

Вергунова Юлия Сергеевна

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

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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова
Российской академии наук (ИСМАН)

Научный руководитель **Рогачёв Александр Сергеевич**
доктор физико-математических наук, профессор,
главный научный сотрудник ИСМАН

Официальные оппоненты **Долгобородов Александр Юрьевич**
доктор физико-математических наук, заведующий
лабораторией ударно-волновых воздействий, Федеральное
государственное бюджетное учреждение науки Объединенный
институт высоких температур Российской академии наук,
г. Москва

Аборкин Артемий Витальевич
кандидат технических наук, доцент кафедры технологии
машиностроения, Федеральное государственное бюджетное
учреждение высшего образования Владимирский
государственный университет имени Александра Григорьевича
и Николая Григорьевича Столетовых, г. Владимир

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
**Институт металлургии и материаловедения им.
А.А. Байкова Российской академии наук**, г. Москва

Защита диссертации состоится « 24 » июня 2026 года в 12.30 на заседании диссертационного
совета 24.1.124.01 созданного на базе Федерального государственного бюджетного учреждения
науки Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова
Российской академии наук (ИСМАН), по адресу: 142432, Московская обл., г. Черноголовка,
ул. Академика Осипьяна, д.8.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИСМАН и на сайте:
https://www.ism.ac.ru/n_struct/dsc/annonces/vergunova/vergunova.pdf

Отзывы на автореферат диссертации (в двух экземплярах, заверенных печатью организации)
просьба направлять по адресу: 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна
д. 8, ИСМАН, Диссертационный совет 24.1.124.01. и по электронной почте petrov@ism.ac.ru

Автореферат разослан « _____ » _____ 2026 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
к.т.н.



Петров Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Исследования и разработки в области высокоэнтропийных материалов проходят период стремительного развития в течение последних двух десятилетий, после появления первых публикаций о высокоэнтропийных сплавах в 2004 году. Особенность этого класса материалов состоит в том, что их основой являются разупорядоченные твердые растворы, состоящие из пяти и более основных компонентов, взятых в сопоставимых концентрациях (не более 35 ат.% для каждого компонента). Этим они отличаются от обычных сплавов, содержащих 1 – 2 основных компонента и множество легирующих добавок, концентрации которых намного ниже концентраций основных компонентов. Название «высокоэнтропийные сплавы» обусловлено предположением о стабилизирующей роли конфигурационной энтропии в формировании многокомпонентных фаз с простой кристаллической структурой (ГЦК или ОЦК) из пяти и более элементов. Сплав принято называть высокоэнтропийным, если конфигурационная энтропия смешения всех его компонентов составляет не менее $1,61R$, где R – универсальная газовая постоянная. В литературе используются также названия «сложные концентрированные сплавы» (complex concentrated alloys), «сплавы нескольких основных компонентов» (multiprincipal component alloys) и другие, так как определяющая роль конфигурационной энтропии в свойствах данных материалов еще не доказана. Несмотря на это, термин «высокоэнтропийные сплавы» (high-entropy alloys), введенный их первооткрывателями, наиболее часто используется в научной литературе. Сравнительный анализ частоты использования указанных терминов в научной литературе по базам данных научных публикаций показал, что количество публикаций, использующих характеристику “High Entropy”, экспоненциально растет в течение последних 15 лет, и замедления скорости этого роста не наблюдается, несмотря на появившуюся критику данного термина. Частота использования более корректного термина “Multiprincipal Component” растет в течение последних 5 лет, но все еще сильно уступает термину «высокоэнтропийные». Например, в 2025 году число работ, использующих “High Entropy” достигло 17432, а использующих “Multiprincipal Component” – 416. Учитывая все это, в данной работе для обозначения исследованных сплавов и материалов используется общепринятый термин «высокоэнтропийные», с полным пониманием условности такого названия.

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

В последние 10-15 лет наряду с высокоэнтропийными сплавами ведутся исследования

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

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

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

Целью работы является исследование процессов механосинтеза и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для получения высокоэнтропийных сплавов переходных металлов CrFeCoNiCu, TiCrFeNiCu, TiVNbTaW, TiVNbMoTa, VNbMoTaW, высокоэнтропийных карбидов (TiVNbMoTa)_{С5}, (VNbMoTaW)_{С5} и керамико-металлического материала TiC – высокоэнтропийная связка CrFeCoNiCu; исследование структуры и свойств полученных материалов.

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

1. С помощью высокоэнергетической механической обработки смесей металлических порошков в планетарной шаровой мельнице Активатор 2S получить порошки высокоэнтропийных сплавов CrFeCoNiCu и TiCrFeNiCu.
2. Консолидировать порошки CrFeCoNiCu и TiCrFeNiCu методом искрового плазменного спекания с целью получения высокоэнтропийных материалов на основе этих сплавов.
3. Определить состав фаз, кристаллическую структуру, микроструктуру, термическую стабильность, механическую прочность, микротвердость и магнитные свойства CrFeCoNiCu.
4. Исследовать закономерности горения СВС-составов $x(\text{Ti}+\text{C})+(100-x)\text{CrFeCoNiCu}$ с целью синтеза керамико-металлического материала на основе карбида титана с высокоэнтропийной металлической связкой, исследовать фазовый состав и микроструктуру полученных продуктов.
5. Разработать способ механосинтеза с помощью высокоэнергетической механической обработки порошков высокоэнтропийных сплавов TiVNbTaW, TiVNbMoTa и VNbMoTaW, исследовать их структуру.
6. Исследовать возможность проведения СВС и определить его закономерности в режиме теплового взрыва (самовоспламенения) высокоэнтропийных карбидов (TiVNbMoTa)_{С5} и (VNbMoTaW)_{С5} с использованием порошков TiVNbMoTa и VNbMoTaW, полученных с помощью механосинтеза, исследовать их кристаллическую структуру.

Научная новизна работы

1. Впервые показана возможность механического сплавления пятикомпонентных составов высокоэнтропийных сплавов: CrFeCoNiCu – за 120 минут, TiCrFeNiCu – за 30 минут, (TiVNbTaW, TiVNbMoTa, VNbMoTaW) – за 180 минут высокоэнергетической механической обработки.

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

3. Представлен новый метод синтеза высокоэнтропийных карбидов (TiVNbMoTa)₅ и (VNbMoTaW)₅, сочетающий предварительную высокоэнергетическую механическую обработку в планетарной мельнице АГО-2 в течение 20 минут при скорости вращения размольных барабанов 2200 об/мин и отношении массы смеси к массе шаров 1:40, с последующим СВС в режиме теплового взрыва, который позволяет за короткое время получить однофазные высокоэнтропийные карбиды с ГЦК структурами.

Практическая значимость работы

1. Отработаны оптимальные режимы получения высокоэнтропийного сплава CrFeCoNiCu с помощью комбинированного использования методов механосинтеза в процессе высокоэнергетической механической обработки в течение 120 минут в аргоне при давлении 4 атм и скорости вращения барабанов 1388 об/мин и искрового плазменного спекания при 800 °С и давлении 50 МПа и времени выдержки 10 минут. Полученный материал обладает высокой прочностью на изгиб – 1362 МПа и твердостью 4,8 ГПа (489 HV), что позволяет использовать его в качестве конструкционного.

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

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

Основные положения, выносимые на защиту

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

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

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

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

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

Диссертационная работа Механосинтез и самораспространяющийся высокотемпературный

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

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

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

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

Апробация работы

Основные результаты и положения диссертации докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: Международная конференция «Синтез и консолидация порошковых материалов» (SPCM-2018), г. Черногоровка, 2018 г.; XV International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis, Moscow, 2019; Школа молодых ученых «Структура и свойства высокоэнтропийных сплавов», НИУ «БелГУ», г. Белгород, 2019 г.; IX Международная научно-инновационная молодежная конференция «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент», ТГТУ, г. Тамбов, 2019 г.; Всероссийская школа молодых ученых «Научные школы большой химической физики», г. Черногоровка, 2021 г.; XVI Всероссийский симпозиум по горению и взрыву, г. Суздаль, 2022 г.; 20-ая Международная on-line школа-конференция имени Б.А. Калина «Новые материалы: Перспективные технологии получения и методы исследования», НИЯУ МИФИ, г. Москва, 2022 г.; VI Международная конференция «Фундаментальные основы механохимических технологий» (FBMT 2022), г. Новосибирск, 2022 г.

Публикации по теме диссертации

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

Личный вклад автора

Все результаты, представленные в работе, получены лично автором или при его непосредственном участии. Автором выполнен анализ литературных данных, проведены экспериментальные исследования по получению высокоэнтропийных сплавов на основе 3d переходных (CrFeCoNiCu, TiCrFeNiCu) и тугоплавких элементов (TiVNbTaW, TiVNbMoTa, VNbMoTaW), высокоэнтропийных карбидов (TiVNbMoTa)_{C5}, (VNbMoTaW)_{C5} и керамико-металлического материала TiC – FeNiCoCrCu, а также проведена количественная и аналитическая обработка полученных результатов. Автор принимал непосредственное участие в обсуждении и постановке задач исследования, обработке полученных результатов, формулировке выводов. По результатам исследований написаны статьи и представлены доклады на конференциях и семинарах.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов диссертационной работы обеспечена их воспроизводимостью, использованием современного научно-лабораторного оборудования и аттестованных методик исследований для изучения высокоэнтропийных сплавов и материалов на их основе, значительным количеством экспериментальных данных и сопоставлением полученных результатов с результатами других отечественных и зарубежных авторов. Достоверность полученных результатов также подтверждается публикациями в высокорейтинговых научных журналах и докладами и обсуждениями результатов на конференциях.

Структура и объем диссертации

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

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

СВС – самораспространяющийся высокотемпературный синтез; ВЭС – высокоэнтропийный сплав; ВЭМО – высокоэнергетическая механическая обработка; ИПС – искровое плазменное спекание; РФА – рентгенофазовый анализ; СЭМ – сканирующая электронная микроскопия; ЭДС – энергодисперсионная спектроскопия.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи диссертационного исследования, научная новизна и практическая значимость выполненной работы.

В первой главе представлен литературный обзор по тематике работы, в котором описана история открытия высокоэнтропийных сплавов (ВЭС), термодинамика и условия их образования, а также приведены основные критерии формирования структуры твердого раствора. Рассмотрены наиболее перспективные методы получения ВЭС, а также показано возможное применение полученных материалов. На основе проведенного обзора литературы была сформулирована цель и поставлены задачи данного исследования.

Во второй главе приведены характеристики исходных порошков, используемых для приготовления реакционных смесей, описаны экспериментальные методики, установки и методы анализа структуры и свойств синтезированных продуктов.

В работе исследовались пятикомпонентные композиции в эквиатомной концентрации: Cr-Fe-Co-Ni-Cu, Ti-Cr-Fe-Ni-Cu, Ti-V-Nb-Ta-W, Ti-V-Nb-Mo-Ta, V-Nb-Mo-Ta-W для получения ВЭС; для получения керамики-металлического материала TiC со связкой из CrFeCoNiCu использовали порошок ВЭС CrFeCoNiCu, полученный после 120 мин высокоэнергетической механической обработки (ВЭМО) и исходную смесь образующих его металлов Cr+Fe+Co+Ni+Cu, для получения высокоэнтропийных карбидов использовали предварительно подготовленные смеси ВЭС TaTiNbVW и TaNbVMoW, полученные после 180 минут ВЭМО, с углеродом и исходные смеси металлов Ti+Ta+Nb+V+W+5C и Ta+Nb+V+Mo+W+5C.

Механическое сплавление реакционных смесей происходило в ходе высокоэнергетической механической обработки в планетарной шаровой мельнице «Активатор 2S». Эксперименты проводили при соотношении скорости вращения барабанов мельницы к скорости вращения планетарного диска $K=2$.

Для эквиатомных составов на основе 3d переходных элементов (Cr-Fe-Co-Ni-Cu, Ti-Cr-Fe-Ni-Cu) ВЭМО проводили в воздушной среде и в среде аргона при давлении 4 атм. скорость вращения барабанов составляла 1388 об/мин, а скорость вращения планетарного диска 694 об/мин. Для эквиатомных составов на основе тугоплавких элементов (Ti-V-Nb-Ta-W, Ti-V-Nb-Mo-Ta, V-Nb-Mo-Ta-W) скорость вращения планетарного диска и барабанов была увеличена до 1800 и 900 об/мин соответственно. Предварительно подготовленные смеси порошков, в эквиатомном соотношении загружали в стальные барабаны при соотношении массы смеси к массе шаров 1:20. Время обработки варьировалось от 5 до 240 минут в зависимости от состава.

Консолидацию порошков проводили методом искрового плазменного спекания (ИПС) на установке Labox 650. Исходные смеси порошков и смеси, полученные после механического сплавления, засыпали в цилиндрические графитовые пресс-формы диаметром $d=12, 15, 20$ и 30 мм

и спекали в вакууме при температуре $700\div 1300$ °С со скоростью нагрева 100 °С/мин, время выдержки составляло 10 минут при давлении 50 МПа.

Комплексное исследование структуры реакционных смесей после ВЭМО и объемных образцов после консолидации определяли при помощи рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3 на $FeK\alpha$ и $CuK\alpha$ излучении, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе LEO 1450 VP и Zeiss Ultra plus с применением энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС).

Для получения керамико-металлических материалов в качестве экзотермической составляющей использовали смесь $Ti+C$, обладающую высокой теплотой реакции. Для исследования возможности их получения в работе использовали два подхода: в первом случае использовали смесь исходных металлов $(Cr+Fe+Co+Ni+Cu)+(Ti+C)$; во втором случае – смесь ВЭС, полученную после механического сплавления в планетарной мельнице в течение 120 мин – $CrFeCoNiCu+(Ti+C)$.

Образцы первого типа готовили из смесей порошков исходных элементов $x(Ti+C)$ и $(100-x)$ МХ, где $x = 10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80$ и 90 вес.%. Порошки смешивали между собой до получения однородной массы в фарфоровой ступке. Для получения образцов второго типа с относительно однородным распределением частиц высокоэнтропийного сплава $(100-x)ВЭС+x(Ti+C)$, где $x = 30; 40; 50; 60$ и 70 , из частиц и порошков с помощью раствора поливинилбутирала в спирте делали гранулы, содержащие 2-5 частиц ВЭС, окруженных смесью $Ti+C$, так как получить однородные смеси с большим содержанием смеси $Ti+C$ сложно из-за большой разницы в размерах частиц ВЭС (средний размер частиц 300 мкм) и титана (50 мкм). Металлокерамический композит получали методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Для измерения скорости горения образцов использовали лабораторную установку, схема и фотографии которой показаны на рисунке 1а. Образцы прессовали в виде пластин размером $6\times 32\times 13$ мм, относительная плотность образцов составляла $0,45-0,5$, затем образцы устанавливали между двумя графитовыми блоками, внутри которых находились нагреватели. Горение инициировали спиралью, нагреваемой электрическим током. Скорость горения образцов определялась как отношение расстояния между термопарами $T_1 - T_2 - T_3$ ко времени прохождения между ними волны горения. Эксперименты проводили в аргоне при атмосферном давлении. Устройство, включающее образец, термопары, нагреватели и инициирующую спираль, закрывали герметичным колпаком, через который продувался поток аргона и помещали под пресс. Сжимающее давление на образец, ограничивающее его расширение подавалось от прессы через подвижный шток.

Для исследования параметров воспламенения из полученных смесей прессовали образцы диаметром $D=3 - 5$ мм, высотой до $1D$. Схема лабораторной установки для определения температуры воспламенения образцов показана на рисунке 1б. Цилиндрические образцы укладывали на плоскую термопару толщиной 30 мкм в тигель из нитрида бора или графита. Тигель лежал на графитовой ленте, нагреваемой электрическим током до температуры воспламенения или плавления образца. Точность измерения температуры контролировали по реперным точкам плавления Zn , Al и Cu ; ошибка при $t \leq 1100$ °С не превышала ± 10 °С. Показания термопары регистрировали с частотой 1 кГц. Устройство позволяет нагревать образцы до $T_{max} = 1800$ °С при давлении аргона от 1 Па до $0,1$ МПа. Это устройство использовалось также для спекания небольших образцов в вакууме без приложения нагрузки.

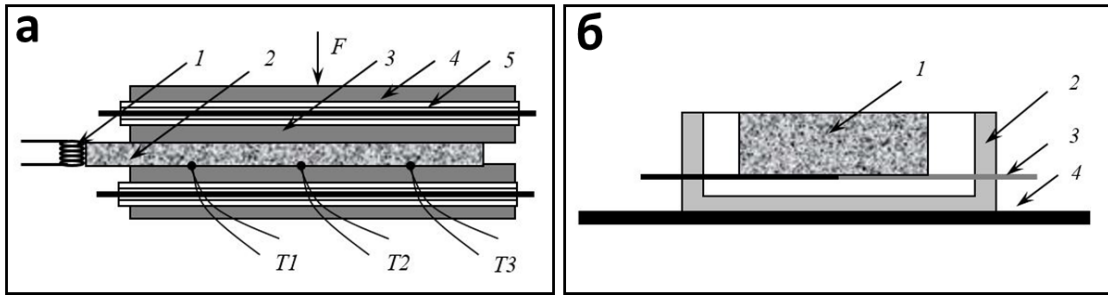


Рисунок 1 – а) -Схема измерения скорости горения образцов: 1 – инициирующая спираль, 2 – образец, 3 – графитовая пластина с нагревателями, 4 – трубка из Al_2O_3 , 5 – нагреватель, F – нагрузка, T1–T3 – термопары; б) - Схема измерения температуры воспламенения образцов: 1 – образец, 2 – тигель, 3 – термопара, 4 – графитовый ленточный нагреватель

По аналогичным методикам проводилось исследование смесей Ta-Ti-Nb-V-W-C и Ta-Nb-V-Mo-W-C. Плотность исходных образцов из порошка ВЭС TaTiNbVW с углеродом составляла $5,1 \pm 0,2$ г/см³. Образцы на основе смеси ВЭС TaNbVMoW имели меньшую плотность ($4,5 \pm 0,2$ г/см³) из-за их расслаивания при увеличении давления прессования. Методика проведения экспериментов по определению температуры воспламенения аналогична вышеописанной методике исследования воспламенения в смесях ВЭС CrFeCoNiCu +(Ti+C).

Третья глава посвящена получению методом ВЭМО порошков ВЭС, их спеканию и исследованию свойств полученных материалов на основе эквивалентных смесей 3d переходных элементов Cr, Fe, Co, Ni, Cu и Ti, Cr, Fe, Ni, Cu. При ВЭМО происходит ряд процессов, включающих перемешивание, измельчение и механическое сплавление частиц металлов с образованием твердых растворов.

Динамика формирования структуры твердого раствора в системе CrFeCoNiCu показана на рисунке 2. После 15 минут ВЭМО происходит постепенное уширение, частичное перекрытие дифракционных пиков и уменьшение их интенсивности. Увеличение времени ВЭМО до 30 минут приводит к формированию ГЦК твердого раствора в качестве основной фазы, и с незначительной примесью ОЦК фазы. При времени ВЭМО 30–90 минут на дифракционной картине существует двухфазная структура. После 120 минут на дифрактограмме виден только один твердый раствор со структурой ГЦК.

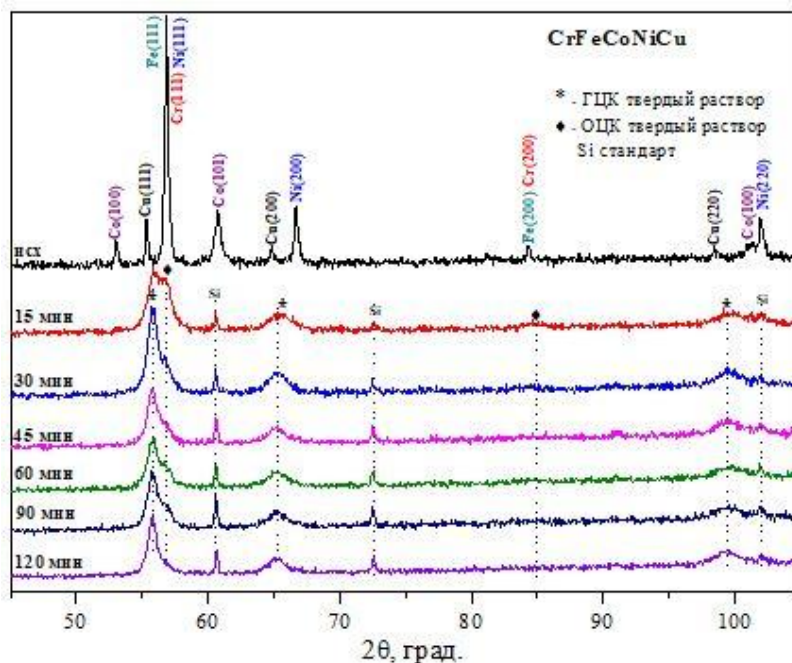


Рисунок 2 – Формирование структуры твердого раствора ВЭС CrFeCoNiCu в процессе ВЭМО

Результаты РФА согласуются с результатами СЭМ и ЭДС, представленными на рисунке 3 для частиц порошка CrFeCoNiCu, обработанных в течение 120 минут, которые показывают, что элементы Cr, Fe, Co, Ni и Cu равномерно распределены на микроуровне, с сохранением исходного элементного состава (ат. %): Cr - 19,9; Fe - 20,3; Co - 19,7; Ni - 19,9 и Cu - 20,2.

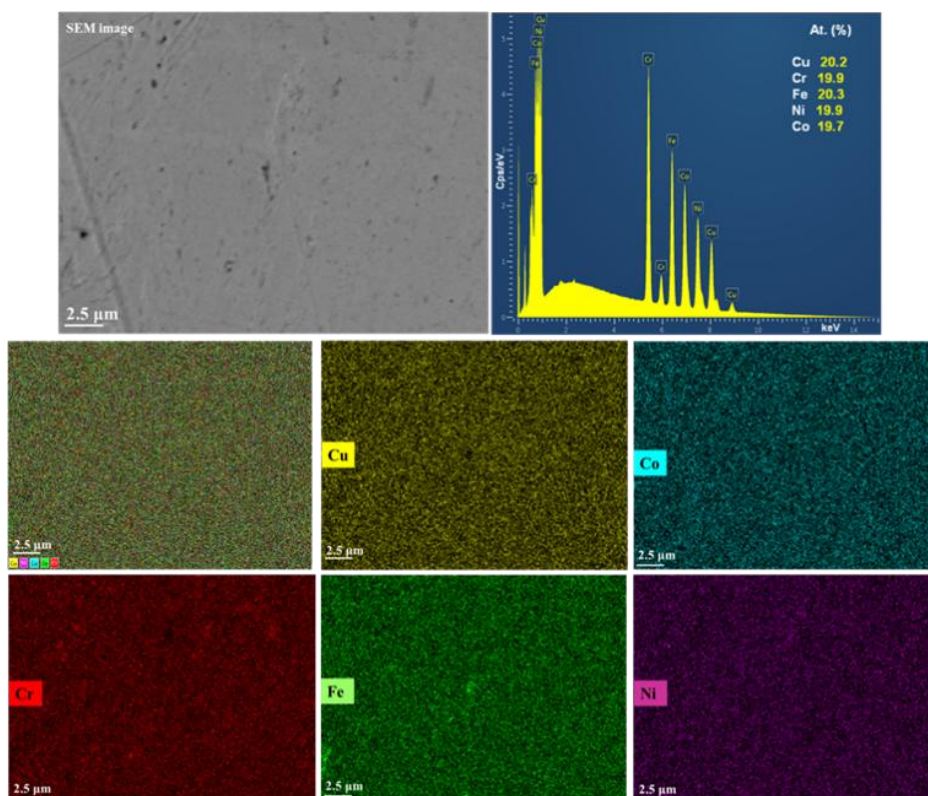


Рисунок 3 – Микроструктура частицы порошка CrFeCoNiCu после 120 минут ВЭМО и карты распределения элементов

Термическую стабильность монофазного высокоэнтропийного порошка CrFeCoNiCu с ГЦК структурой, полученного после 120 минут ВЭМО, исследовали методом высокотемпературного РФА, дифрактограммы снимали в течение 5,5 часов при постоянной температуре отжига (600; 800 и 1000 °С) при времени съемки одного спектра 50 мин 40 сек. На рисунке 4 приведены серии дифрактограмм порошка ВЭС CrFeCoNiCu до отжига, во время выдержки 5,5 ч при 600 °С (а), 800 °С (б), 1000 °С (в) и после отжига. При отжиге при 600 °С (рисунок 4 а) через 1 ч выдержки выделяется небольшое количество ОЦК-фазы (110), соответствующие рефлексy растут с увеличением времени выдержки до 5,5 ч. При отжиге не наблюдается каких-либо существенных изменений ширины и интенсивности дифракционных пиков, но происходит смещение дифракционных линий в сторону меньших углов, что обусловлено тепловым расширением. После остывания в образце в качестве основной была обнаружена ГЦК фаза ($a = 3,581 \pm 0,002 \text{ \AA}$) и небольшая примесь ОЦК фазы. При отжиге при 800 °С (рисунок 4 б) ОЦК фаза не образуется. Выдержка порошков ВЭС при 800°С приводит к частичному распаду ГЦК фазы на две ГЦК структуры с разным параметром решетки (ГЦК¹ $a = 3,608 \pm 0,002 \text{ \AA}$; ГЦК² $a = 3,572 \pm 0,002 \text{ \AA}$). ГЦК² фаза присутствует уже в самом начале отжига, а небольшое количество ГЦК¹ фазы начинает появляться после 2 ч отжига. Отжиг при 1000 °С (рисунок 4 в) способствует снижению кристалличности фазы ГЦК¹ и, после 1 ч выдержки, эта фаза уже не могла четко детектироваться с помощью РФА. Высокотемпературный отжиг приводит к образованию монофазы с ГЦК² структурой ($a = 3,572 \pm 0,002 \text{ \AA}$), количество которой растет с увеличением времени выдержки за счет отжига структурных дефектов, образующихся при ВЭМО. На дифрактограмме после отжига видно, что конечный продукт содержит однофазную ГЦК² структуру.

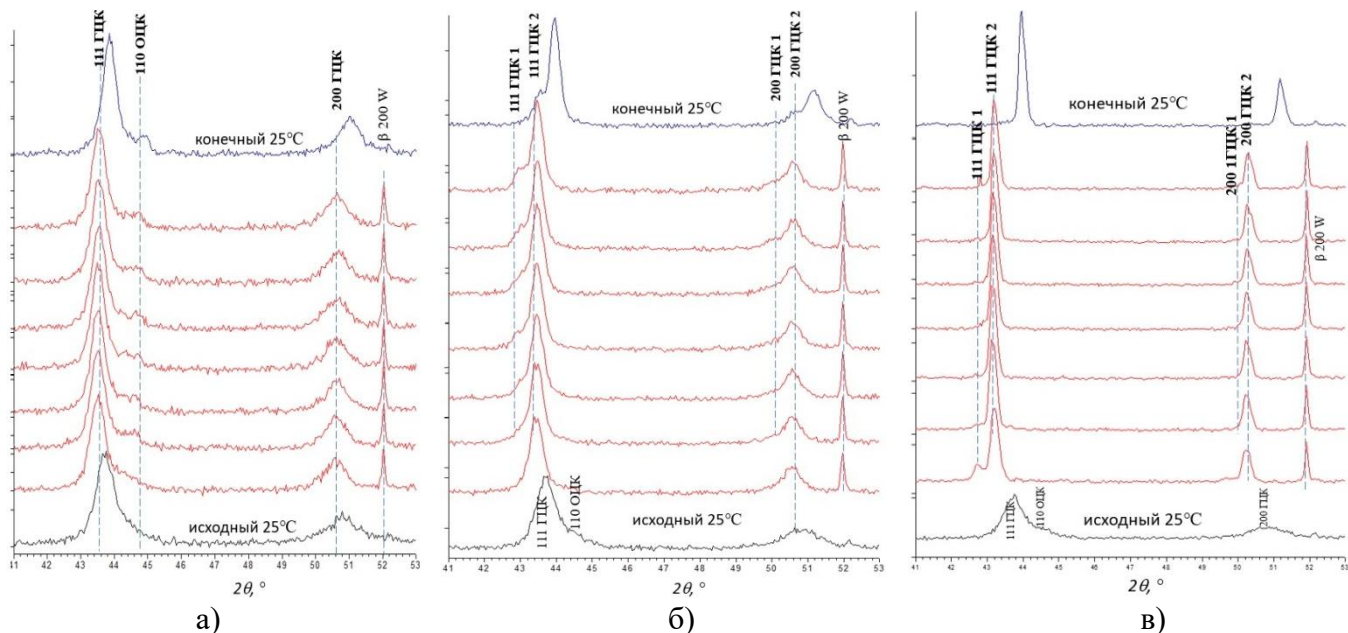


Рисунок 4 – Дифрактограммы порошка ВЭС CrFeCoNiCu до отжига-исходный, во время выдержки 5,5 ч при 600 °С (а), 800 °С (б), 1000 °С (в) и после отжига – конечный

На СЭМ-изображениях (рисунок 5) видны две фазы: одна соответствует ГЦК фазе на основе меди, которая выделяется на поверхности частиц порошка и в виде равномерно распределенных нановключений внутри частиц; другая соответствует ГЦК твердому раствору, обедненному медью. Расщепления дифракционных пиков для этих двух фаз на рентгенограммах не наблюдается, скорее всего, из-за очень небольшой разницы в параметрах решетки ГЦК твердых растворов. Кроме того, содержание сегрегированной на поверхности фазы на основе меди может быть слишком мало для выявления рентгеноструктурным анализом. Таким образом, был сделан вывод, что эквиазимная ГЦК фаза, возникающая после 120 мин ВЭМО, является метастабильной из-за избытка атомов Си. При отжиге в интервале температур 800–1000 °С из исходного однофазного сплава выделяется ГЦК¹ фаза на основе меди, а «материнская фаза» трансформируется в более стабильную ГЦК² фазу, обедненную медью.

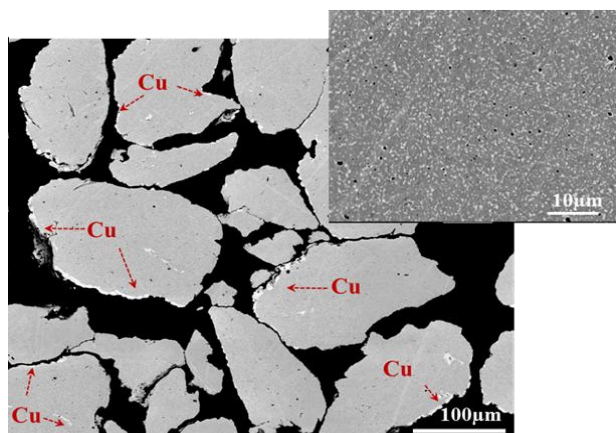


Рисунок 5 – СЭМ изображение шлифа порошка ВЭС CrFeCoNiCu после охлаждения при высокотемпературном РФА и увеличенный фрагмент одной частицы

Порошок ВЭС CrFeCoNiCu, полученный после ВЭМО в течение 120 мин, спекали методом ИПС при разных температурах от 800 до 1000 °С. Также исследование показало (рисунок 6), что спекание при температурах 800 и 900 °С приводит к распаду твердого раствора на два твердых раствора с ГЦК структурой, но разными параметрами решетки. Было обнаружено, что ИПС при 1000 °С приводит к образованию однофазного сплава CrFeCoNiCu с ГЦК² структурой с обедненным содержанием меди в образце CrFeCoNiCu_{0,5}.

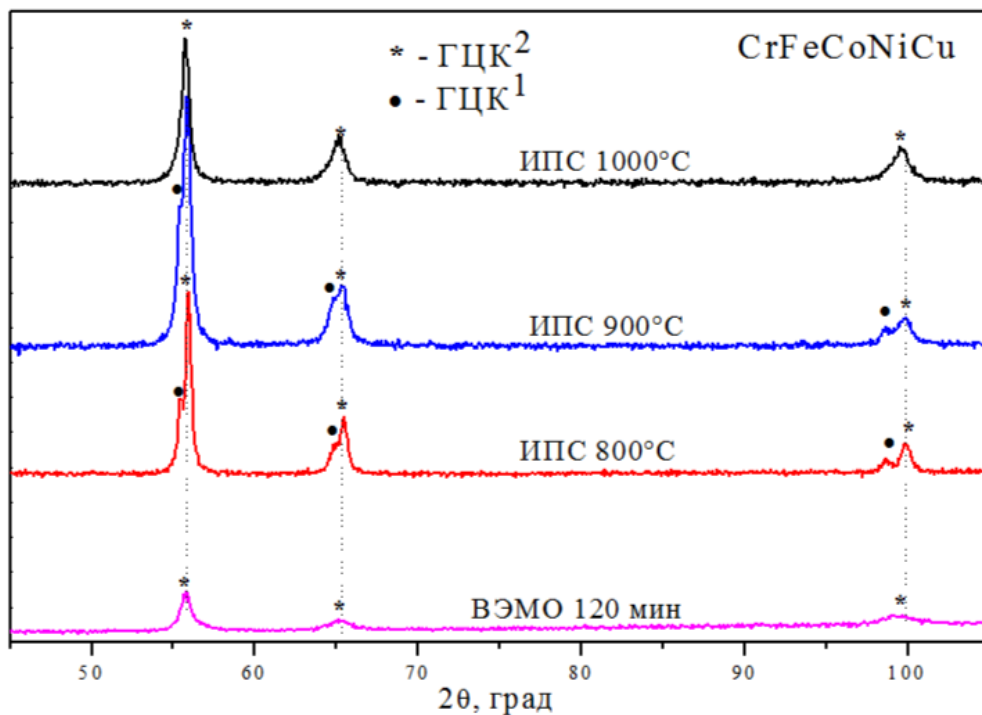


Рисунок 6 – Дифрактограммы порошка ВЭС CrFeCoNiCu после 120 мин ВЭМО и образцов, спеченных из него при 800, 900 и 1000 °С

Образцы, спеченные методом ИПС при 800 °С из порошка ВЭС CrFeCoNiCu, полученного после 120 мин ВЭМО, обладали плотностью 8,2 г/см³, высокой прочностью на изгиб 1,3 ГПа, микротвердостью 4,86 ГПа и удельным электросопротивлением – $6,87 \cdot 10^{-7}$ Ом·м. Полученный материал является ферромагнетиком с коэрцитивной силой 5,5 кА/м.

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

Исходная порошковая смесь металлов Ti, Cr, Fe, Ni, Cu и смеси после ВЭМО (30 – 240 минут) были исследованы методом рентгеноструктурного анализа. Динамика формирования ОЦК структуры представлена на рисунке 7. После 30 минут механической обработки в планетарной шаровой мельнице пики исходных элементов исчезли, и стали видны признаки ОЦК твердого раствора. При более длительной ВЭМО до 150 минут интенсивность пика твердого раствора ОЦК остается неизменной. При времени обработки от 150 до 180 минут наблюдается небольшое уширение пиков и увеличение фона вокруг пика (110) ОЦК фазы. Этот эффект, по-видимому, вызван трансформацией микрокристаллических исходных порошков в нанокристаллические твердые растворы путем частичного разупорядочения кристаллической структуры вследствие интенсивной механической деформации и увеличения количества границ зерен внутри отдельных частиц. При более длительных временах ВЭМО до 180–240 минут наблюдается частичное восстановление кристаллической структуры. Это можно объяснить повышением температуры мелющего барабана и измельчаемого порошка, несмотря на водяное охлаждение при длительном времени МО. Восстановление кристаллической структуры показало, что температура в барабане превышает температуру аморфизации для этого ВЭС. Это может также объяснить тот факт, что содержание разупорядоченной кристаллической структуры сначала растет с увеличением времени измельчения и снова уменьшается при более длительном времени. Размеры зерен кристаллитов внутри частиц порошка микронного размера уменьшаются со 186 нм (при $t = 0$ мин) до 6 нм (при $t = 180$ мин) в соответствии с анализом Шеррера.

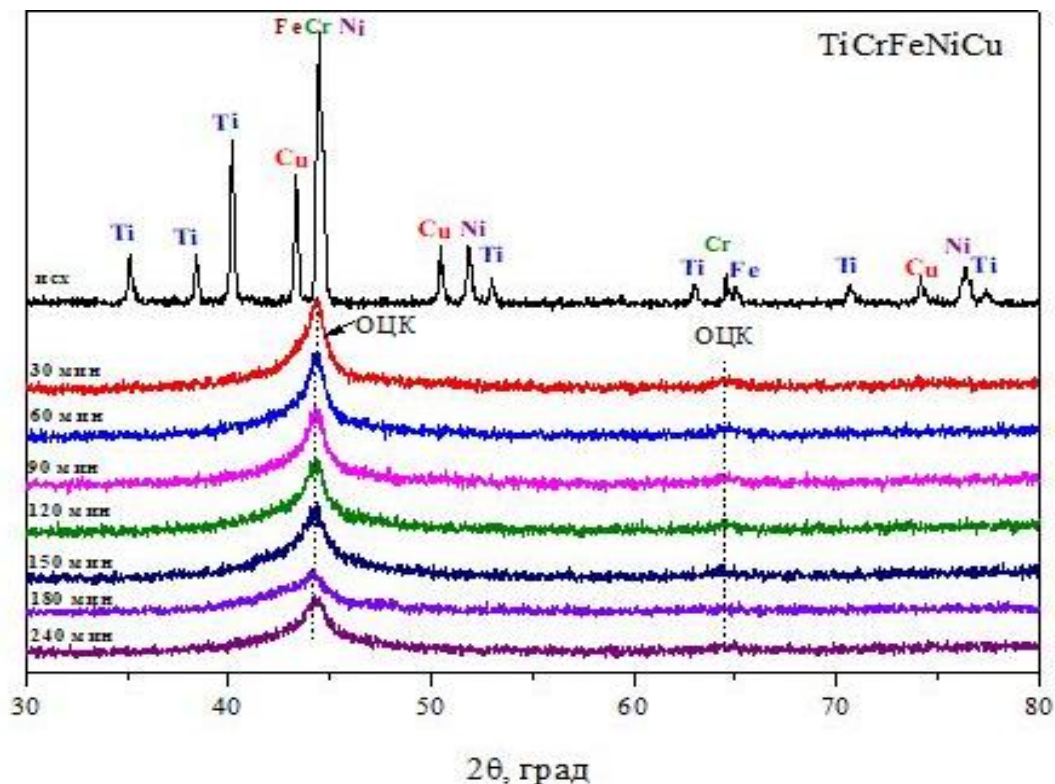


Рисунок 7 – Формирование структуры твердого раствора ВЭС TiCrFeNiCu в процессе ВЭМО

На изображениях, представленных на рисунке 8, приведены результаты сканирующей электронной микроскопии порошковой активированной смеси TiCrFeNiCu после 180 минут ВЭМО. Полученный материал состоит из однородных частиц со средним размером 10-12 мкм.

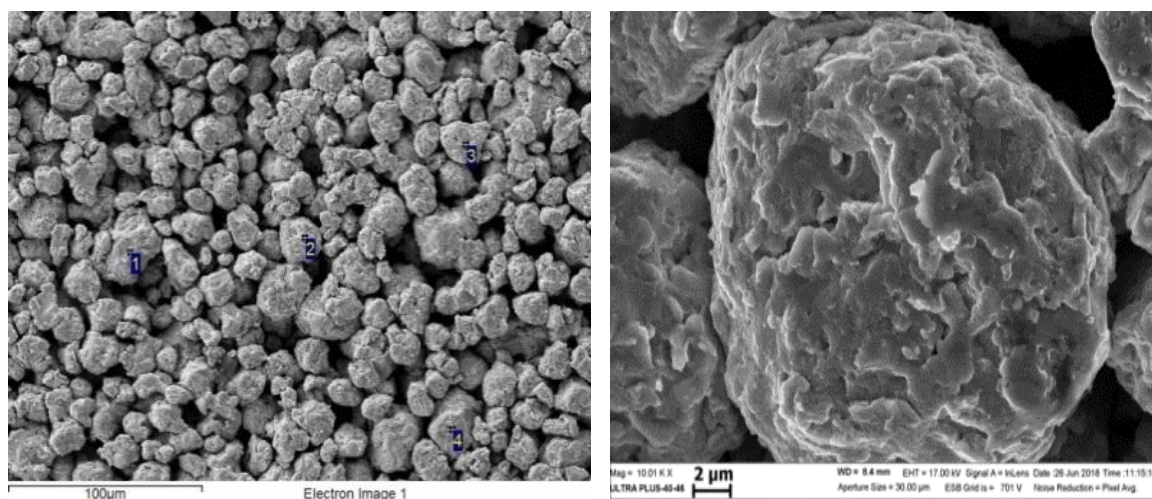


Рисунок 8 – Изображения высокоэнтропийного порошка TiCrFeNiCu (180мин ВЭМО)

Для изучения влияния ВЭМО на образование высокоэнтропийного соединения TiCrFeNiCu было проведено спекание исходной порошковой смеси и смеси ВЭС, полученной после 180 минут ВЭМО. На рентгенограмме, представленной на рисунке 9 показано, что при ИПС TiCrFeNiCu при 700 °С происходит распад ОЦК структуры на ОЦК и ГЦК.

Для сравнения на рисунке 10 приведены снимки микроструктуры образцов и карты распределения элементов, полученные после спекания исходной смеси TiCrFeNiCu (а) и смеси после 180 минут (б) ВЭМО. Эти данные наглядно показывают, что спекание исходной смеси не приводит к образованию единого твердого раствора, а спекание механически обработанной смеси происходит с сохранением структуры и однородности твердого раствора.

Микротвердость сплава TiCrFeNiCu, полученного после спекания при 800 °С наноструктурированных порошков в несколько раз выше аналогичных материалов, спеченных из смеси микрокристаллических порошков (2,1 ГПа) и составляет 7,58 ГПа, при нагрузке 50 г.

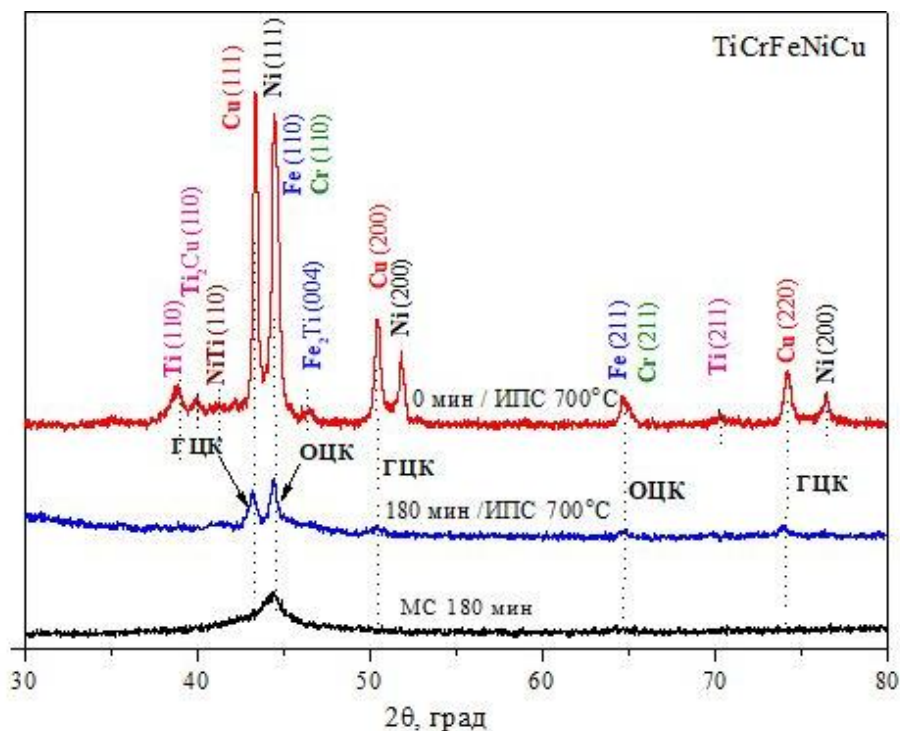


Рисунок 9 – Рентгенограммы высокоэнтропийной смеси TiCrFeNiCu после ВЭМО (180 мин) и ИПС при 700 °С и исходной смеси Ti-Cr-Fe-Ni-Cu

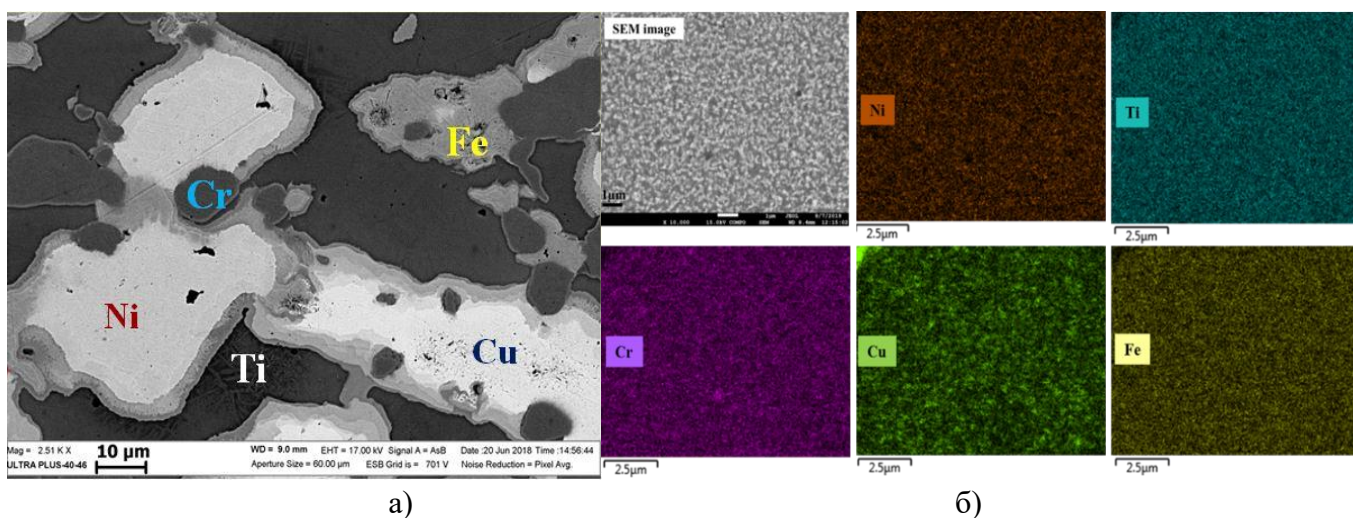


Рисунок 10 – СЭМ изображения образцов, консолидированных методом ИПС при 700 °С из исходной порошковой смеси TiCrFeNiCu (а) и после ВЭМО 180 мин (б)

В **четвертой** главе представлены результаты исследования образования высокоэнтропийных сплавов на основе тугоплавких элементов VNbMoTaW, TiVNbMoTa, TiVNbTaW в процессе ВЭМО и получение компактных ВЭС методами искрового плазменного и традиционного вакуумного спекания. Для получения твердого раствора на основе тугоплавких элементов в процессе ВЭМО была увеличена скорость вращения водила мельницы до 900 об/мин. Время варьировалось от 30 до 180 минут.

На рисунке 11 показана динамика формирования однофазной структуры VNbMoTaW при ВЭМО. На начальной стадии обработки с 30 и до 120 минут на дифрактограммах присутствуют два

твердых раствора: один на основе вольфрама, а другой на основе тантала. На дифрактограммах показано, что полное формирование однофазной ОЦК структуры ВЭС VNbMoTaW происходит после 150 минут механической обработки. При более продолжительной ВЭМО до 180 минут происходит сохранение однофазной ОЦК структуры ВЭС VNbMoTaW.

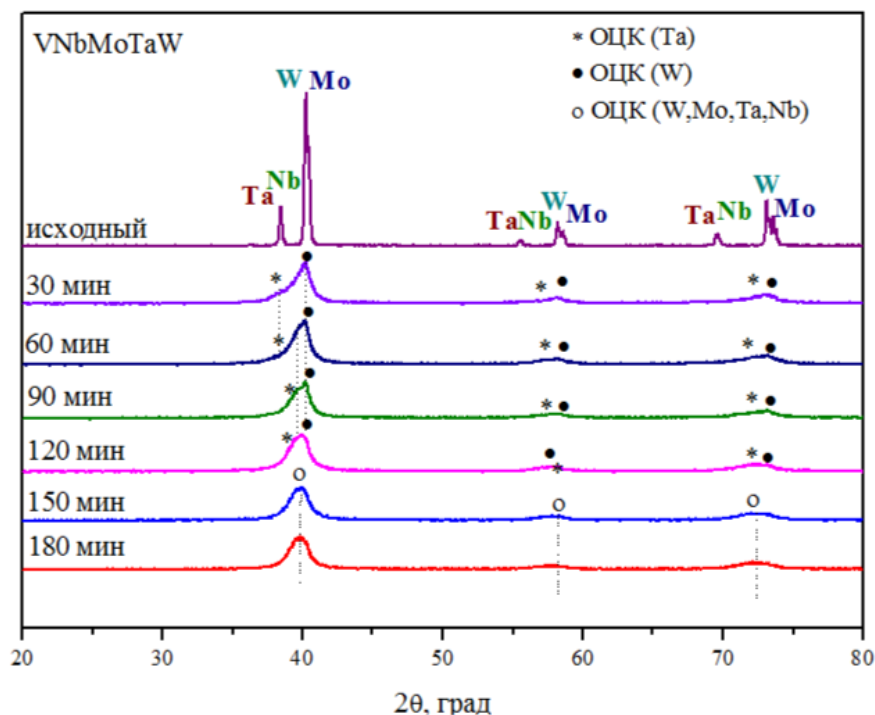


Рисунок 11 – Формирование структуры твердого раствора VNbMoTaW в процессе ВЭМО

По данным СЭМ можно заметить, что при времени механической обработки 30 и 150 мин (рисунок 12 а, б) встречаются светлые включения, которые соответствуют фазам на основе W и Mo, а основу составляет многокомпонентная фаза на основе тантала. Наиболее однородное распределение всех элементов наблюдается после 180 мин ВЭМО (рисунок 12 в).

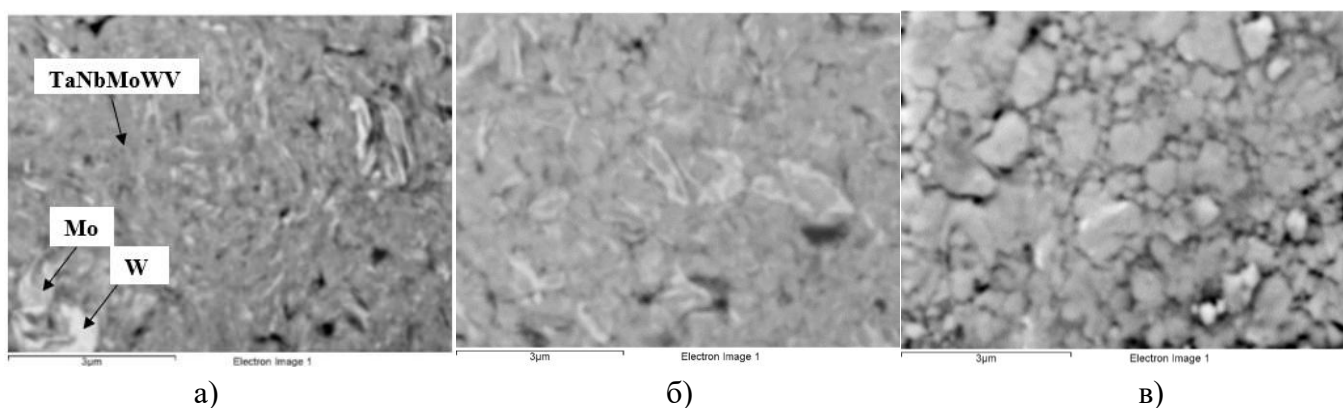


Рисунок 12 – Микроструктуры порошка VNbMoTaW (а) 30 мин ВЭМО, (б) 150 мин, (в) 180 мин

На рисунке 13 показано формирование однофазного ВЭС TiVNbMoTa при различном времени ВЭМО. После 30 минут ВЭМО порошок имеет двухфазную ОЦК структуру на основе Ta и Mo. После 60 минут ВЭМО на дифрактограмме наблюдается формирование однофазного твердого раствора с ОЦК структурой, который сохраняется до 180 минут ВЭМО.

Однако, по данным СЭМ, на изображении, представленном на рисунке 14 (а, б) встречаются твердофазные включения на основе Ta. Структура становится однородной только после увеличения времени ВЭМО до 180 минут (б).

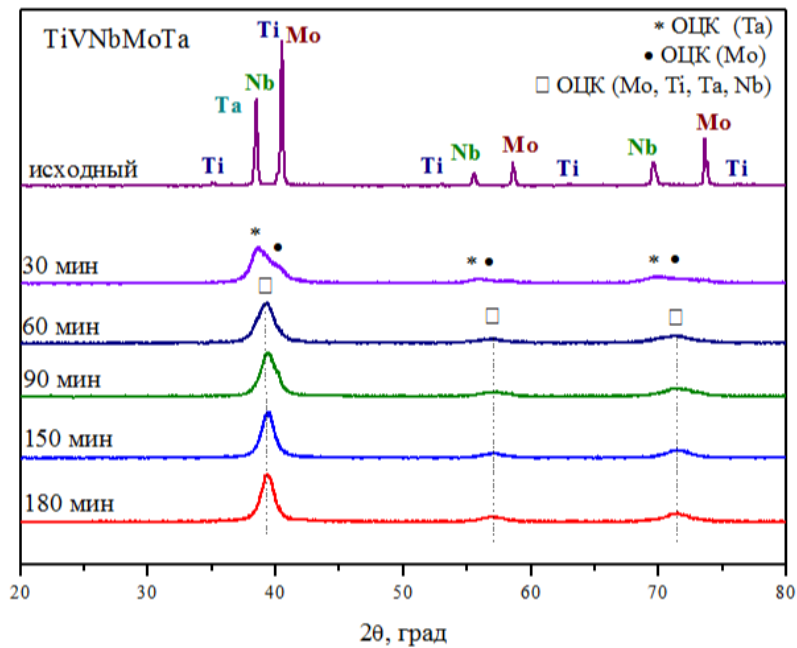


Рисунок 13 – Формирование структуры твердого раствора ВЭС TiVNbMoTa в процессе ВЭМО

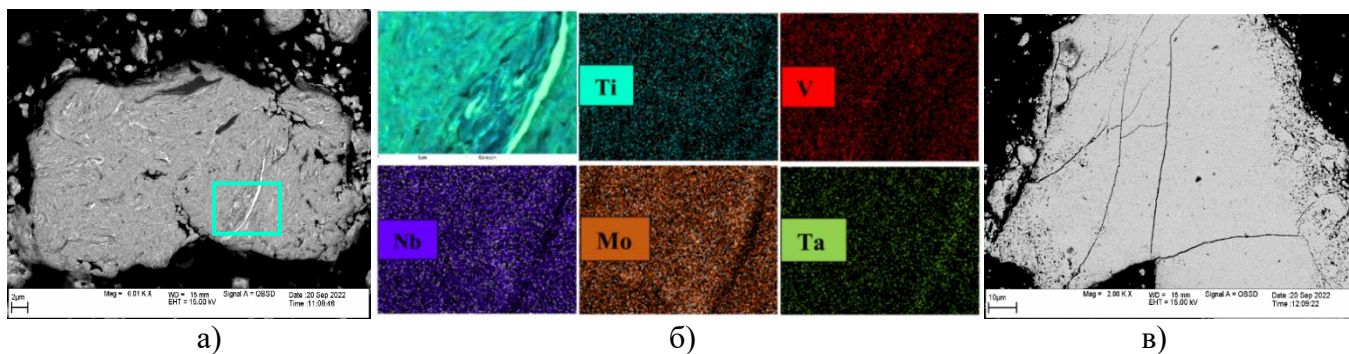


Рисунок 14 – Микроструктуры частиц порошка TiVNbMoTa 30 мин ВЭМО (а) с картой распределения элементов (б) и 180 мин ВЭМО (в)

На рисунке 15 приведена эволюция фазового состава исходной смеси порошков Ti, V, Nb, Ta, W в процессе ВЭМО. Этапы формирования структуры определяются образованием двух ОЦК твердых растворов на основе Ta и W после 30 минут ВЭМО.

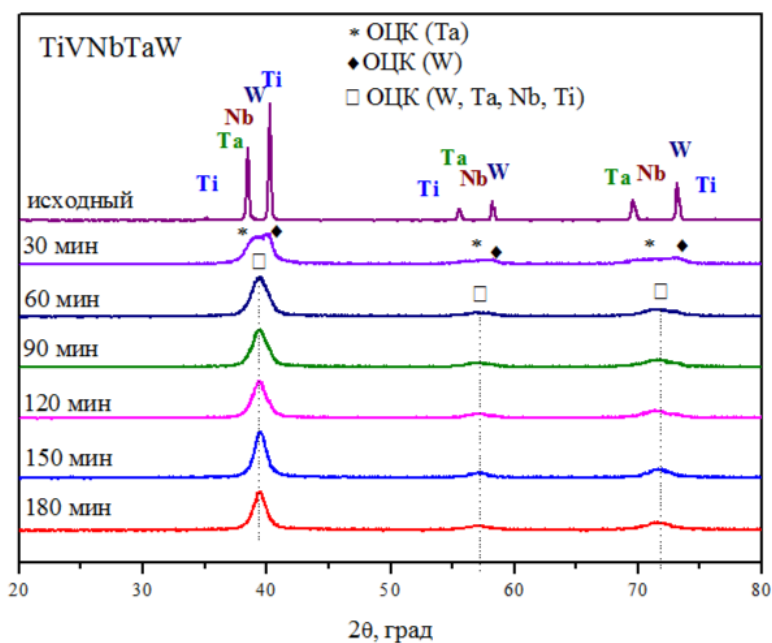


Рисунок 15 – Формирование структуры твердого раствора ВЭС TiVNbTaW в процессе ВЭМО

При увеличении времени ВЭМО до 60 минут наблюдается формирование однофазной структуры ВЭС TiVNbTaW. При увеличении продолжительности ВЭМО до 180 минут существенных изменений не происходит и структура сохраняется.

На изображении, представленном на рисунке 16 (а), приведена микроструктура шлифа частицы TiVNbTaW после 60 минут механического сплавления. Где обозначены прослойки ОЦК фазы на основе тантала и вольфрама, матричная более темная основа сплава состоит из смеси исходных элементов с повышенным содержанием титана и ниобия. После увеличения времени ВЭМО до 180 минут (рисунок 16-б) структура становится однородной и ВЭС TiVNbTaW представляет собой твердый раствор со структурой ОЦК.

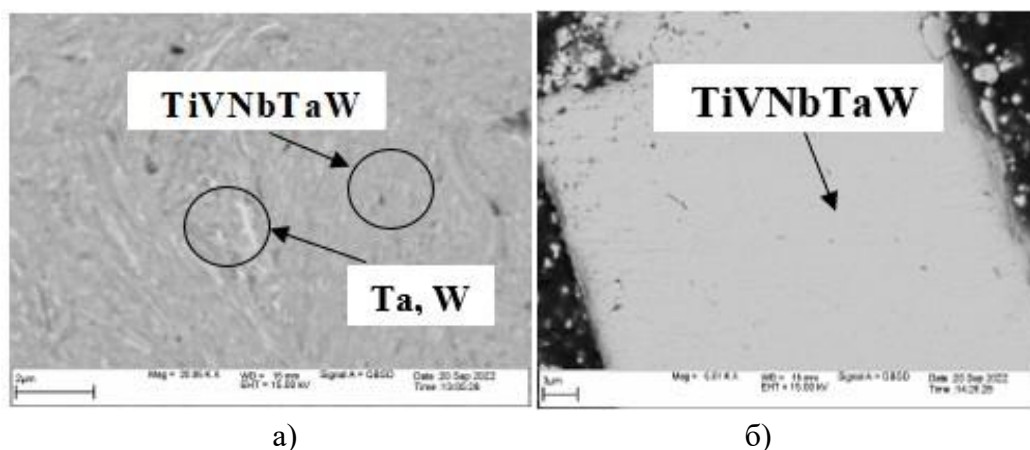


Рисунок 16 – Микроструктуры частиц порошка TiVNbTaW (а) 60 мин ВЭМО и (б) 180 мин

Механосинтезированные в течение 180 минут ВЭС VNbMoTaW, TiVNbMoTa, TiVNbTaW после спекания при 1300 °С имели в основе 5-компонентные фазы с близким к эквиаtomному соотношением элементов.

Микротвердость ВЭС на основе тугоплавких элементов определялась при нагрузке 100 г для механосинтезированных в течение 180 минут и спеченных методом традиционного спекания образцов и составила: VNbMoTaW – 10,6 ГПа, TiVNbMoTa – 6 ГПа, TiVNbTaW – 8,54 ГПа.

Пятая глава посвящена получению методом СВС керамико-металлического материала TiC – CrFeCoNiCu и высокоэнтропийных карбидов TiVNbTaW +5C, VNbMoTaW+5C.

Исследование температуры воспламенения и скорости горения состава Cr+Fe+Co+Ni+Cu с различным содержанием Ti+C было проведено в смесях с порошком высокоэнтропийного сплава (ВЭС) CrFeCoNiCu и исходной смесью образующих его металлов (MIX). ВЭС CrFeCoNiCu был получен в ходе механического сплавления порошковой смеси в течение 120 минут. Эксперименты по воспламенению и горению смесей MIX и ВЭС с титаном и углеродом проводили в аргоне при атмосферном давлении. При уменьшении концентрации Ti+C до 80 масс. % температура воспламенения смесей с металлами снижается до 1080 °С, что может быть обусловлено увеличением концентрации меди и улучшением контактов между частицами при ее плавлении. Кроме того, начинается реакция титана с медью, которая, несмотря на небольшую энтальпию, может инициировать реакцию взаимодействия титана с углеродом.

Характерный вид термограмм горения показан на рисунке 17. Так как при содержании Ti+C в смеси менее 60% при комнатной температуре образцы не горели или горели нестабильно, все эксперименты по горению проводили при начальной температуре 500±10°С. Нижний предел горения смесей при этой начальной температуре образцов наступает при концентрации Ti+C в смеси менее 30 масс. %.

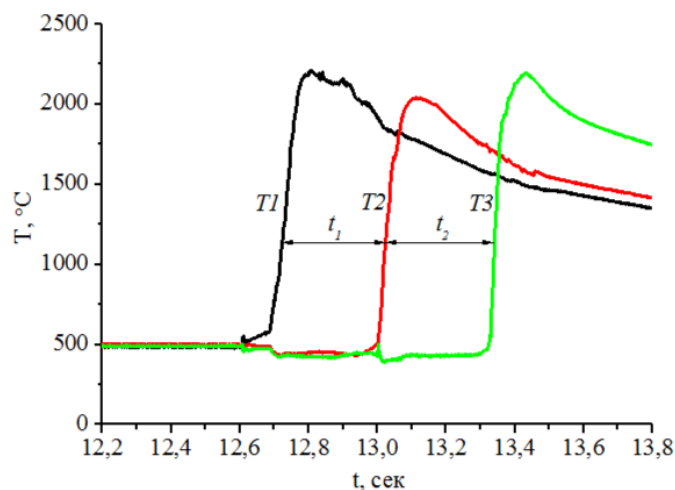


Рисунок 17 – Термограммы горения образца из смеси 70(Ti + C) + 30MIX

Скорость горения, температура воспламенения смесей и максимальная температура, достигаемая при тепловом взрыве смеси растут с увеличением концентрации Ti+C. На рисунке 18 показана зависимость от концентрации Ti+C скорости горения в смесях с MIX и ВЭС.

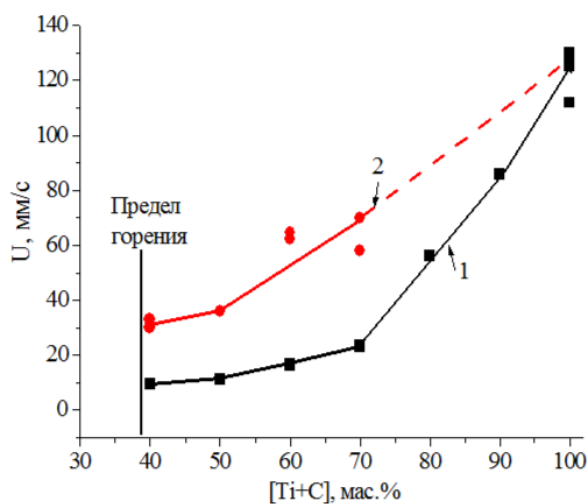


Рисунок 18 – Зависимость скорости горения в смесях с MIX (1) и ВЭС (2) от концентрации Ti + C

Как видно из рисунка 19 в исследованной области концентраций Ti+C скорость горения смесей с ВЭС в 2–3 раза превышает скорость горения смесей Ti+C с исходными металлами. Можно предположить, что это связано с различными микроструктурами волны горения, схемы которых показаны на рисунке 19.

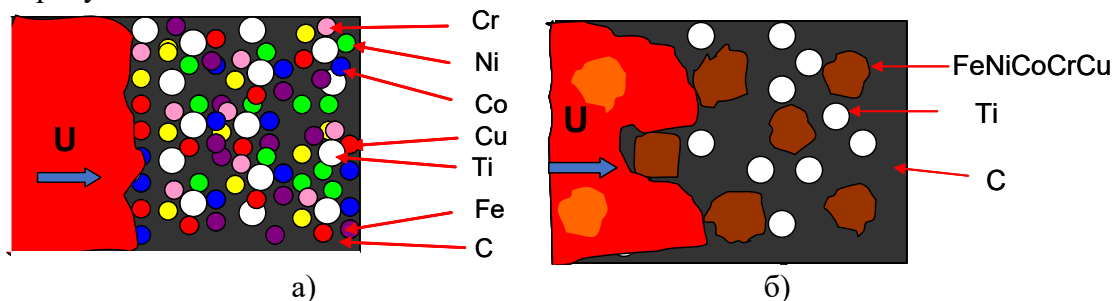


Рисунок 19 – Возможные структуры и схемы протекания реакции в смесях Ti+C с металлами (а) и с ВЭС (б)

Основной вклад в тепловыделение при воспламенении и горении смесей вносит реакция образования карбида титана. Механизмы реакций образования композитов при использовании MIX и ВЭС в качестве связки различаются, что связано с различием структуры смесей с Ti+C.

В смеси металлов кроме основной ведущей реакции Ti+C, возможно протекание реакций образования интерметаллидов Fe, Ni, Co, и Cu с титаном, а также Cr с углеродом с образованием карбида Cr₃C₂.

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

На рисунке 20 показаны фотографии микроструктур, формирующихся при кристаллизации расплавов при реакциях смесей Ti+C с MIX и ВЭС. Темные частицы – карбид титана. Связка неоднородна и включает в себя те же составляющие, которые выделяются при плавлении ВЭС или MIX. В сплаве со связкой из ВЭС количество частиц TiC в единице объема в 1,5–3,0 раза больше, чем в сплаве со связкой из MIX, а их размер соответственно меньше. Основу связки, как и в случае расплавленных образцов MIX и ВЭС, составляет 5-компонентная фаза с усредненной формулой CrFe_{1,4}Co_{1,4}Ni_{1,4}Cu_{1,2}. Кроме того, в небольших количествах в связке присутствуют 5-, 4- и 3-компонентные фазы с усредненными формулами Cu₂Ni₂Co₂Fe₂Cr, Cu₃Ni₃Co_{2,9}Fe_{2,5}Cr, Cu_{4,8}Ni_{4,5}Co_{4,6}Fe_{4,2}Cr, Cu₄₀Fe₂Ni₄Co₂C, Cr_{12,5}Fe_{3,2}Co_{2,6}Ni и Co_{3,2}Fe_{3,5}Cr.

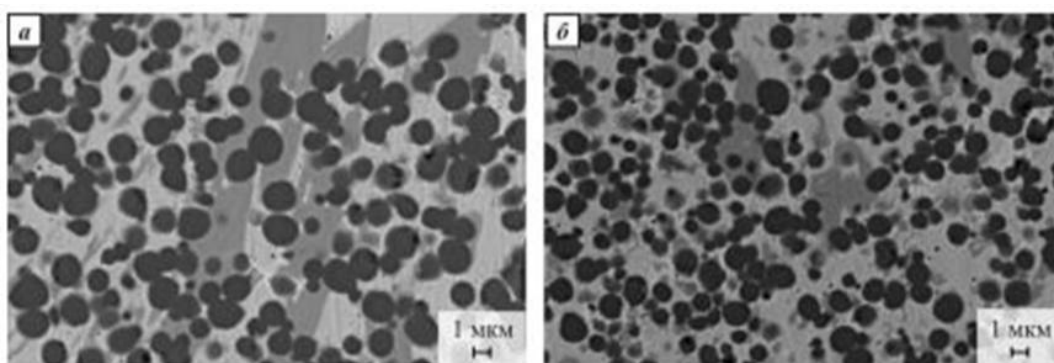


Рисунок 20 – Микроструктура сплавов после кристаллизации расплава
а – 30(Ti + C) + 70MIX; б – 30(Ti + C) + 70ВЭС

Микротвердость образцов MIX и ВЭС без карбидных зерен находится в пределах 2,4–6,9 ГПа. Микротвердость образцов MIX и ВЭС с содержанием в исходной смеси 30–70 % Ti + C составляет 3,6–10,0 ГПа. Основной вклад в повышение значений микротвердости вносят близость друг к другу частиц TiC и равномерность их распределения по объему.

Синтез высокоэнтропийных карбидов TaTiNbVWC₅ и TaNbVMoWC₅ методом теплового взрыва проводили в смесях, полученных следующими способами: 1– смешение в ступке исходных порошков металлов с углеродом до получения однородной массы с последующей ВЭМО; 2 – смешение в ступке порошков ВЭС TiVNbTaW и VNbMoTaW с углеродом на воздухе до получения однородной массы; 3 – ВЭМО порошков ВЭС с углеродом.

В системе Ti-V-Nb-Ta-W-C увеличение времени ВЭМО приводит к понижению температуры самовоспламенения, а в системе V-Nb-Mo-Ta-W-C к повышению температуры самовоспламенения. Тепловые эффекты в системе Ti-V-Nb-Ta-W-C выше, чем в системе V-Nb-Mo-Ta-W-C, что

объясняется более высокой энергией химической связи титан-углерод по сравнению со связью молибден-углерод.

При нагреве образцов из исследованных смесей до критической температуры T_c наблюдается ускорение реакции, так называемый тепловой взрыв. Для разных систем и способов подготовки смеси при тепловом взрыве происходит скачкообразный, либо плавный рост температуры. В первом случае скорость роста температуры образцов в исследованных системах при тепловом взрыве достигает 30000-80000 град/с, что на три порядка выше средней скорости инертного нагрева до критической температуры, а T_c определяется по резкому излому на термограмме. Во втором случае скорость роста температуры при тепловом взрыве составляет 1000-3000 град/с, что на порядок выше скорости на начальном участке нагрева. Критическую температуру можно определить как точку пересечения касательных к участкам инертного нагрева образца и резкого роста температуры. При вырожденном тепловом взрыве на термограммах проявляется только перегиб, скорости нагрева образцов на этих участках увеличиваются в 1,5 – 2 раза. При заданных температурах нагрева образцов выше T_c образцы продолжали нагреваться до температуры нагревателя.

Образцы, спрессованные из смесей, полученных первым способом (смешение в ступке порошков металлов и углерода до однородной массы), не воспламеняются при нагреве до 1450 °С. Поэтому исследования проводили на образцах, спрессованных после ВЭМО смесей.

Увеличение времени ВЭМО от 5 до 20 минут смесей $Ti+V+Nb+Ta+W+5C$ повышает их активность, наблюдается ярко выраженный тепловой взрыв, а в системе $V+Nb+Mo+Ta+W+5C$ обычный режим теплового взрыва переходит в вырожденный. Различие в характере взаимодействия этих систем связано главным образом с кинетикой взаимодействия титана и молибдена с углеродом, тепловым эффектом реакции и размером частиц. Т.к. наблюдаемая в экспериментах критическая температура воспламенения значительно ниже температур плавления, развитие теплового взрыва обусловлено твердофазным взаимодействием. Коэффициенты диффузии углерода в титане на 2-3 порядка больше, чем в молибдене, тепловой эффект образования карбида титана TiC – 183 кДж/моль, а карбида молибдена MoC – 10 кДж/моль. Эти факторы могут приводить к более резкому развитию теплового взрыва в системе, содержащей титан. При ВЭМО происходят два процесса, оказывающие противоположное влияние на реакционную способность смесей – измельчение частиц и увеличение контактной поверхности между частицами, и образование конечного продукта. Размер частиц молибдена в 2-5 раз меньше, чем частиц титана. Увеличение до определенного предела времени ВЭМО приводит за счет измельчения частиц титана к повышению активности смеси, содержащей титан. В смеси, содержащей молибден при увеличении времени ВЭМО начинается образование продукта, активность смеси уменьшается и при нагреве смеси наблюдается вырожденный режим теплового взрыва.

Продуктом синтеза в системе $TiVNbTaW+5C$ является однофазный высокоэнтропийный карбид $TiVNbTaWC_5$. В системе $VNbMoTaW+5C$ также основной фазой продукта является высокоэнтропийный карбид, однако, наблюдаются также вторая фаза с гексагональной структурой с параметрами $a = 2.99\text{\AA}$, $c = 4.71\text{\AA}$, что близко к параметрам карбидов Mo_2C и W_2C .

Основные результаты работы и выводы

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

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

3. Определены режимы искрового плазменного спекания (температура, давление, продолжительность выдержки) порошков высокоэнтропийных сплавов CrFeCoNiCu и TiCrFeNiCu. Установлено, что оптимальным режимом для искрового плазменного спекания материала на основе сплава CrFeCoNiCu является выдержка в течение 10 минут при температуре 800 °С и одноосном давлении 50 МПа. При этом основу материала составляют фазы ГЦК¹ (параметр элементарной ячейки $a = 3,611 \pm 0,001 \text{ \AA}$) и ГЦК² ($a = 3,580 \pm 0,001 \text{ \AA}$), также отмечено присутствие дисперсно-упрочняющих наночастиц на основе оксида хрома. Повышение температуры спекания до 1000 °С приводит к тому, что фаза на основе меди выходит из образца (по-видимому, вследствие выдавливания расплава) и основу материала составляет однофазный эквиатомный сплав CrFeCoNiCu_{0,5} с ГЦК² структурой. Для порошка TiCrFeNiCu показана возможность спекания при температуре до 700 °С, при этом исходная ОЦК фаза распадалась на две фазы с ГЦК и ОЦК структурами.

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

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

6. Разработан способ механосинтеза высокоэнтропийных сплавов TiVNbTaW, TiVNbMoTa, VNbMoTaW. Исследована динамика формирования однофазной ОЦК структуры твердых растворов в течение 180 минут высокоэнергетической механической обработки. Показано, что полученные порошки могут быть использованы как для получения консолидированных материалов, так и в качестве прекурсоров для реакции с углеродом для синтеза высокоэнтропийных карбидов. Консолидированные материалы обладают высокой твердостью: TiVNbMoTa – 6 ГПа, TiVNbTaW – 8,54 ГПа, VNbMoTaW – 10,6 ГПа.

7. Представлен новый метод синтеза высокоэнтропийных карбидов, сочетающий предварительную высокоэнергетическую механическую обработку и СВС в режиме теплового взрыва. Впервые исследовано формирование структуры высокоэнтропийных карбидов TaTiNbVWC₅ и VNbMoTaWC₅ непосредственно в режиме теплового взрыва. Показано, что для

получения высокоэнтропийных карбидов оптимальным является трехстадийный процесс, включающий получение порошков высокоэнтропийных сплавов, их кратковременную высокоэнергетическую механическую обработку с углеродом и нагрев образцов из спрессованных смесей до температуры теплового взрыва.

Публикации по теме работы

1. Вадченко, С.Г. Тепловой взрыв в смесях порошков Ta-Ti-Nb-V-W-C и Ta-Nb-V-Mo-W-C / С.Г. Вадченко, **Ю.С. Вергунова**, А.С. Рогачев, И.Д. Ковалев, Д.Ю. Ковалев // Физика горения и взрыва. – 2025. – Т. 61 – № 1. – С. 68-76. DOI: 10.15372/FGV2023.9370;
Vadchenko, S.G. Thermal explosion in Ta-Ti-Nb-V-W-C and Ta-Nb-V-Mo-W-C powder mixtures / S.G. Vadchenko, **Yu.S. Vergunova**, A.S. Rogachev, I.D. Kovalev, D.Yu. Kovalev // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 2025. – Vol. 61. – P. 71–80. DOI: 10.1134/S0010508225010071;
2. Rogachev, A.S. Hierarchical structure and remarkable properties of the CoCrFeNiCu high entropy alloy produced by fast mechanical synthesis and spark plasma sintering / A.S. Rogachev, D.Yu. Kovalev, **Yu.S. Vergunova**, S.G. Vadchenko, D.O. Moskovskikh, N.Yu. Yurchenko, E.S. Panina, C. Zhang, O.V. Boyarchenko, Yu.G. Morozov, A. Sheardy, M. Zhukovskiy, A.S. Mukasyan // Journal of Alloys and Compounds. – 2024. – Vol. 1002. – P. 175401. DOI: 10.1016/j.jallcom.2024.175401;
3. **Вергунова, Ю.С.** Самораспространяющийся высокотемпературный синтез высокоэнтропийных карбидов в режиме безгазового теплового взрыва / Ю.С. Вергунова, С.Г. Вадченко, И.Д. Ковалев, Д.Ю. Ковалев, А.С. Рогачев, М.И. Алымов // Доклады академии наук. Химия, науки о материалах. – 2023. – Т. 513 – № 1. – С. 131-134. DOI: 10.31857/S268695352360023X;
Vergunova, Yu.S. Self-propagating high-temperature synthesis of high-entropy carbides in the gasless thermal explosion mode / Yu.S. Vergunova, S.G. Vadchenko, I.D. Kovalev, D.Yu. Kovalev, A.S. Rogachev, M.I. Alymov // Doklady Physical Chemistry. – 2024. – Vol. 513. – No 2. – P. 187-190. DOI: 10.1134/S001250162360033X;
4. Вадченко, С.Г. Формирование продуктов при воспламенении, горении и плавлении смесей высокоэнтропийного сплава FeNiCoCrCu с титаном и углеродом / С.Г. Вадченко, **Ю.С. Вергунова**, А.С. Рогачев, И.Д. Ковалев, Н.И. Мухина // Известия ВУЗов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2023. – Т. 17. – № 1. – С. 28 - 38. DOI: 10.17073/1997-308X-2023-1-28-38;
5. Shkodich, N.F. Fast mechanical synthesis, structure evolution, and thermal stability of nanostructured CoCrFeNiCu high entropy alloy / N.F. Shkodich, I.D. Kovalev, K.V. Kuskov, D.Yu. Kovalev, **Yu.S. Vergunova**, Yu.B. Scheck, S.G. Vadchenko, O. Politano, F. Baras, A.S. Rogachev // Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – Vol. 893. – P. 161839. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.161839;
6. Shkodich, N.F. Structural evolution and magnetic properties of high-entropy CuCrFeTiNi alloys prepared by high-energy ball milling and spark plasma sintering / N.F. Shkodich, M. Spasova, M. Farle, D.Yu. Kovalev, A.A. Nepapushev, K.V. Kuskov, **Yu.S. Vergunova**, Yu.B. Scheck, A.S. Rogachev Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – Vol. 816. – 152611. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.152611.

Ноу-хау

Вергунова Ю.С., Вадченко С.Г., Рогачев А.С. «Технологические режимы для получения керамико-металлического материала карбид титана – высокоэнтропийный сплав FeNiCoCrCu» НХ-1-2026 от 18.03.2026 г.