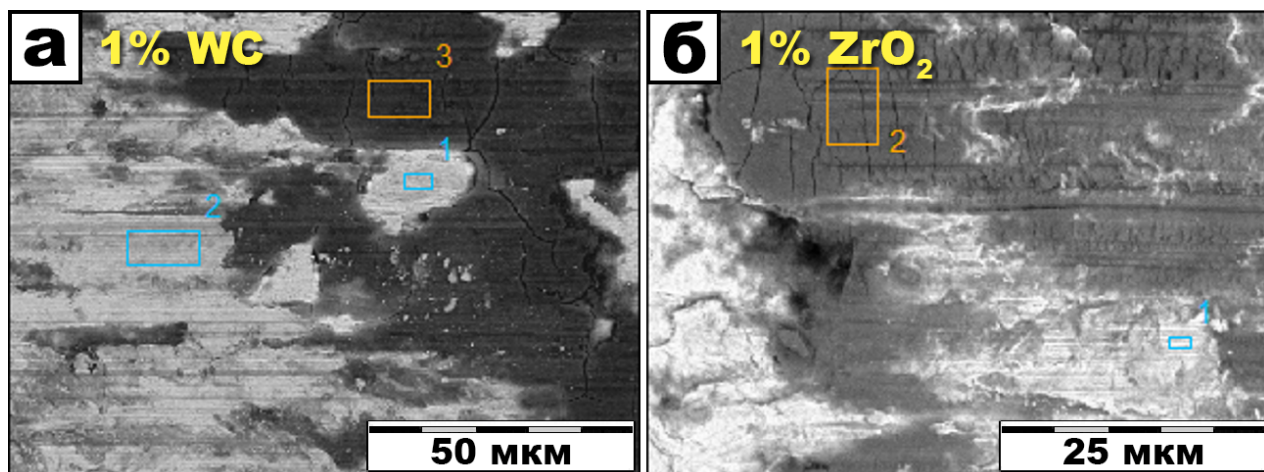


Рисунок 5.4 – СЭМ изображения микроструктуры дорожек износа после трибологического испытания для образцов CoCrFeNi сплавов, содержащих 0,5 % WC (а, г), 1 % WC (б, д), 2 % WC (в, е), 0,5 % ZrO_2 (ж, к), 1 % ZrO_2 (з, л), 2 % ZrO_2 (и, м)



Состав (область анализа)	Содержание элементов, ат.%							
	C	O	Si	Cr	Fe	Co	Ni	W
(CoCrFeNi) + 1 % WC (1)	8,7	21,5	-	18,1	18,4	15,1	17,4	0,8
(CoCrFeNi) + 1 % WC (2)	13,9	26,0	0,8	15,0	16,3	13,1	14,4	0,7
(CoCrFeNi) + 1 % WC (3)	5,5	65,0	5,7	6,3	6,1	5,5	5,8	0,2
	C	O	Si	Cr	Fe	Co	Ni	Zr
(CoCrFeNi) + 2 % ZrO ₂ (1)	14,4	21,1	1,4	17,0	15,9	14,7	15,2	0,2
(CoCrFeNi) + 2 % ZrO ₂ (2)	9,0	64,7	4,7	5,5	6,0	4,7	5,3	0,1

Рисунок 5.5 – Результаты ЭДС областей треков сплавов (CoCrFeNi) + 1 % WC (а) и (CoCrFeNi) + 2 % ZrO₂ (б) после трибологических испытаний

Трибологические характеристики сплавов CoCrFeNi, содержащих WC или ZrO₂, обобщены в Таблице 5.3. Среди WC-содержащих сплавов наибольший приведенный износ ($2,16 \cdot 10^{-4} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$) зафиксирован у образца с 0,5 % WC. Повышение содержания карбида вольфрама до 1 % и 2 % снизило износ более чем вдвое – до $0,96 \cdot 10^{-4}$ и $0,99 \cdot 10^{-4} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$ соответственно. Для сплавов, модифицированных ZrO₂, значения приведенного износа оставались стабильно высокими ($2,20 \cdot 10^{-4} - 2,22 \cdot 10^{-4} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$) независимо от концентрации добавки (0,5 % – 2 %). Наилучшие трибологические характеристики показал сплав с 1 % WC, у которого износ оказался в 2,3 раза ниже, чем у аналогов с ZrO₂. Минимальный износ контртела при испытании сплава с 1 % WC ($0,10 \cdot 10^{-4} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$) свидетельствует об умеренном абразивном воздействии частиц карбида вольфрама. В отличие от этого, хрупкие частицы ZrO₂, вероятно, склонны к разрушению, что приводит

к повышенному износу контртела ($0,12 \cdot 10^{-4} - 0,15 \cdot 10^{-4} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$) (Таблица 5.3).

Таблица 5.3 – Трибологические свойства сплавов (CoCrFeNi) + x % WC/ZrO₂ (x = 0,5, 1, 2 об.%)

Образцы	Приведенный износ образца / контртела, $10^{-4} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$	Коэффициент трения	
		средний	конечный
(CoCrFeNi) + 0,5 % WC	2,16 / 0,14	0,71	0,73
(CoCrFeNi) + 1 % WC	0,96 / 0,10	0,71	0,69
(CoCrFeNi) + 2 % WC	0,99 / 0,13	0,71	0,78
(CoCrFeNi) + 0,5 % ZrO ₂	2,21 / 0,12	0,71	0,78
(CoCrFeNi) + 1 % ZrO ₂	2,22 / 0,13	0,67	0,78
(CoCrFeNi) + 2 % ZrO ₂	2,20 / 0,15	0,71	0,78

Вероятно, высокий износ сплавов с ZrO₂ обусловлен хрупким скалыванием керамической фазы с последующим вырыванием осколков из матрицы (механизм *pull-out*). Первопричиной является слабая адгезия на границе раздела, вызванная химической инертностью ZrO₂. Образовавшиеся при трении абразивные частицы выступают в роли «третьего тела», дополнительно увеличивая износ.

Коэффициент трения трибологической пары «Si₃N₄–[(CoCrFeNi) + x % ZrO₂/WC]» измеряли непосредственно в процессе трибологических испытаний (Рисунок 5.6). Все исследованные образцы демонстрировали близкие средние значения коэффициента трения ($\mu = 0,67 - 0,71$, Таблица 5.3), что объясняется формированием трибослоев схожего состава на основе оксидов Cr, Fe, Co и Ni. Однако динамика трения существенно различалась. Для сплава с 1 % WC зафиксировано снижение μ до 0,69, что указывает на тенденцию к образованию стабильного защитного слоя. В то же время для образца с 2 % WC наблюдался рост μ до 0,78, вероятно вызванный агрегацией наночастиц. Принципиально иной механизм

характерен для ZrO_2 -содержащих сплавов, демонстрировавших высокие конечные значения $\mu = 0,78$ из-за выкрашивания керамической фазы: её продукты разрушения работают как абразив, повышая трение.

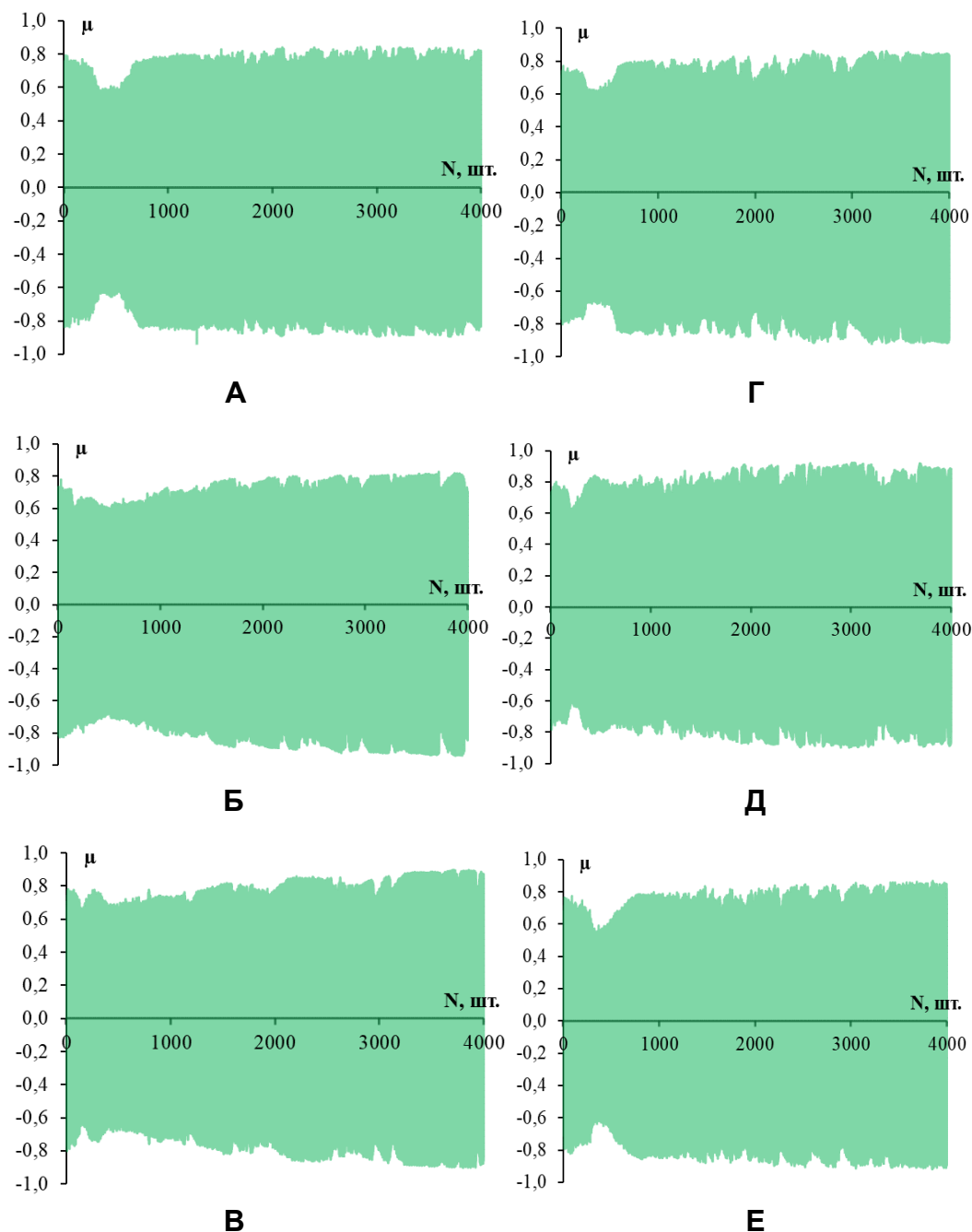


Рисунок 5.6 – Зависимости коэффициента трения (μ) сплавов CoCrFeNi, содержащих WC или ZrO_2 от количества циклов (N) в процессе трибоиспытания: 0,5 % WC (а); 1 % WC (б); 2 % WC (в); 0,5 % ZrO_2 (г); 1 % ZrO_2 (д); 2 % ZrO_2 (е)

Анализ морфологии площадок износа контртела выявил многочисленные микроцарапины, что подтверждает абразивный механизм износа (Рисунок 5.7). В большинстве образцов площадки износа имеют эллиптическую форму с соотношением радиусов $\sim 1,3$. В случае сплава (CoCrFeNi) + 1 % WC контактная зона отличается более округлой формой и меньшей площадью износа, что указывает на меньший износ контртела и более высокую износостойкость данного сплава по сравнению с остальными исследуемыми композициями.

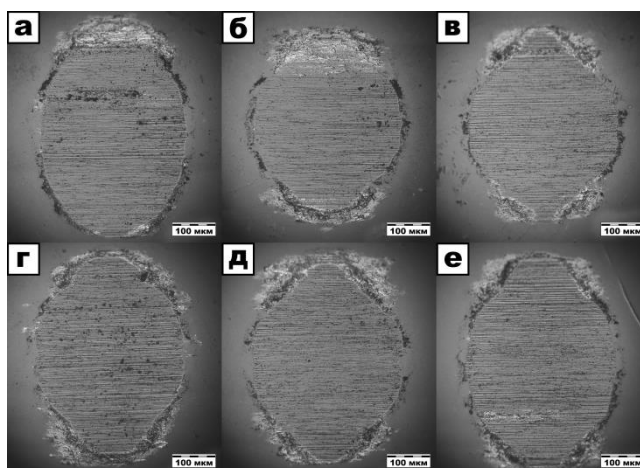


Рисунок 5.7 – СЭМ-изображения площадок износа контртела трения после трибологических испытаний CoCrFeNi сплавов, содержащих 0,5 % WC (а), 1 % WC (б), 2 % WC (в), 0,5 % ZrO₂ (г), 1 % ZrO₂ (д), 2 % ZrO₂ (е)

Сравнительный анализ сплава (CoCrFeNi)+1 % WC с быстрорежущими сталями CPM REX 121 и P6M5, а также твердым сплавом WC-6Co, выявил следующее соотношение свойств (в скобках указаны значения для аналогов):

твердость 73 HRA – уступает P6M5 (83,5 – 85,5 HRA), WC-6Co ($\geq 89,5$ HRA), REX 121 (~ 92 HRA);

плотность 8,18 г/см³ – сопоставима со сталями, но ниже, чем у WC-6Co (14,7 – 14,95 г/см³);

прочность на изгиб 2267 МПа – выше, чем у CPM REX 121 (~1500 – 1700 МПа), сопоставима с WC-6Co (1700 – 2300 МПа), ниже, чем у P6M5 (~3100 – 3500 МПа);

относительное удлинение 1,93 % – в 2–4 раза выше, чем у сравниваемых материалов;

износостойкость $0,96 \cdot 10^{-4}$ мм³/Н·м – сопоставима с P6M5; уступает REX 121 и WC-6Co ($<0,5 \cdot 10^{-4}$ мм³/Н·м).

Более точное сопоставление возможно при испытаниях в идентичных условиях.

Таким образом, сплав (CoCrFeNi) + 1 % WC, демонстрируя уникальный баланс износостойкости, прочности на изгиб, пластичности и низкой плотности, заполняет технологическую нишу для изготовления облегчённых деталей, работающих в условиях ударно-абразивного износа, где традиционные материалы неприменимы из-за хрупкости. В отличие от WC-модифицированных композиций, сплавы с ZrO₂ требуют дальнейшей оптимизации трибологических свойств. Этого можно достичь легированием матрицы такими элементами, как титан, что усиливает адгезию керамической фазы. Представленные исследования вносят вклад в разработку новых нанокompозитных материалов на основе системы CoCrFeNi для металлических связок алмазного инструмента с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

5.3 Обобщение результатов сравнения композитов на основе CoCrFeNi, упрочнённых WC и ZrO₂

Сплавы (CoCrFeNi) + x % WC и (CoCrFeNi) + x % ZrO₂ (x = 0,5, 1 и 2 об.%) синтезированы путем МЛ элементных порошков Co, Cr, Fe, Ni с добавлением WC или ZrO₂ с последующим ГП. Периодическое МЛ в два цикла (по 15 мин, 694 об./мин) с промежуточным охлаждением (5 мин, 30 об./мин) в атмосфере аргона при соотношении масс шаров и порошка 15:1 с

последующим ГП (950 °С, 35 МПа, 3 мин) обеспечило получение компактных образцов с высокой плотностью.

РСА выявил преобладание ГЦК-фазы в исследованных образцах. Данные СЭМ и ЭДС подтвердили однородное распределение упрочняющих частиц в матрице. При содержании 1 % – 2 % ZrO_2 наблюдалось уменьшение размера хромсодержащих включений, что способствовало дополнительному упрочнению композитов.

Максимальные твердость и прочность на растяжение достигнуты в сплавах (CoCrFeNi) + 1 % WC (73 HRA или ~ 446 HV, $\sigma_{\text{раст.}}^B = 1292$ МПа) и (CoCrFeNi) + 1 % ZrO_2 (72,5 HRA или ~ 434 HV, $\sigma_{\text{раст.}}^B = 1360$ МПа). Максимальная прочность на изгиб зафиксирована для сплава (CoCrFeNi)+2% ZrO_2 ($\sigma_{\text{изг.}}^B = 2285$ МПа). Максимальное относительное удлинение ($\epsilon = 2,3$ %) зафиксировано у сплава (CoCrFeNi) + 0,5 % ZrO_2 .

Наилучшие трибологические характеристики показали сплавы с 1 % и 2 % WC: приведенный износ для них составил $0,96 \cdot 10^{-4}$ мм³/(Н·м) и $0,99 \cdot 10^{-4}$ мм³/(Н·м), соответственно. Эти значения более чем в два раза ниже, чем у сплавов, модифицированных ZrO_2 : $2,20 \cdot 10^{-4} - 2,22 \cdot 10^{-4}$ мм³/(Н·м). Образец с 0,5 % WC продемонстрировал наибольший приведенный износ, составивший $2,16 \cdot 10^{-4}$ мм³/(Н·м).

Анализ дорожек износа выявил наличие абразивного износа, что подтверждается образованием многочисленных царапин и продуктов износа, состоящих преимущественно из оксидов Cr, Fe, Co и Ni. Это указывает на сложный характер взаимодействия между контртелом и образцом, включающий трибоокисление, разрушение окисленного слоя на микрочастицы, которые начинают абразивно изнашивать пару трения, в том числе с образованием микрочастиц Si_3N_4 , и формирование трибослоя из продуктов износа. Вне зависимости от типа вводимой нанодобавки, для всех образцов средний коэффициент трения лежал в диапазоне от 0,67 до 0,71, что объясняется близким составом и структурой формирующихся трибослоев.

Таким образом, комбинация кратковременного высокоэнергетического

МЛ и последующего ГП (высокое давление, умеренная температура, короткое время) представляет собой ресурсосберегающую стратегию синтеза однофазных ВЭС с высокими механическими свойствами. Выбор типа и количества нанопазы играет ключевую роль в оптимизации структуры и механических свойств композитов на основе сплава CoCrFeNi.

5.4 Сравнение механических свойств исследуемых сплавов

Было проведено сравнение механических свойств пяти серий сплавов, разработанных в данной работе (Таблица 5.4):

- 1) $(\text{CoCrFeNi})_{(100-x)}\text{Ti}_x$ ($x = 4 - 12$ ат.%) – Ti добавлен в виде металлического порошка, сплавы получены по режиму непрерывного МЛ (см. раздел 3.5);
- 2) $(\text{CoCrFeNi})_{(100-x)}\text{Ti}_x^{(\text{TiH}_2)}$ ($x = 4 - 12$ ат.%) – Ti добавлен в виде порошка TiH_2 , сплавы получены по режиму непрерывного МЛ (см. раздел 3.5);
- 3) $(\text{CoCrFeNi})_{(100-x)}\text{Ti}_x^{\text{II}}$ ($x = 4 - 20$ ат.%) – Ti добавлен в виде металлического порошка, сплавы получены по режиму периодического МЛ (см. раздел 3.6);
- 4) $(\text{CoCrFeNi}) + x \% \text{WC}$ ($x = 0,5, 1, 2$ об.%) – сплавы, модифицированные наночастицами WC, получены по режиму периодического МЛ (раздел 5.2);
- 5) $(\text{CoCrFeNi}) + x \% \text{ZrO}_2$ ($x = 0,5, 1, 2$ об.%) – сплавы, модифицированные наночастицами ZrO_2 , получены по режиму периодического МЛ (раздел 5.2).

Среди всех исследованных сплавов наилучший комплекс механических свойств продемонстрировал сплав $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}}$, полученный с помощью периодического МЛ: $\sigma_{\text{изг.}}^{\text{B}} > 3,2$ ГПа, $\sigma_{\text{раст.}}^{\text{B}} = 1,2$ ГПа, $\varepsilon = 20,3$ %. По сравнению со своим аналогом $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4$, синтезированным по режиму непрерывного МЛ, это соответствует увеличению $\sigma_{\text{раст.}}^{\text{B}}$ и $\sigma_{\text{изг.}}^{\text{B}}$ в 4,8 и 5,8 раза соответственно, а значение ε увеличилось в 85 раз.

Сравнение титаносодержащих сплавов продемонстрировало следующее ранжирование по прочности. Наивысшие показатели после сплава $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}}$ имеют составы, полученные с помощью непрерывного МЛ с

использованием гидрида титана: $(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8^{(\text{TiH}_2)}$ и $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}^{(\text{TiH}_2)}$.
 Наименее прочными оказались сплавы серии $(\text{CoCrFeNi})_{100-x}\text{Ti}_x$, полученные с использованием металлического титана, а также сплав $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{(\text{TiH}_2)}$.
 Следует отметить, что все титаносодержащие сплавы, за исключением высокопластичного $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}}$, отличались высокой хрупкостью.

Таблица 5.4 – Сравнительные механические свойства пяти серий сплавов

Образец	HRA	$\sigma_{\text{раст.}}^B$, МПа	Относительное удлинение, %	$\sigma_{\text{изг.}}^B$, МПа
$(\text{CoCrFeNi})_{(100-x)}\text{Ti}_x$ ($x = 4 - 12$ ат.%), Ti добавлен в виде металлического порошка, непрерывный режим МЛ				
$(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4$	61 ± 1	250 ± 3	$0,24 \pm 0,07$	565 ± 70
$(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8$	65 ± 2	320 ± 30	$0,18 \pm 0,04$	730 ± 25
$(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$	75 ± 3	410 ± 45	$0,48 \pm 0,06$	790 ± 40
$(\text{CoCrFeNi})_{(100-x)}\text{Ti}_x^{(\text{TiH}_2)}$ ($x = 4 - 12$ ат.%), Ti добавлен в виде порошка TiH_2 , непрерывный режим МЛ				
$(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{(\text{TiH}_2)}$	63 ± 2	265 ± 20	$0,23 \pm 0,08$	585 ± 30
$(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8^{(\text{TiH}_2)}$	74 ± 2	690 ± 90	$0,37 \pm 0,06$	1255 ± 100
$(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}^{(\text{TiH}_2)}$	80 ± 5	590 ± 20	$0,29 \pm 0,01$	1125 ± 370
$(\text{CoCrFeNi})_{(100-x)}\text{Ti}_x^{\text{II}}$ ($x = 4 - 20$ ат.%), Ti добавлен в виде металлического порошка, периодический режим МЛ				
$(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}}$	85 ± 1	1203 ± 30	$20,3 \pm 0,5$	3275 ± 81
$(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8^{\text{II}}$	84 ± 1	630 ± 32	$1,25 \pm 0,06$	1105 ± 105
$(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}^{\text{II}}$	82 ± 2	445 ± 24	$1,06 \pm 0,05$	850 ± 35
$(\text{CoCrFeNi})_{80}\text{Ti}_{20}^{\text{II}*}$	80 ± 3	не определяли	не определяли	240 ± 15
$(\text{CoCrFeNi}) + x \text{ \% WC}$ ($x = 0,5, 1, 2$ об.%) периодический режим МЛ				
$(\text{CoCrFeNi}) + 0,5 \text{ \% WC}$	$72,1 \pm 0,4$	1248 ± 135	$1,13 \pm 0,22$	2042 ± 6
$(\text{CoCrFeNi}) + 1 \text{ \% WC}$	$73,0 \pm 0,9$	1292 ± 37	$1,35 \pm 0,07$	2267 ± 66
$(\text{CoCrFeNi}) + 2 \text{ \% WC}$	$70,4 \pm 0,5$	1166 ± 22	$1,93 \pm 0,23$	2180 ± 16
$(\text{CoCrFeNi}) + x \text{ \% ZrO}_2$ ($x = 0,5, 1, 2$ об.%) периодический режим МЛ				
$(\text{CoCrFeNi}) + 0,5 \text{ \% ZrO}_2$	$70,3 \pm 0,7$	1212 ± 12	$2,30 \pm 0,65$	2041 ± 27
$(\text{CoCrFeNi}) + 1 \text{ \% ZrO}_2$	$72,5 \pm 1,0$	1360 ± 70	$1,36 \pm 0,45$	2120 ± 143
$(\text{CoCrFeNi}) + 2 \text{ \% ZrO}_2$	$71,0 \pm 0,4$	1185 ± 24	$1,60 \pm 0,54$	2285 ± 31

* Образцы $(\text{CoCrFeNi})_{80}\text{Ti}_{20}^{\text{II}}$ исключены из сравнительных испытаний из-за низкой прочности при изгибе и высокой хрупкости

Прочность и пластичность сплавов, дисперсно-упрочненных наночастицами WC и ZrO₂, оказались выше, чем у титаносодержащих сплавов, дисперсионно-упрочненных вторичными фазами, за исключением сплава (CoCrFeNi)₉₆Ti₄^{II}. Максимальная прочность на изгиб зафиксирована для сплава (CoCrFeNi) + 2 % ZrO₂ ($\sigma_{\text{изг.}}^B = 2285$ МПа). Однако для этого состава зарегистрирован высокий износ ($2,20 \cdot 10^{-4}$ мм³/(Н·м)), что объясняется хрупким разрушением керамической фазы с последующим выкрашиванием её частиц из матрицы.

Оптимальный комплекс механических свойств, сочетающий высокую прочность с низким приведённым износом ($0,96 \cdot 10^{-4}$ мм³/(Н·м)), продемонстрировал сплав (CoCrFeNi) + 1 % WC. Для сравнения, значения приведённого износа для серий (CoCrFeNi)_{100-x}Ti_x и (CoCrFeNi)_{100-x}Ti_x^(TiH2) лежат в диапазоне $1,25 \cdot 10^{-4} - 5,66 \cdot 10^{-4}$ мм³/(Н·м).

5.5 Изготовление алмазных сегментов для кольцевых алмазных сверл на основе связок системы Co-Cr-Fe-Ni-Ti, дисперсионно-упрочненных вторичными интерметаллидными фазами, или связок системы Co-Cr-Fe-Ni, дисперсно-упрочненных наночастицами WC

На основании исследования механических свойств для изготовления алмазного инструмента – кольцевых сверл были отобраны два оптимальных варианта сплавов: (CoCrFeNi)₉₆Ti₄^{II}, изготовленный по периодическому режиму МЛ (раздел 3.6) и (CoCrFeNi) + 1% WC (раздел 5.2). Высокие эксплуатационные характеристики выбранных связок (Таблица 5.4) достигаются за счет различных подходов к упрочнению и повышению адгезии к алмазу. Первый подход, реализованный в высокопрочном сплаве (CoCrFeNi)₉₆Ti₄^{II} системы Co-Cr-Fe-Ni-Ti, основан на дисперсионном упрочнении вторичными фазами. Присутствие в системе сильных карбидообразующих элементов (титана и хрома) способствует формированию на границе раздела алмаз–связка слоя карбидов, что обеспечивает прочное

сцепление связки с алмазом (раздел 4.1). Второй подход заключался в дисперсном упрочнении связки системы Co-Cr-Fe-Ni наночастицами карбида вольфрама. Добавка WC позволяет повысить механические свойства связки, благодаря чему сплав (CoCrFeNi) + 1 % WC характеризуется высокой прочностью и износостойкостью (Таблица 5.3, Таблица 5.4).

Экспериментальные партии алмазных сегментов для кольцевых сверл изготавливали из порошков $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}}$ и $(\text{CoCrFeNi}) + 1\% \text{WC}$, синтезированных по соответствующим оптимальным режимам МЛ (см. разделы 3.6 и 5.3) в количестве 120 г для каждой партии. Гранулометрический анализ показал, что размер частиц полученных МЛ-порошков не превышает 40 мкм с максимумом распределения около 10 мкм.

После МЛ часть порошковых смесей модифицировали, вводя 2 или 4 об.% ПКМ с целью исследования влияния добавки на эксплуатационные характеристики – скорость резания и износ алмазных сегментов кольцевых сверл (далее концентрации ПКМ приведены в объёмных процентах). ПКМ (Al_2O_3) добавляют в металлические связки алмазного инструмента для повышения эффективности обработки высокотвёрдых материалов. В отличие от дисперсно-упрочняющих добавок (например, карбида вольфрама), основная функция ПКМ – регулирование износа связки. Корунд твёрже матрицы, но мягче алмаза. ПКМ выступают как вторичный абразив, особенно на начальном этапе контакта с обрабатываемым материалом, когда алмазные зёрна ещё не полностью выступили из связки.

В процессе работы стенки ПКМ разрушаются, образуя открытые поры, которые служат резервуарами для абразивного шлама, предотвращая засаливание и способствуя самоочищению инструмента. Размер пор контролируется гранулометрическим составом вводимых микросфер. Именно это и создаёт желаемый эффект контролируемого износа связки: металл «уходит» быстрее, обнажая новые режущие алмазные зёрна и поддерживая острую рабочую поверхность инструмента. Однако избыток корунда может повысить износ самого инструмента, ухудшить качество поверхности и

снизить прочность связки на изгиб. Оптимальное содержание микросфер особенно важно при обработке твердых и абразивных материалов (гранит, кварцсодержащие бетоны, керамика), где требуется стабильная производительность и увеличенный ресурс инструмента.

В соответствии с разработанной технологической инструкцией ТИ 71-11301236-2025 (Приложение Б) из механически легированных порошков были изготовлены экспериментальные партии алмазных сегментов со связками следующих составов: $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}}$, $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}} + 2\% \text{ПКМ}$; $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}} + 4\% \text{ПКМ}$; $(\text{CoCrFeNi}) + 1\% \text{WC} + 4\% \text{ПКМ}$.

Для сравнительного анализа, изготовили контрольную партию алмазных сегментов со связкой $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{C}} + 4\% \text{ПКМ}$, изготовленной простым перемешиванием элементных порошков в смесителе при комнатной температуре в течение 8 ч с последующим введением ПКМ и компактированием.

Во все составы для получения алмазных сегментов добавляли 20 об.% алмазного порошка (Таблица 2.1). Изготовленные сегменты использовали для сборки кольцевых сверл с внешним диаметром 62 мм (по пять сегментов на сверло), предназначенных для стендовых испытаний в производственных условиях. Фотографии алмазных сегментов с разными типами связок, представлены на Рисунке 5.8.

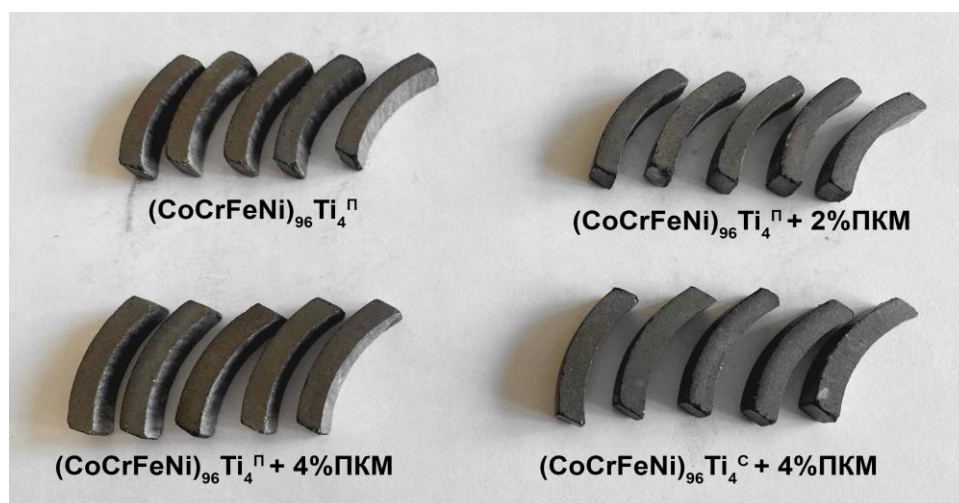


Рисунок 5.8 – Алмазные сегменты с разными типами связок

5.6 Проведение стендовых испытаний кольцевых алмазных сверл на основе разработанных высокоэнтروпийных и среднеэнтропийных связок в производственных условиях

Испытания кольцевых алмазных сверл с каждым вариантом связки по сверлению высокоармированного бетона с подачей охлаждающей жидкости были проведены в производственных условиях на площадке ООО «ТД Кермет» (г. Москва). По результатам испытаний был составлен Акт производственных испытаний № 16/02-2026 (Приложение В).

Испытания подтвердили критическое влияние добавки ПКМ на эксплуатационные характеристики кольцевых алмазных сверл со связкой на основе сплава $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{П}}$, полученного с помощью периодического механического легирования. Часть алмазных сегментов на основе базового состава без ПКМ (связка обозначена в Акте испытаний как $\text{CoCrFeNi}_{96}\text{Ti}_4^{\text{МЛ}}$) разрушилась в процессе испытаний. Хотя сплав обладает высокой пластичностью, при циклических ударных нагрузках, возникающих при обработке армированного бетона, эта пластичность не успевает реализоваться. При контакте с арматурой напряжения не релаксируют за счёт пластической деформации матрицы из-за высокой скорости нагружения, а концентрируются на интерметаллических фазах и алмазных зёрнах, вызывая хрупкое разрушение по этим включениям.

Модификация сплава $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{П}}$ добавлением ПКМ в количестве 4% привела к разрушению сегментов в ходе испытаний (связка обозначена в Акте испытаний как $\text{CoCrFeNi}_{96}\text{Ti}_4^{\text{МЛ}} + 4 \text{ об.}\% \text{ ПКМ}$). Критически высокая концентрация полых микросфер повысила пористость матрицы, что резко снизило её объёмную прочность и сопротивление ударным нагрузкам. Многочисленные поры, выступая концентраторами напряжений, способствуют зарождению и слиянию трещин под нагрузкой, вызывая разрушение всего сегмента.

Стендовые испытания подтвердили эффективность модификации

сплава $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{П}}$ добавлением 2% ПКМ (связка обозначена в Акте испытаний как $\text{CoCrFeNi}_{96}\text{Ti}_4^{\text{МЛ}} + 2 \text{ об.}\% \text{ ПКМ}$). Данная концентрация создает оптимальную микропористость, которая затрудняет распространение трещин и предотвращает хрупкое разрушение, характерное для базового состава. При этом, в отличие от состава с 4% ПКМ, такая концентрация не нарушает целостность матрицы, сохраняя способность связки выдерживать ударные нагрузки. Кроме того, ПКМ регулируют износ связки, выступая вторичным абразивом и обеспечивая контролируемое микровыкрашивание матрицы.

Кольцевые алмазные сверла на основе связки $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{С}}$, полученной методом сухого смешивания и содержащей 4% ПКМ (связка обозначена в Акте испытаний как $\text{CoCrFeNi}_{96}\text{Ti}_4^{\text{ПС}} + 4 \text{ об.}\% \text{ ПКМ}$), тоже успешно прошли испытания. Для данной матрицы высокая концентрация микросфер оказалась допустимой благодаря ее иной исходной структуре. Эта связка представляет собой конгломерат частиц порошков исходных металлов, что, вероятно, обеспечивает ей повышенную пластичность (при меньшей прочности) по сравнению с механически легированным аналогом. Бóльшая деформируемость позволяет такой матрице сохранять конструктивную целостность даже при введении значительного количества ПКМ.

Результаты испытаний демонстрируют, что оптимальная концентрация ПКМ напрямую зависит от технологии изготовления и свойств конкретной матрицы. Так, для механически легированной матрицы $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{П}}$ оптимальной оказалась добавка 2% ПКМ, тогда как для матрицы $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{С}}$, полученной смешиванием, эффективной была концентрация 4% ПКМ. Это подтверждает, что ключевым фактором является не максимальная прочность, а сбалансированное сочетание прочности, вязкости и контролируемой износостойкости. В оптимальной концентрации ПКМ служат инструментом для улучшения свойств: они повышают способность базового сплава выдерживать ударные нагрузки и регулируют износ.

Важно отметить, что одна и та же концентрация ПКМ по-разному влияет

на связки, полученные разными методами. Добавка 4% ПКМ к связке $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{C}}$, полученной смешиванием элементных порошков, в первую очередь обеспечивает полезные функции: создание пор для отвода шлама и регулирование износа. Ослабляющий эффект не является определяющим на фоне исходной невысокой прочности, но достаточной пластичности матрицы.

Напротив, в высокопрочной матрице $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{П}}$ (МЛ) те же 4% ПКМ формируют сеть концентраторов напряжений, что под нагрузкой вызывает мгновенное зарождение и слияние трещин. Таким образом, допустимая доля микросфер определяется способностью матрицы пластически деформироваться вокруг них, не теряя целостности. Этим и объясняется, почему для более пластичной связки $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{C}}$ эффективна концентрация 4% ПКМ, а для МЛ-матрицы оптимальной оказалась вдвое меньшая добавка (2%).

В ходе испытаний выявлено, что рабочий слой инструмента со связкой $\text{CoCrFeNi} + 1\% \text{WC} + 4\% \text{ПКМ}$ подвергается заполировке даже при использовании охлаждающей жидкости, частично вымывающей шлам. Суммарный износ сегментов не превышал размера алмазного зерна. Это свидетельствует о том, что вследствие модификации наночастицами WC износостойкость связки превысила функциональный предел. Матрица перестала изнашиваться с необходимой для самозатачивания скоростью, что заблокировало механизм обновления режущих кромок и привело к потере режущей способности. ПКМ в такой матрице остаются неактивными.

Таким образом, результаты испытаний подтверждают критическую важность баланса между прочностью, пластичностью и управляемой пористостью в металлической связке, а также влияние технологии изготовления на допустимую концентрацию добавок. Для условий мокрого сверления железобетона наиболее сбалансированным и перспективным является состав $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{П}} + 2\% \text{ПКМ}$. Данная модификация сохраняет высокую прочность базового сплава и обеспечивает стабильный режим контролируемого самозатачивания инструмента.

На Рисунке 5.9 представлены зависимости износа сегментов алмазных кольцевых сверл со связками $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}} + 2\% \text{ПКМ}$ и $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{C}} + 4\% \text{ПКМ}$ от глубины сверления железобетона. Графики носят преимущественно линейный характер, за исключением начального участка приработки. На этой начальной стадии износ слабо зависит от состава связки. Это объясняется тем, что абразивный износ матрицы в этот момент практически отсутствует, а уменьшение высоты сегмента происходит за счёт сокращения выступающей части алмазных монокристаллов.

После трёх проходов (глубина ~ 390 мм) кривые начинают расходиться, что указывает на начало активного абразивного износа самой связки. К концу испытаний (15 проходов по 130 мм) изменение высоты сегментов кольцевых сверл со связками $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}} + 2\% \text{ПКМ}$ и $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{C}} + 4\% \text{ПКМ}$ сверл составило 1,42 мм и 1,75 мм соответственно. Инструмент со связкой $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}} + 2\% \text{ПКМ}$ имел более низкий удельный износ – 0,036 мм/мин (0,73 мм/м) по сравнению со связкой $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{C}} + 4\% \text{ПКМ}$ – 0,040 мм/мин (0,90 мм/м), Оптимальное содержание ПКМ в обоих составах позволило добиться режима контролируемого износа и постоянного обновления режущей кромки сверла.

Графики зависимости скорости резания от глубины для кольцевых сверл со связками $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}} + 2\% \text{ПКМ}$ и $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{C}} + 4\% \text{ПКМ}$ представлены на Рисунке 5.10. Оба инструмента работали в режиме самозатачивания, демонстрируя стабильную высокую производительность. После выхода на рабочий режим, который наступал после трех проходов по 130 мм, скорость резания инструмента со связкой $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}} + 2\% \text{ПКМ}$ составляла 5,2 – 6,0 см/мин, что выше, чем у инструмента со связкой $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{C}} + 4\% \text{ПКМ}$ (4,2 – 5,2 см/мин). Средняя скорость за 1950 мм пробега составила 5,1 см/мин для $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}} + 2\% \text{ПКМ}$ и 4,5 см/мин для $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{C}} + 4\% \text{ПКМ}$. Наблюдаемая на графике нестабильность скорости резания инструмента со связкой $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{C}} + 4\% \text{ПКМ}$ вероятно, обусловлена тем, что ее металлическая матрица представляет собой

спеченный конгломерат частиц элементных порошков и, следовательно, имеет меньшую структурную однородность и эксплуатационную стабильность по сравнению со связкой на основе ВЭС $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}}$ представляющего собой практически однофазный твердый раствор, упрочненный вторичными фазами.

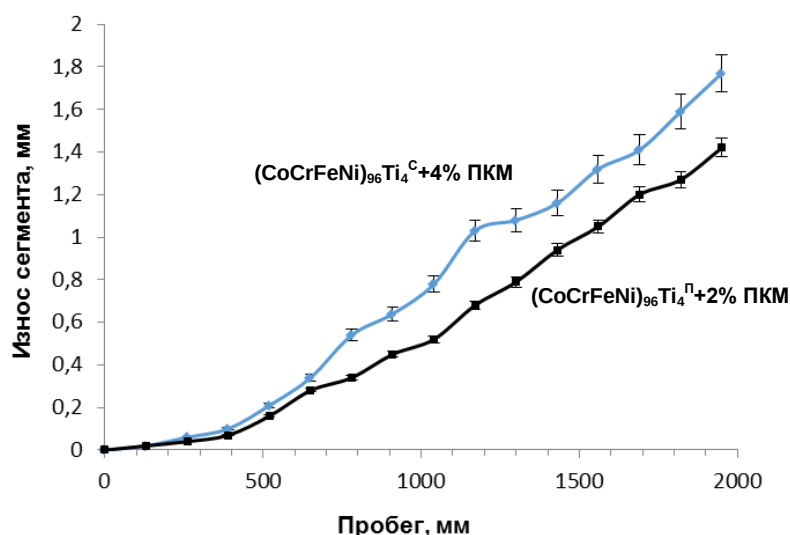


Рисунок 5.9 – Графики зависимости износа сегментов (по высоте) от глубины сверления при испытаниях кольцевых сверл со связками $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}} + 2\% \text{ ПКМ}$ и $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{C}} + 4\% \text{ ПКМ}$ (15 проходов по 130 мм)

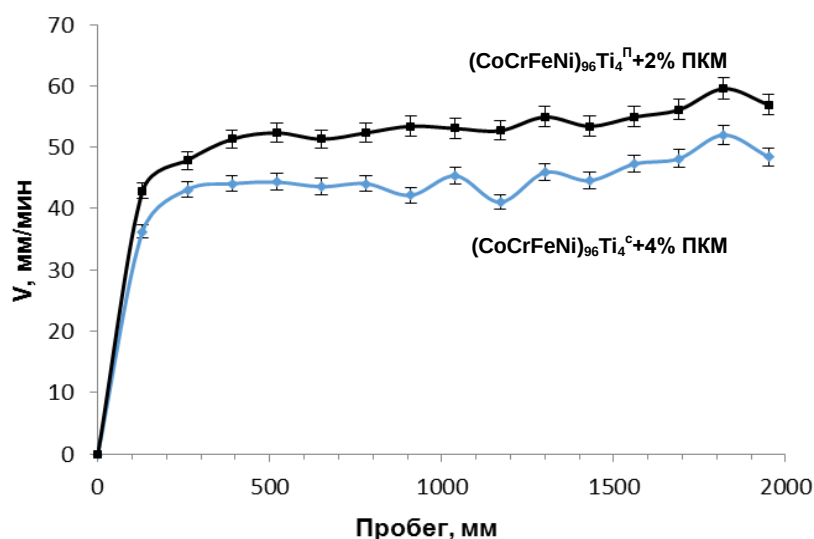


Рисунок 5.10 – Графики зависимости скорости резания от глубины при испытаниях кольцевых сверл со связками $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}} + 2\% \text{ ПКМ}$ и $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{C}} + 4\% \text{ ПКМ}$ (15 проходов по 130 мм)

Таким образом, кольцевые алмазные сверла на основе ВЭС $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}}$, дисперсионно упрочненного вторичными фазами и модифицированного 2 % ПКМ, обладают лучшими характеристиками, по сравнению с инструментами на основе сплава $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{C}}$, представляющего собой конгломерат частиц металлических порошков, модифицированный 4 % ПКМ.

Фотографии кольцевых алмазных сверл после испытаний представлены на Рисунке 5.11.



Рисунок 5.11 – Алмазные кольцевые сверла со связками $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}}$ + 2 % ПКМ (слева) и $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{C}}$ + 4 % ПКМ (справа) после испытаний

Кольцевые алмазные сверла со связками $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}}$ + 2 % ПКМ и $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{C}}$ + 4 % ПКМ при одинаковых условиях эксплуатации (армированный бетон, мокрое сверление) показали значительно более высокие характеристики, чем применяемые на производстве инструменты BS, BS+, BN, используемые в качестве эталона (скорость резания 1,5 – 3 см/мин, износ 1,5 – 3,0 мм/м).

Также при мокром сверлении высокоармированного железобетона кольцевые сверла со связками $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}}$ + 2 % ПКМ и $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{C}}$ + 4 % ПКМ показали существенно более высокую скорость резания, чем сверла со связкой на основе железа DiabaseV21 (Dr. Fritsch, Германия), модифицированной 0,01 % CNT (1,7 см/мин), или на основе меди и железа MX 1660 (Eurotungstene, Франция), модифицированной 4 % WC

(1,4 см/мин) [245]. Алмазные сверла со связкой DiabaseV21, модифицированной 6 % наночастиц WC, при сверлении железобетона со степенью армирования 9 % демонстрируют скорость резания ~1,4 см/мин и износ 1,35 мм/м [246], что значительно хуже показателей инструмента со связкой $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}}$ + 2 % ПКМ (5,1 см/мин, 0,73 мм/м).

При исследовании рабочей поверхности сегментов после испытаний было выявлено, что алмазные зёрна сохранили исходную огранку и выступают над матрицей. Это свидетельствует об обновлении режущей кромки в процессе работы инструмента (Рисунок 5.12). Поскольку прочность удержания алмазных зёрен является ключевым свойством связки, её косвенно оценивали по количеству зёрен, выпавших в процессе работы. На Рисунке 5.12 (а, б) видны кратеры, образовавшиеся после выпадения алмазных зёрен в связках $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{C}}$ и $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}}$. Их наличие указывает на регулируемый износ связки, который обеспечивается введением ПКМ. Данная добавка снижает износостойкость матрицы, что приводит к своевременному выпадению отработавших алмазов и обнажению новых острых зёрен. При этом в поле зрения образца со связкой $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}}$ наблюдается меньшее количество таких кратеров по сравнению со связкой $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{C}}$. Это указывает на более высокую адгезию алмаза к матрице ВЭС, что объясняется образованием слоя карбидов на границе раздела «металл–алмаз». Бетонный шлам, накапливаясь в зоне резания, блокирует нормальный абразивный износ связки и обнажение новых алмазов. Предотвращению этого эффекта способствуют поры от ПКМ, иммобилизующие частицы шлама, и охлаждающая жидкость, эффективно удаляющая их.

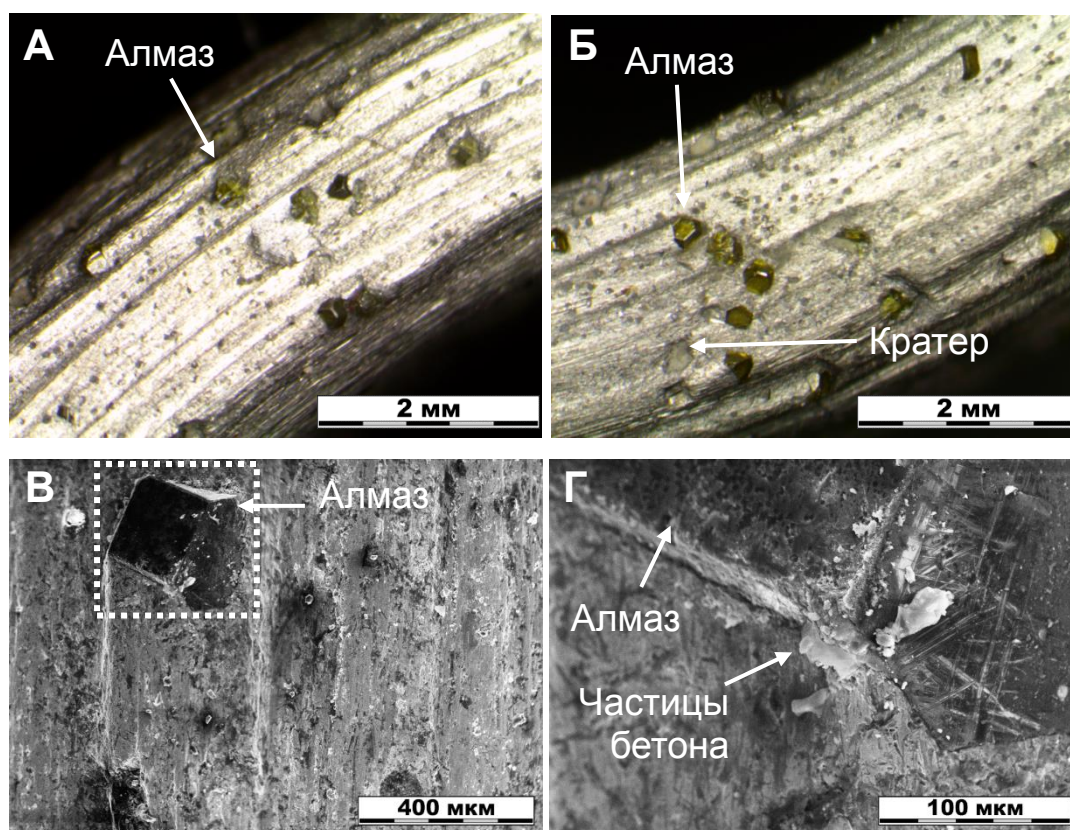


Рисунок 5.12 – Поверхность алмазных сегментов со связкой $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}} + 2\% \text{ ПКМ}$ (а) и $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{C}} + 4\% \text{ ПКМ}$ (б) после испытаний по сверлению железобетона; снимок поверхности алмазного сегмента со связкой $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}} + 2\% \text{ ПКМ}$ после испытаний (в) и увеличенное изображение области, выделенной пунктирной линией (г)

Изломы алмазных сегментов со связкой $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}} + 4\% \text{ ПКМ}$, разрушившейся в ходе испытаний, исследовали методом СЭМ (Рисунок 5.13). Анализ показал высокую адгезию связки к алмазу, что подтверждается наличием налипших участков металла на поверхности алмазных зерен, отсутствием трещин и плотным контактом на границе раздела (Рисунок 5.13 а, б). Частицы ПКМ распределены в связке равномерно, без образования агломератов; крупные трещины на границе раздела «связка – ПКМ» отсутствуют. Толстые стенки микросфер защищают их от разрушения при ГП. Однако при большом содержании ПКМ сочетание существенной разницы в твёрдости (ПКМ значительно твёрже матрицы) и неспособности корунда к пластической деформации приводит к концентрации напряжений внутри

частиц ПКМ (которые по сути содержат пору), что инициирует зарождение трещин и, как следствие, хрупкое разрушение матрицы. Поэтому введение ПКМ в сплав $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4$ в качестве модификатора требует оптимизации их объёмной доли для предотвращения хрупкого разрушения.

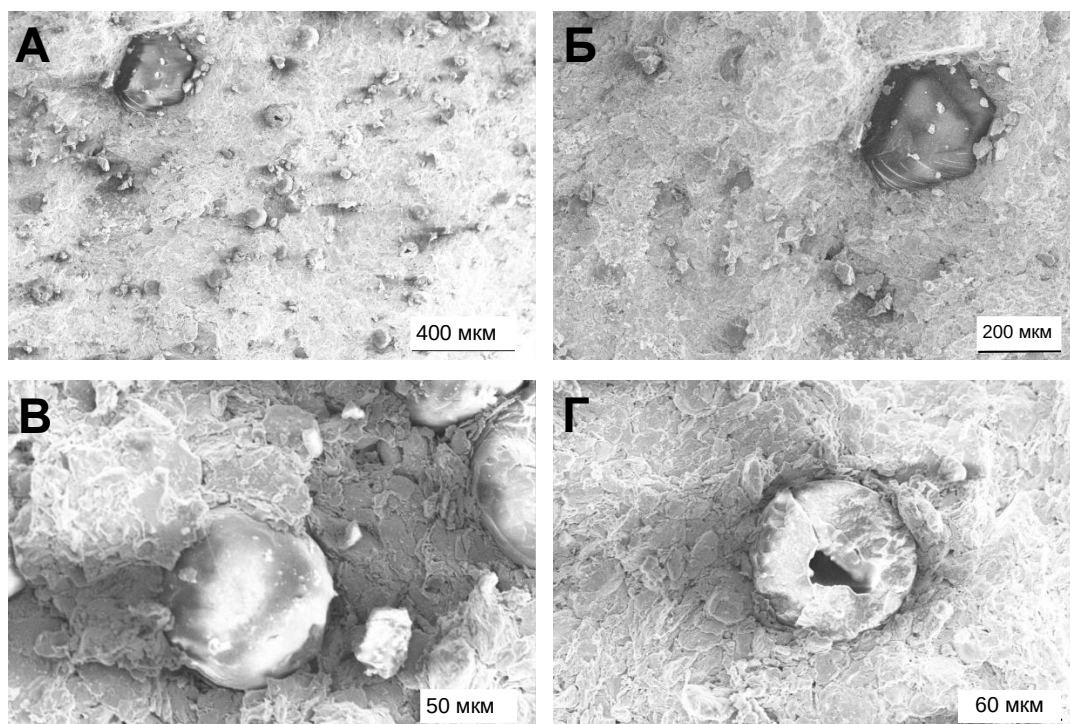


Рисунок 5.13 – Микроструктуры изломов алмазных сегментов со связкой $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}} + 4\% \text{ ПКМ}$: общий вид излома (а), алмаз (б), целая и разрушенная корундовые микросферы (в, г)

В итоге оптимизация состава и технологии получения ВЭС системы Co-Cr-Fe-Ni-Ti с последующей модификацией ПКМ для управления пористостью и износом позволила создать высокопроизводительный алмазный инструмент – кольцевые сверла для обработки железобетона. В ходе исследований продемонстрирована эффективность модификации связок на основе ВЭС системы Co-Cr-Fe-Ni-Ti путем введения ПКМ в качестве порообразующей добавки. Установлено критическое влияние концентрации ПКМ на эксплуатационные характеристики алмазных сегментов для кольцевых алмазных сверл, предназначенных для обработки железобетона с

водяным охлаждением.

Связка на основе сплава $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4$ без ПКМ обладает высокой адгезией к алмазу и прочностью, однако её устойчивость к циклическим ударным нагрузкам недостаточна. Добавление 4 % ПКМ приводит к резкому охрупчиванию композита. Это связано с концентрацией напряжений на границах раздела «связка – ПКМ» вследствие значительной разницы твёрдости фаз и неспособности матрицы пластически деформироваться вокруг частиц без разрушения при столь высокой их концентрации. Кроме того, сами частицы ПКМ являются крупными порами, и, следовательно, источниками зарождения трещин.

Оптимальной концентрацией ПКМ для сплава $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}}$ является 2 %. Такая связка обладает сбалансированным комплексом свойств, а кольцевые сверла с этой связкой демонстрируют низкий износ и высокую скорость резания. При этом ПКМ способствуют своевременному вскрытию новых алмазных зёрен, обеспечивая стабильную производительность инструмента.

По результатам испытаний кольцевых алмазных сверл по обработке армированного бетона в ООО «ТД Кермет» установлено, что связка $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4 + 2\% \text{ ПКМ}$, полученная путём периодического высокоэнергетического МЛ с последующим ГП, модифицированная полыми корундовыми микросферами в количестве 2 об.%, обеспечивает эффективную работу алмазного инструмента в режиме самозатачивания. Кольцевые алмазные сверла, изготовленные из экспериментальной партии алмазных сегментов на основе этой связки, прошли испытания по сверлению железобетона с водяным охлаждением в ООО «ТД Кермет» (Акт производственных испытаний № 16/02-2026, Приложение В). Сверла пригодны к использованию и рекомендованы к применению. Разработана и зарегистрирована технологическая инструкция на производство алмазных сегментов на основе средне- и высокоэнтропийных связок для изготовления алмазных сверл, используемых в процессах мокрого сверления железобетона

(ТИ 71-11301236-2025, Приложение Б).

В результате достигнута цель данного исследования – разработана новая связка для алмазного режущего инструмента с повышенными эксплуатационными характеристиками на основе ВЭС $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{П}}$, полученного путем высокоэнергетического периодического механического легирования и горячего прессования.

Кроме того, высокие механические свойства сплавов системы Co-Cr-Fe-Ni-Ti, дисперсионно упрочнённых вторичными фазами, и композитов Co-Cr-Fe-Ni, дисперсно-упрочненных наночастицами WC или ZrO_2 , изготовленных по разработанным технологическим режимам, позволяют в перспективе использовать эти материалы не только для режущего инструмента, но и для изготовления лёгких высокопрочных конструкционных элементов в аэрокосмической, транспортной и др. отраслях.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны дисперсионно-упрочнённые ВЭС системы Co-Cr-Fe-Ni-Ti, получаемые МЛ элементных порошков с последующим ГП. Установлено определяющее влияние содержания титана, способа его введения и режима МЛ на фазовый состав, микроструктуру и механические свойства сплавов. На основании исследований эволюции фаз при нагревании методами ДСК и ПЭМ *in situ* обоснован выбор температуры ГП, которая составила 950 °С. Оптимальный технологический режим получения ВЭС системы Co-Cr-Fe-Ni-Ti включает высокоэнергетическое периодическое МЛ в ПЦМ «Активатор» 2sl при чередовании 5-минутных циклов интенсивного измельчения (694 об./мин) и охлаждения на низкой скорости (30 об./мин), общей продолжительностью интенсивного измельчения 30 мин, при соотношении масс шаров к порошку 15:1, с последующим ГП при 950 °С, 35 МПа в течение 3 мин в вакууме.

2. Изготовленный по оптимальному технологическому режиму сплав состава $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}}$, где Ti введен в форме металлического порошка, демонстрирует максимальные механические свойства (твердость 85 HRA, предел прочности при растяжении 1,2 ГПа, при изгибе более 3,2 ГПа, относительное удлинение 20,3 %), которые достигаются за счет оптимального фазового состава (97,8 % – ГЦК, 1,0 % – σ , 1,2 % – Ti(O,N)) и равномерного распределения дисперсных частиц вторичных фаз (Ti(O,N) и σ), наноразмерных оксидов и карбидов в ГЦК-матрице.

3. Установлено, что высокоэнергетическое периодическое МЛ позволяет управлять пространственным распределением примесей (O, N, C) и вторичных фаз в ВЭС системы Co-Cr-Fe-Ni-Ti, формируя комплексный механизм упрочнения. Показано, что вторичные фазы в сплавах данной системы в зависимости от их количества и распределения в сплаве могут играть как упрочняющую, так и охрупчивающую роль. Благодаря чередованию стадий измельчения и охлаждения оксинитриды

преимущественно концентрируются в объёме зёрен ГЦК-матрицы ВЭС, а не на их границах. Такое распределение подавляет хрупкость и усиливает эффект дисперсного упрочнения.

4. Установлено, что титан в системе Co-Cr-Fe-Ni-Ti выступает акцептором примесных азота и кислорода, что приводит к формированию оксинитридной фазы $Ti(O,N)$, параметр решётки которой позволяет оценивать стехиометрию фазы. Показано, что загрязнение кислородом и азотом при механическом легировании может быть использовано как управляемый фактор упрочнения за счёт перераспределения титана из твёрдого раствора в дисперсную оксинитридную фазу $Ti(O,N)$.

5. Разработаны металл-алмазные композиты на основе ВЭС системы Co-Cr-Fe-Ni-Ti. Высокая адгезия алмаза к связке подтверждается транскристаллитным разрушением алмазных зерен, отсутствием трещин на границе раздела алмаз-ВЭС и плотным прилеганием связки к алмазному монокристаллу после деформации. Адгезионная прочность связки превышает прочность самого алмаза, что может быть следствием высоким механических свойств ВЭС и образования карбидов титана и хрома на границе раздела алмаз-ВЭС.

6. Методом *in situ* ПЭМ установлены механизмы и температурные стадии взаимодействия алмаза с ВЭС системы Co-Cr-Fe-Ni-Ti в композитах. До 600 °C взаимодействие отсутствует. При 600 °C – 700 °C на поверхности алмаза формируются нанокластеры на основе никеля. Они служат предшественниками никельсодержащих покрытий, которые образуются в результате поверхностной диффузии компонентов ВЭС и катализируют переход алмаза в графитоподобный углерод. При 700 °C – 900 °C происходит селективное взаимодействие графитоподобного углерода с ВЭС с образованием двойного карбида $(Cr,Ti)_7C_3$. Таким образом, впервые выявлено функциональное разделение компонентов ВЭС: Ni, Co и Fe ответственны за каталитическую графитизацию, а Cr и Ti – за карбидообразование.

7. Разработаны дисперсно-упрочненные сплавы системы Co-Cr-Fe-Ni из элементных порошков металлов с добавлением наночастиц WC или ZrO₂ путем МЛ и ГП. Оптимальный технологический режим получения данных ВЭС включает высокоэнергетическое периодическое МЛ (два цикла по 15 мин при 694 об./мин с промежуточным 5-минутным охлаждением при 30 об./мин, на ПЦМ «Активатор» 2sl; соотношение масс шаров к порошку 15:1) и ГП при температуре, исключающей деградацию алмазов в композитах (950 °C, 35 МПа, 3 мин).

8. Исследованы и выявлены закономерности влияния типа модифицирующих добавок (WC или ZrO₂) и их содержания (0,5, 1, 2 об.%) на фазовый состав, микроструктуру и механические свойства композиционных материалов на основе системы Co-Cr-Fe-Ni, синтезированных методом МЛ с последующим ГП. Наилучшими механическими и трибологическими свойствами обладает сплав (CoCrFeNi) + 1 % WC (твердость 73,0 HRA, предел прочности при растяжении 1,29 ГПа, при изгибе более 2,2 ГПа, относительное удлинение 1,35 %).

9. Среди сплавов системы Co-Cr-Fe-Ni, дисперсно-упрочненных наночастицами WC и ZrO₂, и сплавов системы Co-Cr-Fe-Ni-Ti, дисперсионно-упрочненных вторичными фазами, максимальные механические свойства были достигнуты в сплаве (CoCrFeNi)₉₆Ti₄^{II}. Однако, управление содержанием и распределением дисперсных вторичных фаз представляет собой значительно более сложную технологическую задачу по сравнению с контролем за упрочняющими наночастицами WC или ZrO₂ в композитах системы Co-Cr-Fe-Ni.

10. На основании результатов сравнения свойств сплавов для изготовления АРИ выбраны композиции: (CoCrFeNi)₉₆Ti₄^{II} и (CoCrFeNi) + 1% WC. По оптимизированным технологическим параметрам МЛ и ГП изготовлены экспериментальные партии алмазных сегментов состава (CoCrFeNi)₉₆Ti₄^{II}, (CoCrFeNi)₉₆Ti₄^{II} + 2 % ПКМ, (CoCrFeNi)₉₆Ti₄^{II} + 4 % ПКМ, (CoCrFeNi) + 1 % WC + 4% ПКМ. С

использованием полученных сегментов изготовлены модельные образцы кольцевых алмазных сверл.

11. Проведены стендовые испытания кольцевых алмазных сверл в условиях, моделирующих их условия работы при обработке абразивных материалов: сверление армированного бетона с подачей охлаждающей жидкости на предприятии ООО «ТД Кермет» (г. Москва), (Акт производственных испытаний № 16/02-2026, Приложение В). Наилучшие результаты продемонстрированы при использовании сверл со связкой $\text{CoCrFeNi}_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}} + 2\% \text{ПКМ}$: средняя скорость сверления инструмента 5,1 см/мин, удельный износ сегментов 0,036 мм/мин, удельный износ, нормированный на метр проходки, 0,73 мм/м. По результатам испытаний установлено, что данная связка обеспечивает эффективную работу инструмента в режиме самозатачивания. Кольцевые алмазные сверла на основе связки $\text{CoCrFeNi}_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}} + 2\% \text{ПКМ}$ пригодны к использованию и рекомендованы к практическому применению в серийном производстве алмазных кольцевых сверл, предназначенных для сверления железобетона с подачей охлаждающей жидкости в зону резания.

12. Зарегистрировано в депозитарии ноу-хау НИТУ «МИСиС» № 09-732-2024 ОИС от 03.10.2024 ноу-хау «Алмазный инструмент со связкой на основе высокоэнтропийного сплава для сухого сверления железобетонных изделий» (Приложение А).

13. Разработана и зарегистрирована технологическая инструкция на производство алмазных сегментов на основе средне- и высокоэнтропийных связок для изготовления алмазных сверл, используемых в процессах мокрого сверления железобетона (ТИ 71-11301236-2025, Приложение Б).

Список использованных источников

1. Yeh, J. -W. High-entropy alloys – a new era of exploitation / J. -W. Yeh, Y. L. Chen, S. J. Lin, S. K. Chen // Materials Science Forum. – 2007. – Vol. 560. – P 1-9.
2. Ranganathan, S. Alloyed pleasures: Multimetallc cocktails / S. Ranganathan // Current Science. – 2003. – Vol. 85. – P. 1404-1406.
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 [et al.] // Advanced Engineering Materials. – 2004. – Vol. 6. – № 5. – P. 299-303.
4. Cantor, B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys / B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight, A. J. B. Vincent // Materials Science and Engineering: A. – 2004. – Vols. 375-377. – P. 213-218.
5. Inoue, A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys / A. Inoue // Acta Materialia. – 2000. – Vol. 48. – № 1. – P. 279-306.
6. Yeh, J.-W. Recent progress in high-entropy alloys / J.-W. Yeh // Annales de Chimie Science des Matériaux. – 2006. – Vol. 31. – № 6. – P. 633-648.
7. George, E. P. High-entropy alloys / E. P. George, D. Raabe, R. O. Ritchie // Nature Reviews Materials. – 2019. – Vol. 4. – № 8. – P. 515-534.
8. Greer, A. L. Confusion by design / A. L. Greer // Nature. – 1993. – Vol. 366. – № 6453. – P. 303-304.
9. Рогачев, А. С. Структура, стабильность и свойства высокоэнтропийных сплавов / А. С. Рогачев // Физика металлов и металловедение. – 2020. – Т. 121. – № 8. – С. 807-841.
10. Khan, M. M. Recent advancements in bulk metallic glasses and their applications: a review / M. M. Khan, A. Nemati, Z. U. Rahman [et al.] // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. – 2018. – Vol. 43. – № 3. – P. 233-268.
11. Otto, F. The influences of temperature and microstructure on the tensile

properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy / F. Otto, A. Dlouhý, Ch. Somsen [et al.] // *Acta Materialia*. – 2013. – Vol. 61. – № 15. – P. 5743-5755.

12. Otto, F. Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys / F. Otto, Y. Yang, H. Bei, E. P. George // *Acta Materialia*. – 2013. – Vol. 61. – № 7. – P. 2628-2638.

13. Ma, D. Phase stability of non-equiatomic CoCrFeMnNi high entropy alloys / D. Ma, M. Yao, K. G. Pradeep [et al.] // *Acta Materialia*. – 2015. – Vol. 98. – P. 288-296.

14. Gludovatz, B. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications / B. Gludovatz, A. Hohenwarter, D. Catoor [et al.] // *Science*. – 2014. – Vol. 345. – № 6201. – P. 1153-1158.

15. Wu, Z. Temperature dependence of the mechanical properties of equiatomic solid solution alloys with face-centered cubic crystal structures / Z. Wu, H. Bei, G. M. Pharr, E. P. George // *Acta Materialia*. – 2014. – Vol. 81. – P. 428-441.

16. Laurent-Brocq, M. Insights into the phase diagram of the CrMnFeCoNi high entropy alloy / M. Laurent-Brocq, A. Akhatova, L. Perrière [et al.] // *Acta Materialia*. – 2015. – Vol. 88. – P. 355-365.

17. Haas, S. Entropy Determination of Single-Phase High Entropy Alloys with Different Crystal Structures over a Wide Temperature Range / S. Haas, M. Mosbacher, O. Senkov [et al.] // *Entropy*. – 2018. – Vol. 20. – № 9. – #. 654.

18. Senkov, O. N. Refractory high-entropy alloys / O. N. Senkov, G. B. Wilks, D. B. Miracle [et al.] // *Intermetallics*. – 2010. – Vol. 18. – № 9. – P. 1758-1765.

19. Senkov, O. N. Microstructure and properties of a refractory high-entropy alloy after cold working / O. N. Senkov, S. L. Semiatin // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – Vol. 649. – P. 1110-1123.

20. Sheikh, S. Alloy design for intrinsically ductile refractory high-entropy alloys / S. Sheikh, S. Shafeie, Q. Hu [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2016. – Vol. 120. – № 16. – #. 164902.

21. Feuerbacher, M. Hexagonal High-entropy Alloys / M. Feuerbacher, M. Heidelmann, C. Thomas // Materials Research Letters. – 2015. – Vol. 3. – № 1. – P. 1-6.
22. Takeuchi, A. High-entropy alloys with a hexagonal close-packed structure designed by equi-atomic alloy strategy and binary phase diagrams / A. Takeuchi, K. Amiya, T. Wada [et al.] // JOM. – 2014. – Vol. 66. – № 10. – P. 1984-1992.
23. Zhao, Y. J. A hexagonal close-packed high-entropy alloy: The effect of entropy / Y. J. Zhao, J. W. Qiao, S. G. Ma [et al.] // Materials & Design. – 2016. – Vol. 96. – A hexagonal close-packed high-entropy alloy. – P. 10-15.
24. Qiao, J. W. Rare-earth high entropy alloys with hexagonal close-packed structure / J. W. Qiao, M. L. Bao, Y. J. Zhao [et al.] // Journal of Applied Physics. – 2018. – Vol. 124. – № 19. – #. 195101.
25. Lilensten, L. New structure in refractory high-entropy alloys / L. Lilensten, J. P. Couzinié, L. Perrière [et al.] // Materials Letters. – 2014. – Vol. 132. – P. 123-125.
26. Zhang, Z. Nanoscale origins of the damage tolerance of the high-entropy alloy CrMnFeCoNi / Z. Zhang, M. M. Mao, J. Wang [et al.] // Nature Communications. – 2015. – Vol. 6. – № 1. – #. 10143.
27. Li, D. High-entropy Al_{0.3}CoCrFeNi alloy fibers with high tensile strength and ductility at ambient and cryogenic temperatures / D. Li, C. Li, T. Feng [et al.] // Acta Materialia. – 2017. – Vol. 123. – P. 285-294.
28. Zhang, Y. Influence of chemical disorder on energy dissipation and defect evolution in concentrated solid solution alloys / Y. Zhang, G. M. Stocks, K. Jin [et al.] // Nature Communications. – 2015. – Vol. 6. – № 1. – #. 8736.
29. Jin, K. Effects of compositional complexity on the ion-irradiation induced swelling and hardening in Ni-containing equiatomic alloys / K. Jin, C. Lu, L. M. Wang [et al.] // Scripta Materialia. – 2016. – Vol. 119. – P. 65-70.
30. Lu, C. Enhancing radiation tolerance by controlling defect mobility and migration pathways in multicomponent single-phase alloys / C. Lu, L. Niu, N. Chen

[et al.] // Nature Communications. – 2016. – Vol. 7. – № 1. – #. 13564.

31. Chen, D. Helium accumulation and bubble formation in FeCoNiCr alloy under high fluence He⁺ implantation / D. Chen, Y. Tong, H. Li [et al.] // Journal of Nuclear Materials. – 2018. – Vol. 501. – P. 208-216.

32. Deng, Y. Design of a twinning-induced plasticity high entropy alloy / Y. Deng, C. C. Tasan, K. G. Pradeep [et al.] // Acta Materialia. – 2015. – Vol. 94. – P. 124-133.

33. Tasan, C. C. Composition dependence of phase stability, deformation mechanisms, and mechanical properties of the CoCrFeMnNi high-entropy alloy system / C. C. Tasan, Y. Deng, K. G. Pradeep [et al.] // JOM. – 2014. – Vol. 66. – № 10. – P. 1993-2001.

34. Wang, M. In-situ SEM observation of phase transformation and twinning mechanisms in an interstitial high-entropy alloy / M. Wang, Z. Li, D. Raabe // Acta Materialia. – 2018. – Vol. 147. – P. 236-246.

35. Li, Z. Interstitial atoms enable joint twinning and transformation induced plasticity in strong and ductile high-entropy alloys / Z. Li, C. C. Tasan, H. Springer [et al.] // Scientific Reports. – 2017. – Vol. 7. – № 1. – #. 40704.

36. Senkov, O. N. Microstructure and elevated temperature properties of a refractory TaNbHfZrTi alloy / O. N. Senkov, J. M. Scott, S. V. Senkova [et al.] // Journal of Materials Science. – 2012. – Vol. 47. – № 9. – P. 4062-4074.

37. Dirras, G. Elastic and plastic properties of as-cast equimolar TiHfZrTaNb high-entropy alloy / G. Dirras, L. Lilensten, P. Djemia [et al.] // Materials Science and Engineering: A. – 2016. – Vol. 654. – P. 30-38.

38. Riva, S. Scandium-Based Hexagonal-Closed Packed Multi-Component Alloys / S. Riva, S. G. R. Brown, N. P. Lavery, K. V. Yusenko // Physics of Metals and Metallography. – 2018. – Vol. 119. – № 8. – P. 735-740.

39. Lucas, M. S. Absence of long-range chemical ordering in equimolar FeCoCrNi / M. S. Lucas, G. B. Wilks, L. Mauger [et al.] // Applied Physics Letters. – 2012. – Vol. 100. – № 25. – #. 251907.

40. Готтштайн Г. Физико-химические основы материаловедения / пер.

с англ. К. Н. Золотовой, Д. О. Чаркина; под ред. В. П. Зломанова. – 4-е изд. – Москва: Лаборатория знаний, 2021. – 403 с.

41. Fultz, B. Vibrational thermodynamics of materials / B. Fultz // *Progress in Materials Science*. – 2010. – Vol. 55. – № 4. – P. 247-352.

42. Жуховицкий, А. А. Физическая химия: учебник для вузов / А. А. Жуховицкий, Л. А. Шварцман. – 5-е изд., стер. – Москва: Металлургия, 2001. – 686 с.

43. Yeh, J.-W. Alloy design strategies and future trends in high-entropy alloys / J.-W. Yeh // *JOM*. – 2013. – Vol. 65. – № 12. – P. 1759-1771.

44. Zhang, Y. Solid-Solution Phase Formation Rules for Multi-component Alloys / Y. Zhang, Y. J. Zhou, J. P. Lin [et al.] // *Advanced Engineering Materials*. – 2008. – Vol. 10. – № 6. – P. 534-538.

45. Kao, Y.-F. Electrical, magnetic, and Hall properties of $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ high-entropy alloys / Y.-F. Kao, S.-K. Chen, T.-J. Chen [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – Vol. 509. – № 5. – P. 1607-1614.

46. Lu, C.-L. Thermal expansion and enhanced heat transfer in high-entropy alloys / C.-L. Lu, S.-Y. Lu, J.-W. Yeh, W.-K. Hsu // *Journal of Applied Crystallography*. – 2013. – Vol. 46. – № 3. – P. 736-739.

47. Yeh, J.-W. Anomalous decrease in X-ray diffraction intensities of Cu–Ni–Al–Co–Cr–Fe–Si alloy systems with multi-principal elements / J.-W. Yeh, S.-Y. Chang, Y.-D. Hong [et al.] // *Materials Chemistry and Physics*. – 2007. – Vol. 103. – № 1. – P. 41-46.

48. Swalin, R. A. Thermodynamics of solids: Wiley series on the science and technology materials / R. A. Swalin. – 2nd ed. – New York: J. Wiley & Sons, 1972. – XIII, 387 p.

49. Tsai, K.-Y. Sluggish diffusion in Co–Cr–Fe–Mn–Ni high-entropy alloys / K.-Y. Tsai, M.-H. Tsai, J.-W. Yeh // *Acta Materialia*. – 2013. – Vol. 61. – № 13. – P. 4887-4897.

50. Miracle, D. B. A critical review of high entropy alloys and related concepts / D. B. Miracle, O. N. Senkov // *Acta Materialia*. – 2017. – Vol. 122. –

P. 448-511.

51. Tong, C.-J. Microstructure characterization of $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$ high-entropy alloy system with multiprincipal elements / C.-J. Tong, Y.-L. Chen, J.-W. Yeh [et al.] // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2005. – Vol. 36. – № 4. – P. 881-893.

52. Chang, H.-W. Influence of substrate bias, deposition temperature and post-deposition annealing on the structure and properties of multi-principal-component (AlCrMoSiTi)N coatings / H.-W. Chang, P.-K. Huang, J.-W. Yeh [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2008. – Vol. 202. – № 14. – P. 3360-3366.

53. Ng, C. P. Entropy-driven phase stability and slow diffusion kinetics in an $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrCuFeNi}$ high entropy alloy / C. P. Ng, S. Guo, J. Luan [et al.] // *Intermetallics*. – 2012. – Vol. 31. – P. 165-172.

54. Tsai, M.-H. Diffusion barrier properties of AlMoNbSiTaTiVZr high-entropy alloy layer between copper and silicon / M.-H. Tsai, J.-W. Yeh, J.-Y. Gan // *Thin Solid Films*. – 2008. – Vol. 516. – № 16. – P. 5527-5530.

55. Liu, W. H. Grain growth and the Hall–Petch relationship in a high-entropy FeCrNiCoMn alloy / W. H. Liu, Y. Wu, J. Y. He [et al.] // *Scripta Materialia*. – 2013. – Vol. 68. – № 7. – P. 526-529.

56. Zhang, Y. Microstructures and properties of high-entropy alloys / Y. Zhang, T. T. Zuo, Z. Tang [et al.] // *Progress in Materials Science*. – 2014. – Vol. 61. – P. 1-93.

57. Saito, T. Multifunctional alloys obtained via a dislocation-free plastic deformation mechanism / T. Saito, T. Furuta, J.-H. Hwang [et al.] // *Science*. – 2003. – Vol. 300. – № 5618. – P. 464-467.

58. Zhang, Y. High-entropy alloys with high saturation magnetization, electrical resistivity and malleability / Y. Zhang, T. Zuo, Y. Cheng, P. K. Liaw // *Scientific Reports*. – 2013. – Vol. 3. – № 1. – P. 1455.

59. Hume-Rothery, W. Atomic Theory for Students of Metallurgy / W. Hume-Rothery. – 5th rev. reprint. – London: Institute of Metals, 1969. – 428 p.

60. Hume-Rothery, W. On the theory of super-lattice structures in alloys / W. Hume-Rothery, H. M. Powell // *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*. – 1935. – Vol. 91. – № 1-6. – P. 23-47.
61. Reardon A. C. *Metallurgy for the Non-Metallurgist* / ed. A. C. Reardon. – 2nd ed. – Materials Park, Ohio: ASM International, 2011. – XII, 513 p.
62. 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 // *Journal of Applied Physics*. – 2011. – Vol. 109. – № 10. – #. 103505.
63. Guo, S. Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase / S. Guo, C. T. Liu // *Progress in Natural Science: Materials International*. – 2011. – Vol. 21. – Phase stability in high entropy alloys. – № 6. – P. 433-446.
64. Yang, X. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys / X. Yang, Y. Zhang // *Materials Chemistry and Physics*. – 2012. – Vol. 132. – № 2-3. – P. 233-238.
65. Wang, Z. Atomic-size effect and solid solubility of multicomponent alloys / Z. Wang, Y. Huang, Y. Yang [et al.] // *Scripta Materialia*. – 2015. – Vol. 94. – P. 28-31.
66. Takeuchi, A. Calculations of Mixing Enthalpy and Mismatch Entropy for Ternary Amorphous Alloys / A. Takeuchi, A. Inoue // *Materials Transactions, JIM*. – 2000. – Vol. 41. – № 11. – P. 1372-1378.
67. Takeuchi, A. Quantitative evaluation of critical cooling rate for metallic glasses / A. Takeuchi, A. Inoue // *Materials Science and Engineering: A*. – 2001. – Vols. 304-306. – P. 446-451.
68. Poletti, M. G. Electronic and thermodynamic criteria for the occurrence of high entropy alloys in metallic systems / M. G. Poletti, L. Battezzati // *Acta Materialia*. – 2014. – Vol. 75. – P. 297-306.
69. Gao M. C. *High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications* / M. C. Gao, J. Yeh, P. K. Liaw, Y. Zhang, , eds. – Cham: Springer International Publishing, 2016. – XIII, 516 p.

70. Zhang, W. Science and technology in high-entropy alloys / W. Zhang, P. K. Liaw, Y. Zhang // Science China Materials. – 2018. – Vol. 61. – № 1. – P. 2-22.
71. Mizutani U. Hume-Rothery rules for structurally complex alloy phases / U. Mizutani. – Boca Raton : CRC Press, 2010. – 356 p.
72. Pauling, L. The nature of the chemical bond. IV. The energy of single bonds and the relative electronegativity of atoms / L. Pauling // Journal of the American Chemical Society. – 1932. – Vol. 54. – № 9. – P. 3570-3582.
73. Allen, L. C. Electronegativity is the average one-electron energy of the valence-shell electrons in ground-state free atoms / L. C. Allen // Journal of the American Chemical Society. – 1989. – Vol. 111. – № 25. – P. 9003-9014.
74. Mann, J. B. Configuration energies of the main group elements / J. B. Mann, T. L. Meek, L. C. Allen // Journal of the American Chemical Society. – 2000. – Vol. 122. – № 12. – P. 2780-2783.
75. Mann, J. B. Configuration energies of the *d*-block elements / J. B. Mann, T. L. Meek, E. T. Knight [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2000. – Vol. 122. – № 21. – P. 5132-5137.
76. Rivera-Díaz-del-Castillo, P. E. J. Strengthening mechanisms in high-entropy alloys: Perspectives for alloy design / P. E. J. Rivera-Díaz-del-Castillo, H. Fu // Journal of Materials Research. – 2018. – Vol. 33. – Strengthening mechanisms in high-entropy alloys. – № 19. – P. 2970-2982.
77. George, E. P. High entropy alloys: A focused review of mechanical properties and deformation mechanisms / E. P. George, W. A. Curtin, C. C. Tasan // Acta Materialia. – 2020. – Vol. 188. – High entropy alloys. – P. 435-474.
78. Tang, Z. Aluminum alloying effects on lattice types, microstructures, and mechanical behavior of high-entropy alloys systems / Z. Tang, M. C. Gao, H. Diao [et al.] // JOM. – 2013. – Vol. 65. – № 12. – P. 1848-1858.
79. Senkov, O. N. Low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr–Nb–Ti–V–Zr system: Microstructure and phase analysis / O. N. Senkov, S. V. Senkova, C. Woodward, D. B. Miracle // Acta Materialia. – 2013. – Vol. 61. –

Low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr–Nb–Ti–V–Zr system. – № 5. – P. 1545-1557.

80. Senkov, O. N. Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy / O. N. Senkov, J. M. Scott, S. V. Senkova [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – Vol. 509. – № 20. – P. 6043-6048.

81. 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. – Vol. 19. – № 5. – P. 698-706.

82. Tong, C.-J. Mechanical performance of the Al_xCoCrCuFeNi high-entropy alloy system with multiprincipal elements / C.-J. Tong, M.-R. Chen, J.-W. Yeh [et al.] // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2005. – Vol. 36. – № 5. – P. 1263-1271.

83. Wang, W.-R. Effects of Al addition on the microstructure and mechanical property of Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys / W.-R. Wang, W.-L. Wang, S.-C. Wang [et al.] // Intermetallics. – 2012. – Vol. 26. – P. 44-51.

84. Li, C. B2 structure of high-entropy alloys with addition of Al / C. Li, M. Zhao, J. C. Li, Q. Jiang // Journal of Applied Physics. – 2008. – Vol. 104. – № 11. – #. 113504.

85. Li, C. Effect of aluminum contents on microstructure and properties of Al_xCoCrFeNi alloys / C. Li, J. C. Li, M. Zhao, Q. Jiang // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – Vol. 504. – P. S515-S518.

86. Senkov, O. N. Mechanical properties of low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr–Nb–Ti–V–Zr system / O. N. Senkov, S. V. Senkova, D. B. Miracle, C. Woodward // Materials Science and Engineering: A. – 2013. – Vol. 565. – P. 51-62.

87. Wang, W. H. The elastic properties, elastic models and elastic perspectives of metallic glasses / W. H. Wang // Progress in Materials Science. – 2012. – Vol. 57. – № 3. – P. 487-656.

88. Qiao, J. W. Microstructural Characteristics and Mechanical Behaviors of AlCoCrFeNi High-Entropy Alloys at Ambient and Cryogenic Temperatures /

J. W. Qiao, S. G. Ma, E. W. Huang [и др.] // Materials Science Forum. – 2011. – Vol. 688. – P. 419-425.

89. Singh, S. Decomposition in multi-component AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy / S. Singh, N. Wanderka, B. S. Murty [et al.] // Acta Materialia. – 2011. – Vol. 59. – № 1. – P. 182-190.

90. Tsai, C.-W. Effect of temperature on mechanical properties of Al_{0.5}CoCrCuFeNi wrought alloy / C.-W. Tsai, M.-H. Tsai, J.-W. Yeh, C.-C. Yang // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – Vol. 490. – № 1-2. – P. 160-165.

91. Zhang, K. Effects of annealing treatment on properties of CoCrFeNiTiAl_x multi-component alloys / K. Zhang, Z. Fu // Intermetallics. – 2012. – Vol. 28. – P. 34-39.

92. Zhang, K. B. Microstructure and mechanical properties of CoCrFeNiTiAl high-entropy alloys / K. B. Zhang, Z. Y. Fu, J. Y. Zhang [et al.] // Materials Science and Engineering: A. – 2009. – Vol. 508. – № 1-2. – P. 214-219.

93. He, M. Microstructure and properties of CoCrFeNi-based multi-principal element alloys containing C and Sc / M. He, M. Eizadjou, H. Chen [et al.] // Journal of Materials Science. – 2022. – Vol. 57. – № 20. – P. 9442-9453.

94. Salishchev, G. A. Effect of Mn and V on structure and mechanical properties of high-entropy alloys based on CoCrFeNi system / G. A. Salishchev, M. A. Tikhonovsky, D. G. Shaysultanov [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – Vol. 591. – P. 11-21.

95. He, J. Y. A precipitation-hardened high-entropy alloy with outstanding tensile properties / J. Y. He, H. Wang, H. L. Huang [et al.] // Acta Materialia. – 2016. – Vol. 102. – P. 187-196.

96. Gali, A. Tensile properties of high- and medium-entropy alloys / A. Gali, E. P. George // Intermetallics. – 2013. – Vol. 39. – P. 74-78.

97. Liu, B. Microstructure and mechanical properties of equimolar FeCoCrNi high entropy alloy prepared via powder extrusion / B. Liu, J. Wang, Y. Liu [et al.] // Intermetallics. – 2016. – Vol. 75. – P. 25-30.

98. Otto, F. Decomposition of the single-phase high-entropy alloy

CrMnFeCoNi after prolonged anneals at intermediate temperatures / F. Otto, A. Dlouhý, K. G. Pradeep [et al.] // *Acta Materialia*. – 2016. – Vol. 112. – P. 40-52.

99. Schuh, B. Mechanical properties, microstructure and thermal stability of a nanocrystalline CoCrFeMnNi high-entropy alloy after severe plastic deformation / B. Schuh, F. Mendez-Martin, B. Völker [et al.] // *Acta Materialia*. – 2015. – Vol. 96. – P. 258-268.

100. Laplanche, G. Phase stability and kinetics of σ -phase precipitation in CrMnFeCoNi high-entropy alloys / G. Laplanche, S. Berglund, C. Reinhart [et al.] // *Acta Materialia*. – 2018. – Vol. 161. – P. 338-351.

101. Laplanche, G. Microstructure evolution and critical stress for twinning in the CrMnFeCoNi high-entropy alloy / G. Laplanche, A. Kostka, O. M. Horst [et al.] // *Acta Materialia*. – 2016. – Vol. 118. – P. 152-163.

102. Okamoto, N. L. Size effect, critical resolved shear stress, stacking fault energy, and solid solution strengthening in the CrMnFeCoNi high-entropy alloy / N. L. Okamoto, S. Fujimoto, Y. Kambara [et al.] // *Scientific Reports*. – 2016. – Vol. 6. – № 1. – #. 35863.

103. Smith, T. M. Atomic-scale characterization and modeling of 60° dislocations in a high-entropy alloy / T. M. Smith, M. S. Hooshmand, B. D. Esser [et al.] // *Acta Materialia*. – 2016. – Vol. 110. – P. 352-363.

104. Laplanche, G. Thermal activation parameters of plastic flow reveal deformation mechanisms in the CrMnFeCoNi high-entropy alloy / G. Laplanche, J. Bonneville, C. Varvenne [et al.] // *Acta Materialia*. – 2018. – Vol. 143. – P. 257-264.

105. Stepanov, N. Effect of cryo-deformation on structure and properties of CoCrFeNiMn high-entropy alloy / N. Stepanov, M. Tikhonovsky, N. Yurchenko [et al.] // *Intermetallics*. – 2015. – Vol. 59. – P. 8-17.

106. Patriarca, L. Slip nucleation in single crystal FeNiCoCrMn high entropy alloy / L. Patriarca, A. Ojha, H. Sehitoglu, Y. I. Chumlyakov // *Scripta Materialia*. – 2016. – Vol. 112. – P. 54-57.

107. Haglund, A. Polycrystalline elastic moduli of a high-entropy alloy at

cryogenic temperatures / A. Haglund, M. Koehler, D. Catoor [et al.] // *Intermetallics*. – 2015. – Vol. 58. – P. 62-64.

108. Haasen, P. Plastic deformation of nickel single crystals at low temperatures / P. Haasen // *Philosophical Magazine*. – 1958. – Vol. 3. – № 28. – P. 384-418.

109. Okamoto, N. L. Atomic displacement in the CrMnFeCoNi high-entropy alloy – A scaling factor to predict solid solution strengthening / N. L. Okamoto, K. Yuge, K. Tanaka [et al.] // *AIP Advances*. – 2016. – Vol. 6. – № 12. – #. 125008.

110. Ye, Y. F. Atomic-scale distorted lattice in chemically disordered equimolar complex alloys / Y. F. Ye, Y. H. Zhang, Q. F. He [et al.] // *Acta Materialia*. – 2018. – Vol. 150. – P. 182-194.

111. Oh, H. Lattice distortions in the FeCoNiCrMn high entropy alloy studied by theory and experiment / H. Oh, D. Ma, G. Leyson [et al.] // *Entropy*. – 2016. – Vol. 18. – № 9. – P. 321.

112. Tong, Y. Evolution of local lattice distortion under irradiation in medium- and high-entropy alloys / Y. Tong, G. Velisa, S. Zhao [et al.] // *Materialia*. – 2018. – Vol. 2. – P. 73-81.

113. Wu, Z. Thermal activation mechanisms and Labusch-type strengthening analysis for a family of high-entropy and equiatomic solid-solution alloys / Z. Wu, Y. Gao, H. Bei // *Acta Materialia*. – 2016. – Vol. 120. – P. 108-119.

114. Li, Z. Strong and ductile non-equiatomic high-entropy alloys: design, processing, microstructure, and mechanical properties / Z. Li, D. Raabe // *JOM*. – 2017. – Vol. 69. – № 11. – P. 2099-2106.

115. Li, Z. Metastable high-entropy dual-phase alloys overcome the strength–ductility trade-off / Z. Li, K. G. Pradeep, Y. Deng [et al.] // *Nature*. – 2016. – Vol. 534. – № 7606. – P. 227-230.

116. Li, Z. Ab initio assisted design of quinary dual-phase high-entropy alloys with transformation-induced plasticity / Z. Li, F. Körmann, B. Grabowski [et al.] // *Acta Materialia*. – 2017. – Vol. 136. – P. 262-270.

117. Zhang, Z. Dislocation mechanisms and 3D twin architectures generate

exceptional strength-ductility-toughness combination in CrCoNi medium-entropy alloy / Z. Zhang, H. Sheng, Z. Wang [et al.] // Nature Communications. – 2017. – Vol. 8. – № 1. – #. 14390.

118. Zhao, Y. L. Heterogeneous precipitation behavior and stacking-fault-mediated deformation in a CoCrNi-based medium-entropy alloy / Y. L. Zhao, T. Yang, Y. Tong [et al.] // Acta Materialia. – 2017. – Vol. 138. – P. 72-82.

119. Sohn, S. S. Ultrastrong medium-entropy single-phase alloys designed via severe lattice distortion / S. S. Sohn, A. Kwiatkowski Da Silva, Y. Ikeda [et al.] // Advanced Materials. – 2019. – Vol. 31. – № 8. – #. 1807142.

120. Gludovatz, B. Exceptional damage-tolerance of a medium-entropy alloy CrCoNi at cryogenic temperatures / B. Gludovatz, A. Hohenwarter, K. V. S. Thurston [et al.] // Nature Communications. – 2016. – Vol. 7. – № 1. – #. 10602.

121. Laplanche, G. Reasons for the superior mechanical properties of medium-entropy CrCoNi compared to high-entropy CrMnFeCoNi / G. Laplanche, A. Kostka, C. Reinhart [et al.] // Acta Materialia. – 2017. – Vol. 128. – P. 292-303.

122. Yang, M. Dynamically reinforced heterogeneous grain structure prolongs ductility in a medium-entropy alloy with gigapascal yield strength / M. Yang, D. Yan, F. Yuan [et al.] // Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2018. – Vol. 115. – № 28. – P. 7224-7229.

123. Slone, C. E. Achieving ultra-high strength and ductility in equiatomic CrCoNi with partially recrystallized microstructures / C. E. Slone, J. Miao, E. P. George, M. J. Mills // Acta Materialia. – 2019. – Vol. 165. – P. 496-507.

124. Lu, W. Bidirectional transformation enables hierarchical nanolaminate dual-phase high-entropy alloys / W. Lu, C. H. Liebscher, G. Dehm [et al.] // Advanced Materials. – 2018. – Vol. 30. – № 44. – #. 1804727.

125. Chen, S.-T. Microstructure and properties of age-hardenable $\text{Al}_x\text{CrFe}_{1.5}\text{MnNi}_{0.5}$ alloys / S.-T. Chen, W.-Y. Tang, Y.-F. Kuo [et al.] // Materials Science and Engineering: A. – 2010. – Vol. 527. – № 21-22. – P. 5818-5825.

126. Tsao, L. C. Age hardening reaction of the $\text{Al}_{0.3}\text{CrFe}_{1.5}\text{MnNi}_{0.5}$ high

entropy alloy / L. C. Tsao, C. S. Chen, C. P. Chu // *Materials & Design* (1980-2015). – 2012. – Vol. 36. – P. 854-858.

127. Gwalani, B. Optimizing the coupled effects of Hall-Petch and precipitation strengthening in a $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ high entropy alloy / B. Gwalani, V. Soni, M. Lee [et al.] // *Materials & Design*. – 2017. – Vol. 121. – P. 254-260.

128. Liu, W. H. Ductile CoCrFeNiMox high entropy alloys strengthened by hard intermetallic phases / W. H. Liu, Z. P. Lu, J. Y. He [et al.] // *Acta Materialia*. – 2016. – Vol. 116. – P. 332-342.

129. Shun, T.-T. Microstructures and mechanical properties of multiprincipal component CoCrFeNiTi_x alloys / T.-T. Shun, L.-Y. Chang, M.-H. Shiu // *Materials Science and Engineering: A*. – 2012. – Vol. 556. – P. 170-174.

130. Liu, W. H. Effects of Nb additions on the microstructure and mechanical property of CoCrFeNi high-entropy alloys / W. H. Liu, J. Y. He, H. L. Huang [et al.] // *Intermetallics*. – 2015. – Vol. 60. – P. 1-8.

131. Li, X. Strengthening in Al-, Mo- or Ti-doped CoCrFeNi high entropy alloys: A parallel comparison / X. Li, Z. Li, Z. Wu [et al.] // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2021. – Vol. 94. – Strengthening in Al-, Mo- or Ti-doped CoCrFeNi high entropy alloys. – P. 264-274.

132. Joseph, J. Optimising the Al and Ti compositional window for the design of γ' (L_{12})-strengthened Al-Co-Cr-Fe-Ni-Ti high entropy alloys / J. Joseph, M. Annasamy, S. R. Kada [et al.] // *Materials Science and Engineering: A*. – 2022. – Vol. 835. – #. 142620.

133. Tong, Y. Outstanding tensile properties of a precipitation-strengthened $\text{FeCoNiCrTi}_{0.2}$ high-entropy alloy at room and cryogenic temperatures / Y. Tong, D. Chen, B. Han [et al.] // *Acta Materialia*. – 2019. – Vol. 165. – P. 228-240.

134. Man, J. The synergistic addition of Al, Ti, Mo and W to strengthen the equimolar CoCrFeNi high-entropy alloy via thermal-mechanical processing / J. Man, B. Wu, G. Duan [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2022. – Vol. 902. – #. 163774.

135. Qi, Y. Enhancement of strength-ductility balance of heavy Ti and Al

alloyed FeCoNiCr high-entropy alloys via boron doping / Y. Qi, T. Cao, H. Zong [et al.] // Journal of Materials Science & Technology. – 2021. – Vol. 75. – P. 154-163.

136. Kochetov, N. A. Obtaining a High-Entropy Fe–Cr–Co–Ni–Ti Alloy by Mechanical Alloying and Electric Spark Plasma Sintering of a Powder Mixture / N. A. Kochetov, A. S. Rogachev, D. Yu. Kovalev [et al.] // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2021. – Vol. 62. – № 6. – P. 716-722.

137. Тарасенко, Л. В. Жаропрочные никелевые литейные сплавы равноосной кристаллизации: учеб. пособие для вузов по специальностям «Материаловедение в машиностроении» и «Материаловедение и технология новых материалов» / Л. В. Тарасенко. – Москва : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2005. – 47 с.

138. Cui, C. Y. The evolution of η phase in Ni–Co base superalloys / C. Y. Cui, Y. F. Gu, D. H. Ping [et al.] // Materials Science and Engineering: A. – 2008. – Vol. 485. – № 1-2. – P. 651-656.

139. Liu, G. The nucleation and growth of η phase in nickel-based superalloy during long-term thermal exposure / G. Liu, X. Xiao, M. Véron, S. Birosca // Acta Materialia. – 2020. – Vol. 185. – P. 493-506.

140. Gao, T. J. Strain-rate-sensitive mechanical response, twinning, and texture features of NiCoCrFe high-entropy alloy: Experiments, multi-level crystal plasticity and artificial neural networks modeling / T. J. Gao, D. Zhao, T. W. Zhang [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – Vol. 845. –#. 155911.

141. Wang, Y. Probing deformation mechanisms of a FeCoCrNi high-entropy alloy at 293 and 77 K using in situ neutron diffraction / Y. Wang, B. Liu, K. Yan [et al.] // Acta Materialia. – 2018. – Vol. 154. – P. 79-89.

142. Huang, S. Temperature dependent stacking fault energy of FeCrCoNiMn high entropy alloy / S. Huang, W. Li, S. Lu [et al.] // Scripta Materialia. – 2015. – Vol. 108. – P. 44-47.

143. Zhao, S. Stacking fault energies of face-centered cubic concentrated solid solution alloys / S. Zhao, G. M. Stocks, Y. Zhang // Acta Materialia. – 2017. –

Vol. 134. – P. 334-345.

144. Huang, S. Twinning in metastable high-entropy alloys / S. Huang, H. Huang, W. Li [et al.] // Nature Communications. – 2018. – Vol. 9. – № 1. – P. 2381.

145. Araki, A. Deformation twinning behavior in precipitate strengthened Cu-Ni-Si Alloys / A. Araki, E. Kobayashi, T. Sato, W. Poole. // TMS 2015 144th Annual Meeting & Exhibition, Cham: Springer International Publishing. – 2015. – P. 491-496.

146. Yang, T. L1₂-strengthened high-entropy alloys for advanced structural applications / T. Yang, Y. Zhao, W. Liu [et al.] // Journal of Materials Research. – 2018. – Vol. 33. – № 19. – P. 2983-2997.

147. Ding, J. Mechanical behavior of structurally gradient nickel alloy / J. Ding, Q. Li, J. Li [et al.] // Acta Materialia. – 2018. – Vol. 149. – P. 57-67.

148. Kuznetsov, A. V. Tensile properties of an AlCrCuNiFeCo high-entropy alloy in as-cast and wrought conditions / A. V. Kuznetsov, D. G. Shaysultanov, N. D. Stepanov [et al.] // Materials Science and Engineering: A. – 2012. – Vol. 533. – P. 107-118.

149. Shaysultanov, D. G. Phase composition and superplastic behavior of a wrought AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy / D. G. Shaysultanov, N. D. Stepanov, A. V. Kuznetsov [et al.] // JOM. – 2013. – Vol. 65. – № 12. – P. 1815-1828.

150. Stepanov, N. D. Second phase formation in the CoCrFeNiMn high entropy alloy after recrystallization annealing / N. D. Stepanov, D. G. Shaysultanov, M. S. Ozerov [et al.] // Materials Letters. – 2016. – Vol. 185. – P. 1-4.

151. Stepanov, N. D. High temperature deformation behavior and dynamic recrystallization in CoCrFeNiMn high entropy alloy / N. D. Stepanov, D. G. Shaysultanov, N. Yu. Yurchenko [et al.] // Materials Science and Engineering: A. – 2015. – Vol. 636. – P. 188-195.

152. Stepanov, N. D. Effect of thermomechanical processing on microstructure and mechanical properties of the carbon-containing CoCrFeNiMn high entropy alloy / N. D. Stepanov, D. G. Shaysultanov, R. S. Chernichenko [et al.]

// Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Vol. 693. – P. 394-405.

153. Stepanov, N. D. Effect of V content on microstructure and mechanical properties of the CoCrFeMnNiV_x high entropy alloys / N. D. Stepanov, D. G. Shaysultanov, G. A. Salishchev [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – Vol. 628. – P. 170-185.

154. Shaysultanov, D. G. Effect of heat treatment on the structure and hardness of high-entropy alloys CoCrFeNiMnV_x ($x = 0.25, 0.5, 0.75, 1$) / D. G. Shaysultanov, N. D. Stepanov, G. A. Salishchev, M. A. Tikhonovsky // Physics of Metals and Metallography. – 2017. – Vol. 118. – № 6. – P. 579-590.

155. Stepanov, N. D. Tensile properties of the Cr–Fe–Ni–Mn non-equiatomic multicomponent alloys with different Cr contents / N. D. Stepanov, D. G. Shaysultanov, M. A. Tikhonovsky, G. A. Salishchev // Materials & Design. – 2015. – Vol. 87. – P. 60-65.

156. Hedy, S. Effect of Si/Ti additions on physico-mechanical and chemical properties of FeNiCrCo high entropy alloys manufactured by powder metallurgy technique / S. Hedy, L. Mohamed, G. Gaber [et al.] // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2022. – Vol. 32. – № 8. – P. 2648-2664.

157. Zhou, Z. Effect of Ti on the corrosion behavior of (FeCrCoNi)_{100-x}Ti_x alloy / Z. Zhou, H. Li, Y. Liu [et al.] // Corrosion Science. – 2022. – Vol. 209. – #. 110807.

158. Yeli, G. The stability of γ' precipitates in a multi-component FeCoNiCrTi_{0.2} alloy under elevated-temperature irradiation / G. Yeli, D. Chen, K. Yabuuchi [et al.] // Journal of Nuclear Materials. – 2020. – Vol. 540. – #. 152364.

159. Menou, E. Evolutionary design of strong and stable high entropy alloys using multi-objective optimisation based on physical models, statistics and thermodynamics / E. Menou, I. Toda-Caraballo, P. E. J. Rivera-Díaz-del-Castillo [et al.] // Materials & Design. – 2018. – Vol. 143. – P. 185-195.

160. Menou, E. Computational design of light and strong high entropy alloys (HEA): Obtainment of an extremely high specific solid solution hardening /

E. Menou, F. Tancrét, I. Toda-Caraballo [et al.] // Scripta Materialia. – 2018. – Vol. 156. – Computational design of light and strong high entropy alloys (HEA). – P. 120-123.

161. Li, Z. A TRIP-assisted dual-phase high-entropy alloy: Grain size and phase fraction effects on deformation behavior / Z. Li, C. C. Tasan, K. G. Pradeep, D. Raabe // Acta Materialia. – 2017. – Vol. 131. – A TRIP-assisted dual-phase high-entropy alloy. – P. 323-335.

162. Chand, S. Synthesis and characterization of $\text{CoCrFeNi}_{1.75-x}\text{Ti}_{0.25+x}$ high entropy alloy / S. Chand, N. Kumar Rana, K. Rakha [et al.] // Materials Today: Proceedings. – 2022. – Vol. 62. – P. 7540-7546.

163. Kaya, F. Influence of Co content on microstructure and hardness of $\text{AlCo}_x\text{CrFeNi}$ ($0 \leq x \leq 1$) high-entropy alloys produced by self-propagating high-temperature synthesis / F. Kaya, M. Yetiş, G. İ. Selimoğlu, B. Derin // Engineering Science and Technology, an International Journal. – 2022. – Vol. 27. – #. 101003.

164. Olejarz, A. Cr-rich structure evolution and enhanced mechanical properties of CoCrFeNi high entropy alloys by mechanical alloying / A. Olejarz, W. Huo, D. Kalita [et al.] // Journal of Materials Research and Technology. – 2024. – Vol. 30. – P. 1490-1504.

165. Shekhar, M. Diamond abrasive based cutting tool for processing of advanced engineering materials: a review / M. Shekhar, S. K. S. Yadav // Materials Today: Proceedings. – 2020. – Vol. 22. – P. 3126-3135.

166. Moriguchi, H. Sintering behavior and properties of diamond/cemented carbides / H. Moriguchi, K. Tsuduki, A. Ikegaya [et al.] // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2007. – Vol. 25. – № 3. – P. 237-243.

167. Zeren, M. Sintering of polycrystalline diamond cutting tools / M. Zeren, Ş. Karagöz // Materials & Design. – 2007. – Vol. 28. – № 3. – P. 1055-1058.

168. Gupta, R. K. Diamond tools processing for marble and granite: Cutting & wear / R. K. Gupta, B. Pratap // Materials Today: Proceedings. – 2021. – Vol. 46. – Diamond tools processing for marble and granite. – P. 2135-2140.

169. Bulut, B. Determination of matrix composition for diamond cutting tools

according to the hardness and abrasivity properties of rocks to be cut / B. Bulut, O. Gunduz, M. Baydogan, E. S. Kayali // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2021. – Vol. 95. – P. 105466.

170. Artini, C. Diamond–metal interfaces in cutting tools: a review / C. Artini, M. L. Muolo, A. Passerone // Journal of Materials Science. – 2012. – Vol. 47. – Diamond–metal interfaces in cutting tools. – № 7. – P. 3252-3264.

171. Tillmann, W. New materials and methods beckon for diamond tools / W. Tillmann, M. Gathen, E. Vogli, C. Kronholz // Metal Powder Report. – 2007. – Vol. 62. – № 7. – P. 43-48.

172. Karagöz, Ş. The property optimization of diamond-cutting tools with the help of micro-structural characterization / Ş. Karagöz, M. Zeren // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2001. – Vol. 19. – № 1. – P. 23-26.

173. Faber, K. T. Crack deflection processes – I. Theory / K. T. Faber, A. G. Evans // Acta Metallurgica. – 1983. – Vol. 31. – № 4. – P. 565-576.

174. Dhokey, N. B. Hot-press sintering temperature response of diamond cutting tools and its correlation with wear mechanism / N. B. Dhokey, K. Utpat, A. Gosavi, P. Dhoka // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2013. – Vol. 36. – P. 289-293.

175. Sung, J. C. The brazing of diamond / J. C. Sung, M. Sung // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2009. – Vol. 27. – № 2. – P. 382-393.

176. Sung, C.-M. Brazed diamond grid: a revolutionary design for diamond saws / C.-M. Sung // Diamond and Related Materials. – 1999. – Vol. 8. – Brazed diamond grid. – № 8-9. – P. 1540-1543.

177. Zeren, M. Defect characterization in the diamond cutting tools / M. Zeren, Ş. Karagöz // Materials Characterization. – 2006. – Vol. 57. – № 2. – P. 111-114.

178. Brook, B. Principles of diamond tool technology for sawing rock / B. Brook // International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences. – 2002.

– Vol. 39. – № 1. – P. 41-58.

179. Nitkiewicz, Z. Tin influence on diamond–metal matrix hot pressed tools for stone cutting / Z. Nitkiewicz, M. Świerzy // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2006. – Vol. 175. – № 1-3. – P. 306-315.

180. Wu, Y. Microstructure and mechanical properties of commercial, bronze-bond, diamond-abrasive tool materials / Y. Wu, P. D. Funkenbusch // *Journal of Materials Science*. – 2010. – Vol. 45. – № 1. – P. 251-258.

181. Faber, K. T. Crack deflection processes – II. Experiment / K. T. Faber, A. G. Evans // *Acta Metallurgica*. – 1983. – Vol. 31. – № 4. – P. 577-584.

182. Tönshoff, H. K. Diamond tools for wire sawing metal components / H. K. Tönshoff, H. Hillmann-Apmann // *Diamond and Related Materials*. – 2002. – Vol. 11. – № 3-6. – P. 742-748.

183. Wang, Y. H. Properties and applications of Ti-coated diamond grits / Y. H. Wang, J. B. Zang, M. Z. Wang [et al.] // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2002. – Vol. 129. – № 1-3. – P. 369-372.

184. Xu, X. P. The effects of rare earth on the fracture properties of different metal–diamond composites / X. P. Xu, X. R. Tie, Y. Q. Yu // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2007. – Vols. 187-188. – P. 421-424.

185. Hsieh, Y.-Z. Diamond tool bits with iron alloys as the binding matrices / Y.-Z. Hsieh, S.-T. Lin // *Materials Chemistry and Physics*. – 2001. – Vol. 72. – № 2. – P. 121-125.

186. Xu, X. The effects of a Ti coating on the performance of metal-bonded diamond composites containing rare earth / X. Xu, X. Tie, H. Wu // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2007. – Vol. 25. – № 3. – P. 244-249.

187. Webb, S. W. Diamond retention in sintered cobalt bonds for stone cutting and drilling / S. W. Webb // *Diamond and Related Materials*. – 1999. – Vol. 8. – № 11. – P. 2043-2052.

188. Molinari, A. Study of the diamond-matrix interface in hot-pressed cobalt-based tools / A. Molinari, F. Marchetti, S. Gialanella [et al.] // *Materials*

Science and Engineering: A. – 1990. – Vol. 130. – № 2. – P. 257-262.

189. Berger, C. Modern materials for forming and cutting tools – overview / C. Berger, H. Scheerer, J. Ellermeier // *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*. – 2010. – Vol. 41. – № 1. – P. 5-16.

190. Loshak, M. G. Rise in the efficiency of the use of cemented carbides as a matrix of diamond-containing studs of rock destruction tool / M. G. Loshak, L. I. Alexandrova // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2001. – Vol. 19. – № 1. – P. 5-9.

191. Lison, D. Human toxicity of cobalt-containing dust and experimental studies on the mechanism of interstitial lung disease (hard metal disease) / D. Lison // *Critical Reviews in Toxicology*. – 1996. – Vol. 26. – № 6. – P. 585-616.

192. Léonard, A. Mutagenicity, carcinogenicity and teratogenicity of cobalt metal and cobalt compounds / A. Léonard, R. Lauwerys // *Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology*. – 1990. – Vol. 239. – № 1. – P. 17-27.

193. Gál, J. Cobalt and secondary poisoning in the terrestrial food chain: Data review and research gaps to support risk assessment / J. Gál, A. Hursthouse, P. Tatner [et al.] // *Environment International*. – 2008. – Vol. 34. – № 6. – P. 821-838.

194. Del Villar, M. Consolidation of diamond tools using Cu–Co–Fe based alloys as metallic binders / M. Del Villar, P. Muro, J. M. Sánchez [et al.] // *Powder Metallurgy*. – 2001. – Vol. 44. – № 1. – P. 82-90.

195. De Oliveira, L. J. Processing and characterization of impregnated diamond cutting tools using a ferrous metal matrix / L. J. De Oliveira, G. S. Bobrovnitchii, M. Filgueira // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2007. – Vol. 25. – № 4. – P. 328-335.

196. Chattopadhyay, A. K. Induction brazing of diamond with Ni-Cr hardfacing alloy under argon atmosphere / A. K. Chattopadhyay, L. Chollet, H. E. Hintermann // *Surface and Coatings Technology*. – 1991. – Vol. 45. – № 1-3. – P. 293-298.

197. Elsener, H. R. The role of binder content on microstructure and

properties of a Cu-base active brazing filler metal for diamond and cBN / H. R. Elsener, U. E. Klotz, F. A. Khalid [et al.] // Advanced Engineering Materials. – 2005. – Vol. 7. – № 5. – P. 375-380.

198. Huang, S.-F. Effects of brazing route and brazing alloy on the interfacial structure between diamond and bonding matrix / S.-F. Huang, H.-L. Tsai, S.-T. Lin // Materials Chemistry and Physics. – 2004. – Vol. 84. – № 2-3. – P. 251-258.

199. Li, W.-C. Interfacial segregation of Ti in the brazing of diamond grits onto a steel substrate using a Cu-Sn-Ti brazing alloy / W.-C. Li, S.-T. Lin, C. Liang // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2002. – Vol. 33. – № 7. – P. 2163-2172.

200. Yamazaki, T. Role of the reaction product in the solidification of Ag–Cu–Ti filler for brazing diamond / T. Yamazaki, A. Suzumura // Journal of Materials Science. – 1998. – Vol. 33. – № 5. – P. 1379-1384.

201. Palavra, A. Wettability studies of reactive brazing alloys on CVD diamond plates / A. Palavra, A. J. S. Fernandes, C. Serra [et al.] // Diamond and Related Materials. – 2001. – Vol. 10. – № 3-7. – P. 775-780.

202. Spriano, S. Low content and free cobalt matrixes for diamond tools / S. Spriano, Q. Chen, L. Settineri, S. Bugliosi // Wear. – 2005. – Vol. 259. – № 7-12. – P. 1190-1196.

203. Binary alloy phase diagrams / T. B. Massalski, J. L. Murray, L. H. Bennett, H. Baker; ed. by T. B. Massalski [et al.]. – Metals Park, Ohio: American Society for Metals, 1986. — 2 p.

204. Lin, C.-S. Performances of metal-bond diamond tools in grinding alumina / C.-S. Lin, Y.-L. Yang, S.-T. Lin // Journal of Materials Processing Technology. – 2008. – Vol. 201. – № 1-3. – P. 612-617.

205. Shiue, R. K. Abrasion resistant active braze alloys for metal single layer technology / R. K. Shiue, S. T. Buljan, T. W. Eagar // Science and Technology of Welding and Joining. – 1997. – Vol. 2. – № 2. – P. 71-78.

206. Chen, S.-M. Brazing diamond grits onto a steel substrate using copper alloys as the filler metals / S.-M. Chen, S.-T. Lin // Journal of Materials Engineering

and Performance. – 1996. – Vol. 5. – № 6. – P. 761-766.

207. Zhang, M. Effect of binding and dispersion behavior of high-entropy alloy (HEA) powders on the microstructure and mechanical properties in a novel HEA/diamond composite / W. Zhang, F. Liu [et al.] // Entropy. – 2018. – Vol. 20. – № 12. – P. 924.

208. Peng, Y. Effect of Mo on interdiffusion behaviors and interfacial characteristics in multicomponent diffusion couple of FeCoCrNi high entropy alloys and diamond / Y. Peng, H. Wang, Q. Li [et al.] // Materials & Design. – 2022. – Vol. 215. – P. 110522.

209. Zhang, W. Interfacial structures and mechanical properties of a high entropy alloy-diamond composite / W. Zhang, M. Zhang, Y. Peng [et al.] // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2020. – Vol. 86. – P. 105109.

210. Zhang, W. Effect of Ti/Ni coating of diamond particles on microstructure and properties of high-entropy alloy/diamond composites / W. Zhang, M. Zhang, Y. Peng [et al.] // Entropy. – 2019. – Vol. 21. – № 2. – #. 164.

211. Loginov, P. A. Manufacturing of metal–diamond composites with high-strength CoCrCuxFeNi high-entropy alloy used as a binder / P. A. Loginov, A. D. Fedotov, S. K. Mukanov [et al.] // Materials. – 2023. – Vol. 16. – № 3. – #. 1285.

212. Zhang, Z. First-principles calculations on brazed diamond with FeCoCrNi high entropy alloys doped with strong carbide-forming elements / Z. Zhang, J. Zhang, M. Zhang, P. Peng // Solid State Communications. – 2022. – Vol. 357. – #. 114980.

213. Peng, Y. Effect of diffusion barrier and interfacial strengthening on the interface behavior between high entropy alloy and diamond / Y. Peng, Y. Kong, W. Zhang [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – Vol. 852. – P. 157023.

214. ГОСТ Р 8.777-2011. Государственная система обеспечения единства измерений. Дисперсный состав аэрозолей и взвесей. Определение

размеров частиц по дифракции лазерного излучения. – Москва, 2012. – 12 с.

215. Collins, T. J. ImageJ for Microscopy / T. J. Collins // BioTechniques. – 2007. – Vol. 43. – № 1S. – P. 25-30.

216. ГОСТ 20017-74 (СТ СЭВ 2003-79, ИСО 3738/1-82) Сплавы твердые спеченные. Метод определения твердости по Роквеллу (с Изменениями N 1, 2, 3). – Москва : Изд-во стандартов, 1986. – 10 с.

217. Sundman, B. Thermo-Calc, a general tool for phase diagram calculations / B. Sundman. // Computer Aided Innovation of New Materials. – 1991. – P. 795-798.

218. Takeuchi, A. Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element / A. Takeuchi, A. Inoue // Materials Transactions. – 2005. – Vol. 46. – № 12. – P. 2817-2829.

219. 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. – Vol. 1. – № 2. – P. 116-132.

220. Demétrio, K. Cryomilling and spark plasma sintering of 2024 aluminium alloy: thesis / K. Demétrio. – Trento : University of Trento, 2011.

221. Ivasishin, O. M. Surface phenomenon upon heating of titanium hydride powder / O. M. Ivasishin, A. B. Bondarchuk, M. M. Gumenyak, D. G. Savvakina // Physics and chemistry of solid-state. – 2011. – Vol 12. – № 4. – P. 900-907.

222. Lee, J. Application of small punch test to evaluate sigma-phase embrittlement of pressure vessel cladding material / J. Lee, I. Kim, A. Kimura // Journal of Nuclear Science and Technology. – 2003. – Vol. 40. – № 9. – P. 664-671.

223. Jo, Y. H. FCC to BCC transformation-induced plasticity based on thermodynamic phase stability in novel $V_{10}Cr_{10}Fe_{45}Co_xNi_{35-x}$ medium-entropy alloys / Y. H. Jo, W. M. Choi, D. G. Kim [et al.] // Scientific Reports. – 2019. – Vol. 9. – № 1. – P. 2948.

224. Bergman, G. The determination of the crystal structure of the σ phase in the iron–chromium and iron–molybdenum systems / G. Bergman, D. P. Shoemaker // *Acta Crystallographica*. – 1954. – T. 7. – № 12. – C. 857-865.

225. Hsu, C.-Y. Phase diagrams of high-entropy alloy system Al-Co-Cr-Fe-Mo-Ni / C.-Y. Hsu, C.-C. Juan, S.-T. Chen [et al.] // *JOM*. – 2013. – Vol. 65. – № 12. – P. 1829-1839.

226. Yakel, H. L. Atom distributions in sigma phases. I. Fe and Cr atom distributions in a binary sigma phase equilibrated at 1063, 1013 and 923 K / H. L. Yakel // *Acta Crystallographica Section B Structural Science*. – 1983. – T. 39. – № 1. – C. 20-28.

227. Cieřlak, J. Influence of composition and annealing conditions on the site-occupation in the σ -phase of Fe–Cr and Fe–V systems / J. Cieřlak, M. Reissner, S. M. Dubiel [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2008. – Vol. 460. – № 1-2. – P. 20-25.

228. Kablman, E. The atomic site occupancies in the Fe-Cr σ -phase / E. Kablman, A. V. Ruban, P. Blaha, K. Schwarz // *Solid State Phenomena*. – 2011. – T. 170. – C. 13-16.

229. ASM Handbook / ASM International. – Materials Park, Ohio: ASM International, 2001.

230. Suppressing σ phase formation by rapid solidification to prevent embrittlement in a low-cost aged medium-entropy alloy / M. Z. Cao, Y. Zuo, B. B. He, Z. Y. Liang // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2023. – Vol. 27. – P. 5669-5680.

231. Liu, Y. Interstitial-oxygen induced and magnetically driven HCP-to-FCC transformation in CoCrFeNiOx high-entropy alloy: a first-principles study / Y. Liu, G.-P. Zheng // *Philosophical Magazine*. – 2023. – Vol. 103, № 23. – P. 2123-2140.

232. Rogachev, A. S. Long term stability of a high-entropy CoCrFeNiTi alloy fabricated by mechanical alloying / A. S. Rogachev, S. G. Vadchenko, D. Yu. Kovalev [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2023. – Vol. 931. –

P. 167470.

233. Chung, D. Influence of Ti addition on the strengthening and toughening effect in CoCrFeNiTi_x multi principal element alloys / D. Chung, H. Kwon, C. Eze [et al.] // Metals. – 2021. – Vol. 11. – № 10. – P. 1511.

234. Niu, S. Strengthening of nanoprecipitations in an annealed Al_{0.5}CoCrFeNi high entropy alloy / S. Niu, H. Kou, T. Guo [et al.] // Materials Science and Engineering: A. – 2016. – Vol. 671. – P. 82-86.

235. He, F. Strengthening the CoCrFeNiNb_{0.25} high entropy alloy by FCC precipitate / F. He, Z. Wang, S. Niu [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – Vol. 667. – P. 53-57.

236. Wang, Z. G. Effect of coherent L1₂ nanoprecipitates on the tensile behavior of a fcc-based high-entropy alloy / Z. G. Wang, W. Zhou, L. M. Fu [et al.] // Materials Science and Engineering: A. – 2017. – Vol. 696. – P. 503-510.

237. Kim, D. G. Ultrastrong duplex high-entropy alloy with 2 GPa cryogenic strength enabled by an accelerated martensitic transformation / D. G. Kim, Y. H. Jo, J. Yang [et al.] // Scripta Materialia. – 2019. – Vol. 171. – P. 67-72.

238. Effects of Mn and Al contents on cryogenic-temperature tensile and Charpy impact properties in four austenitic high-Mn steels / S. S. Sohn, S. Hong, J. Lee [et al.] // Acta Materialia. – 2015. – Vol. 100. – P. 39-52.

239. Zhang, X. Ultrahigh strength CuCr/diamond composites fabricated by powder metallurgy / X. Zhang, Q. Lei, J. Yin [et al.] // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2024. – Vol. 122. – P. 106698.

240. Haglöf F. Experimental study of carbides in the Ti–Cr–C system / F. Haglöf, B. Kaplan, S. Norgren, A. Blomqvist, M. Selleby // Journal of Materials Science. – 2019. – Vol. 54. – P. 12358-12370.

241. Chen, R. Development of cemented carbides with Co FeNiCrCu high-entropy alloyed binder prepared by spark plasma sintering / R. Chen, S. Zheng, R. Zhou [et al.] // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2022. – Vol. 103. – P. 105751.

242. Peng, S. Effects of Y₂O₃/Ti/Zr addition on microstructure and hardness

of ODS-CoCrFeNi HEAs produced by mechanical alloying and spark plasma sintering / S. Peng, Z. Lu, L. Yu // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – Vol. 861. – P. 157940.

243. Li, M. Microstructures and mechanical properties of oxide dispersion strengthened CoCrFeNi high-entropy alloy produced by mechanical alloying and spark plasma sintering / M. Li, Y. Guo, H. Wang [et al.] // Intermetallics. – 2020. – Vol. 123. – P. 106819.

244. Loginov, P. A. In situ heating TEM study of the interaction between diamond and Cu-rich CoCrCuFeNi high-entropy alloy / P. A. Loginov, A. D. Fedotov, A. N. Sheveyko [et al.] // Metals. – 2025. – Vol. 15. – № 3. – #. 257.

245. Сидоренко Д. А. Усовершенствование технологии получения алмазных отрезных сегментных кругов и сверл путем наномодифицирования связок на основе меди и железа: дис. ... канд. техн. наук 05.16.06 / Сидоренко Д. А. – Москва, 2012. – 156 с.

246. Зайцев А. А. Разработка дисперсно-упрочненных наночастицами металлических связок и технологии получения алмазосодержащих сегментов для режущего инструмента: дис. ... канд. техн. наук 05.16.06 / Зайцев А. А. – Москва, 2009. – 143 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А



СВИДЕТЕЛЬСТВО О РЕГИСТРАЦИИ НОУ-ХАУ

На основании «Положения о правовой охране секретов производства (ноу-хау) НИТУ МИСИС, утвержденного ректором «15» декабря 2015 г., проведена регистрация секрета производства (ноу-хау), созданного в ходе выполнения Соглашения № 22-79-10144 от 28.07.2022 г.:

**Алмазный инструмент со связкой на основе
высокоэнтропийного сплава для сухого сверления
железобетонных изделий**

Правообладатель: *федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»*

Авторы: **Логинов Павел Александрович,
Федотов Александр Дмитриевич,
Березин Максим Александрович,
Зайцев Александр Анатольевич,
Левашов Евгений Александрович**

Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау НИТУ МИСИС
№ 09-732-2024 ОИС от “ 3 ” октября 2024 г



Проректор по науке и инновациям

 / М.Р. Филонов /

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования

«Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

Общество с ограниченной ответственностью

«НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ «МЕТАЛЛ»

СОГЛАСОВАНО

Генеральный директор

ООО «ТД Кермет»



М.Л. Богданова

2025 г.

УТВЕРЖДАЮ

Проректор НИТУ МИСИС

по науке и инновациям

М.Р. Филонов



» 2025 г.

Зам. генерального директора

ООО «НПО «МЕТАЛЛ»



А.Е. Кудряшов

2025 г.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ИНСТРУКЦИЯ

на производство алмазных сегментов на основе средне- и высокоэнтропийных сплавов
для изготовления алмазных сверл, используемых в процессах мокрого
сверления железобетона

ТИ 71-11301236-2025

ПРИЛОЖЕНИЕ В



АКТ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ

кольцевых алмазных сверл со связками на основе сплава Co-Cr-Fe-Ni

Мы, нижеподписавшиеся, составили настоящий акт о том, что в период с 26.11.2025 по 10.12.2025 на испытательном стенде ООО «ТД Кермет» (г. Москва) были проведены испытания кольцевых алмазных сверл со связками на основе механически легированных (МЛ) сплавов, и порошкового (ПС) сплава на основе Co-Cr-Fe-Ni в т.ч. легированных адгезионно-активным титаном и наночастицами карбида вольфрама (WC),

1. Цель испытаний:

Установление возможности работы сверла в режиме самозатачивания, сравнение скорости резания и удельного износа сегментов с исходной и модифицированными связками Co-Cr-Fe-Ni, с добавкой полых корундовых микросфер (ПКМ), при сверлении армированного бетона с подачей охлаждающей жидкости в зону резания.

2. Объект испытаний:

Кольцевые алмазные сверла: диаметр внешний – 62 мм, 5 сегментов, геометрия сегмента 24×3,0×10 мм, алмазы марки EX 990 40/50 mesh (Exin, KHP), относительная концентрация алмазов в сегментах – 20 %, связки в 5 вариантах:

- CoCrFeNi₉₆Ti₄^{МЛ}
- CoCrFeNi₉₆Ti₄^{МЛ} + 2 об.% ПКМ
- CoCrFeNi₉₆Ti₄^{МЛ} + 4 об.% ПКМ
- CoCrFeNi₉₆Ti₄^{ПС} + 4 об.% ПКМ
- CoCrFeNi + 1 об.% WC + 2 об.% ПКМ

3. Испытательное оборудование:

Алмазная сверлильная установка DR400A (Eurodima, Германия), мощность 2,5 кВт.

4. Режим испытаний:

- частота вращения сверла – 700 об/мин;
- суммарная глубина сверления – 1,95 м;
- максимальный расход охлаждающей жидкости – 2 л/мин.

5. Место проведения испытаний:

Испытательный стенд ООО «ТД Кермет», г. Москва, Остаповский проезд, д. 13, стр.3

6. Даты начала и окончание проведения испытаний: 26.11.2025 – 10.12.2025 гг.

7. Результаты испытаний:

Наименование сегмента	Скорость сверления, см/мин	Удельный износ сегментов, мм/мин	Работа в режиме самозатачивания
CoCrFeNi ₉₆ Ti ₄ ^{МЛ}	сегменты сверла хрупко раскололись		нет
CoCrFeNi ₉₆ Ti ₄ ^{МЛ} + 2 об.% ПКМ	5,08	0,036	да
CoCrFeNi ₉₆ Ti ₄ ^{МЛ} + 4 об.% ПКМ	сегменты сверла имели недостаточную прочность		нет
CoCrFeNi ₉₆ Ti ₄ ^{ПС} + 4 об.% ПКМ	4,49	0,040	да
CoCrFeNi + 1 об.% WC + 2 об.% ПКМ	сегменты сверла «заполировались»		нет
BS, BS+, BN	1,5-3	0,015-0,030	да

Значения характеристик испытанных алмазных сегментов указаны в таблице в сравнении с эталонными образцами, применяемыми на производстве.

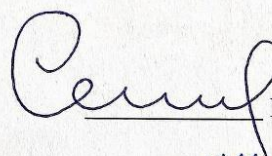
8. Выводы по результатам испытаний:

8.1 Кольцевые алмазные сверла со связками на основе высокоэнтропийного сплава CoCrFeNi₉₆Ti₄^{МЛ} и порошкового спеченного сплава CoCrFeNi₉₆Ti₄^{ПС} могут использоваться при работе на высокоскоростных сверлильных машинах с подачей охлаждающей жидкости (воды).

8.2 Добавка 2 % об. и 4 % об. ПКМ в связки на основе высокоэнтропийного сплава CoCrFeNi₉₆Ti₄^{МЛ} и порошкового сплава CoCrFeNi₉₆Ti₄^{ПС}, соответственно, обеспечивает работу инструмента в режиме самозатачивания.

8.3 По результатам испытаний инструмент со связками на основе высокоэнтропийного сплава CoCrFeNi₉₆Ti₄^{МЛ} и порошкового сплава CoCrFeNi₉₆Ti₄^{ПС}, модифицированного полыми корундовыми микросферами, рекомендован к практическому использованию в серийном производстве алмазных кольцевых сверл, предназначенных для сверления железобетона с подачей охлаждающей жидкости в зону резания.

Главный технолог производства

 П.И. Севастьянов

Начальник производства

 А.И. Гуреев