Самораспространяющийся высокотемпературный синтез
Self-Propagating High-Temperature Synthesis

УДК 621.762

https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-1-28-38

Научная статья
Research article

CC BY NC ND

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

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН
Россия, 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8

✉ vadchenko@ism.ac.ru

Аннотация. Исследована зависимость температуры воспламенения, скорости горения и состава формирующихся продуктов от концентрации Ti + C в смесях с порошком высокоэнтропийного сплава (ВЭС) FeNiCoCrCu и исходной смесью образующих его металлов (МIX). ВЭС получали методом механической активации (МА) смеси порошков металлов в среде аргона. При температуре плавления высокоэнтропийный сплав FeNiCoCrCu распадается на несколько фаз, но основу этого ВЭС, а также сплава, полученного при плавлении и кристаллизации МIX, составляет 5-компонентная фаза с усредненной формулой $Cu_{1,2}Fe_{1,4}Ni_{1,4}Co_{1,4}Cr$. Кроме того, в небольших количествах в связке присутствуют 5-, 4- и 3-компонентные фазы с усредненными формулами $Cu_2Ni_2Co_2Fe_2Cr$, $Cu_3Ni_3Co_{2,9}Fe_{2,5}Cr$, $Cu_{4,8}Ni_{4,5}Co_{4,6}Fe_{4,2}Cr$, $Cu_{40}Fe_2Ni_4Co_2C$, $Cr_{12,5}Fe_{3,2}Co_{2,6}Ni$ и $Co_{3,2}Fe_{3,5}Cr$. Эксперименты по воспламенению и горению смесей МIX и ВЭС с Ti + C проводили в аргоне при атмосферном давлении. Скорость горения, температура воспламенения и максимальная температура, достигаемая при тепловом взрыве смесей МIX и ВЭС с Ti + C, растут с увеличением концентрации Ti + C. Из-за малой экзотермичности смесей эксперименты проводили при начальной температуре 500 °C – в этом случае предел горения образцов наступает при концентрации Ti + C в смесях ВЭС и МIX <30 %. По результатам сканирующей электронной микроскопии рассчитана объемная концентрация частиц карбида титана (TiC) в расплавленных образцах. 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 МIX, а их размер соответственно меньше. С повышением концентрации Ti + C от 30 до 40 % в смеси с ВЭС количество числа частиц TiC в единице объема уменьшается. В смеси с МIX объемная концентрация частиц TiC проходит через минимум. Это связано с двумя противоположными процессами – с одной стороны, увеличивается вероятность зарождения частиц TiC, а с другой – происходит их коагуляция.

Ключевые слова: высокоэнтропийные сплавы, механическая активация, керметы, карбид титана, воспламенение, горение, плавление, энерговыделяющая добавка Ti + C

Благодарности: работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00277).

Для цитирования: Вадченко С.Г., Вергунова Ю.С., Рогачев А.С., Ковалев И.Д., Мухина Н.И. Формирование продуктов при воспламенении, горении и плавлении смесей высокоэнтропийного сплава FeNiCoCrCu с титаном и углеродом. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2023;17(1):28–38.
https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-1-28-38

Formation of products upon ignition, combustion and melting of mixtures of high-entropy alloy FeNiCoCrCu with titanium and carbon

S. G. Vadchenko ✉, Yu. S. Vergunova, A. S. Rogachev, I. D. Kovalev, N. I. Mukhina

© 2023 г. С. Г. Вадченко, Ю. С. Вергунова, А. С. Рогачев, И. Д. Ковалев, Н. И. Мухина

Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences
8 Akademican Osip'yan Str., Chernogolovka, Moscow region 142432, Russian Federation

vadchenko@ism.ac.ru

Abstract. The dependence of the ignition temperature, combustion rate and composition of the resulting products on the concentration of Ti + C in mixtures with powder of a high-entropy alloy (HEA) FeNiCoCrCu and the initial mixture of metals forming it (MIX) has been studied. HEA was obtained by mechanical activation (MA) of a mixture of metal powders in argon. At the melting temperature, the high-entropy FeNiCoCrCu alloy decomposes into several phases, but the basis of the HEA alloy, as well as the alloy obtained by melting and crystallizing MIX, is a 5-component phase with an average formula $Cu_{1.2}Fe_{1.4}Ni_{1.4}Co_{1.4}Cr$. In addition, 5, 4, and 3-component phases with averaged formulas $Cu_2Ni_2Co_2Fe_2Cr$, $Cu_3Ni_3Co_{2.9}Fe_{2.5}Cr$, $Cu_{4.8}Ni_{4.5}Co_{4.6}Fe_{4.2}Cr$, $Cu_{40}Fe_2Ni_4Co_2C$, $Cr_{12.5}Fe_{3.2}Co_{2.6}Ni$ and $Co_{3.2}Fe_{3.5}Cr$ are present in small amounts in the binder. Experiments on the ignition and combustion of mixtures of MIX and HEA with Ti + C were carried out in argon at atmospheric pressure. The combustion rate, ignition temperature, and maximum temperature reached in the thermal explosion of MIX and HEA mixtures with Ti + C increase with increasing Ti + C concentration. Due to the low exothermicity of the mixtures, the experiments were carried out at an initial temperature of 500 °C. At this initial temperature, the combustion limit of the samples occurs when the Ti + C concentration in the HEA and MIX mixtures is less than 30 %. Based on the results of scanning electron microscopy, the volume concentration of the number of titanium carbide (TiC) particles in molten samples was calculated. In an alloy with a HEA binder, the number of TiC particles per unit volume is 1.5–3.0 times greater than in an alloy with a MIX binder, and their size is correspondingly smaller. With an increase in the concentration of Ti + C from 30 to 40 % in a mixture with HEA, the number of TiC particles per unit volume decreases. In a mixture with MIX, the number of TiC particles per unit volume passes through a minimum. This is due to two opposite processes: on the one hand, the probability of the generation of TiC particles increases, on the other hand, their coagulation occurs.

Keywords: high-entropy alloys, mechanical activation, cermets, titanium carbide, ignition, combustion, melting, energy-releasing additive Ti + C

Acknowledgements: the work was carried out at the expense of a grant from the Russian Science Foundation (Project No. 20-13-00277).

For citation: Vadchenko S.G., Vergunova Yu.S., Rogachev A.S., Kovalev I.D., Mukhina N.I. Formation of products upon ignition, combustion and melting of mixtures of high-entropy alloy FeNiCoCrCu with titanium and carbon. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2023;17(1):28–38. https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-1-28-38

Введение

Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) представляют собой новый класс металлических соединений, состоящих как минимум из 5 основных элементов, концентрация которых варьируется от 5 до 35 ат.%. ВЭС, как правило, демонстрируют образование простой структуры твердого раствора – ОЦК, ГЦК, ГПУ или их комбинаций – вместо интерметаллических фаз, стабилизированных за счет высокой конфигурационной энтропии их смешения [1; 2]. Благодаря особенностям структуры этих сплавов, они могут быть использованы для создания новых материалов с уникальными свойствами [3–9].

В последнее время ВЭС рассматриваются в качестве нового металлического связующего для повышения эксплуатационных свойств материалов на их основе:

– WC–CoCrFeNiMn [10],
– SiC–CoCrFeMnNi [11],
– TiC–FeCrNiCoAlCu [12; 13],
– TiC–FeMnCrNiCo [14],
– TiCN–AlCoCrFeNi [15],
– TiCN–CoCrFeNiCu [16],
– Ti(C,N)–ВЭС на основе (Co, Fe, Ni) [17],
– TiCN–CrMnFeCoNi [18],
– TiC–CoCrFeNi*Me* (*Me* = Mn, Ti, Al) [19].

В работе [13] было показано, что покрытия на основе ВЭС FeCoCrAlCu, армированные TiC (50 %), полученные методом лазерного легирования поверхности (ЛЛП), имеют максимальную микротвердость 10,82 ГПа, в то время как без армирующей добавки микротвердость была 6,29 ГПа. Кроме того, включения TiC, расположенные по границам зерен ВЭС, препятствовали их росту и улучшали износостойкость. В частности, для композиционного покрытия FeCoCrAlCu + 50 % TiC микротвердость, объем износа и удельная скорость изнашивания составили 10,78 ГПа, $5{,}2 \cdot 10^5$ мкм^3 и $9{,}6 \cdot 10^{-5}$ мм^3/(Н·м) соответственно.

Авторы работы [16] исследовали влияние механической активации (МА) на свойства образующегося порошка ВЭС CoCrFeNiCu, используемого в качестве связующего при изготовлении кермета Ti(C,N) путем спекания в вакууме. Порошки ВЭС CoCrFeNiCu были получены методом механического сплавления в планетарной шаровой мельнице. С увеличением времени измельчения ($\tau_{МА}$) дифракционные пики постепенно расширяются, а их интенсивности снижаются. Образование гранецентрированной кубической (ГЦК) фазы (111) с параметром решетки a = 3,537 Å и выделение второстепенной объемно-центрированной кубической (ОЦК) фазы (110) при a = 2,905 Å происходили после $\tau_{МА}$ = 90 ч, а при увеличении $\tau_{МА}$ до 120 ч наблюдали небольшое уширение дифрак-

ционных пиков. В работе [16] МА-порошки ВЭС были смешаны с $Ti(C_{0,7}N_{0,3})$ (1,2 мкм), WC (2,3 мкм), Mo_2C (1,75 мкм), TaC (1,25 мкм) в шаровой мельнице при ν = 56 об/мин и $\tau_{МА}$ = 72 ч. Несмотря на такое двухстадийное длительное время МА, авторы [16] делают вывод, что высокоэнтропийный сплав CoCrFeNiCu является хорошим кандидатом для применения в качестве нового связующего в керметах на основе Ti(C,N), так как имеет более высокие показатели прочности на разрушение (8,8 МПа·м$^{-1/2}$) и твердости (1726 HV) по сравнению с традиционным керметом на никелевой основе.

Аналогичную методику получения кермета на основе ВЭС-связующего использовали и авторы работы [17] – образование однофазного твердого раствора с ГЦК-структурой и параметром решетки 0,3601 Å состава CoCrCuFeNi произошло в течение $\tau_{МА}$ = 10 ч.

Несмотря на частое применение метода МА для получения сплавов, его недостатками являются длительное время приготовления (10–120 ч) и небольшие количества получаемых материалов. В то же время в работе [20] уже при $\tau_{МА}$ = 120 мин был получен однофазный твердый раствор с ГЦК-структурой и параметром решетки 3,597 Å с равномерным распределением всех элементов.

Ранее [19] была исследована возможность получения кермета на основе высокоэнтропийного связующего (CoCrFeNiMn, CoCrFeNiTi и CoCrFeNiAl) и добавки смеси Ti + C методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), который реализуется за счет тепла, выделяющегося при экзотермической реакции титана с углеродом. В волне горения происходит плавление 5 элементов с образованием многокомпонентного расплава CoCrFeNi*Me* (*Me* = Mn, Ti, Al), который кристаллизуется в ВЭС в качестве связующей фазы. Скорость горения и температура постепенно уменьшаются с увеличением количества связующего. По результатам сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) все синтезированные материалы состоят из зерен TiC и двухфазной (ГЦК и ОЦК) металлической связки. Микротвердость по Виккерсу прессованных металлокерамических материалов с 30 % связующего находится в пределах 10–17 ГПа, повышаясь с ростом отношения ОЦК к ГЦК.

В настоящей работе впервые исследована возможность получения методом СВС кермета TiC–FeNiCoCrCu с различным содержанием высокоэнтропийного связующего FeNiCoCrCu. Изучена зависимость температуры воспламенения, скорости горения и состава формирующихся продуктов от концентрации Ti + C в смесях с порошком высокоэнтропийного сплава FeNiCoCrCu и исходной смесью образующих его металлов.

Материалы и методика

Порошки титана (ПТС-1, 99,6 %, средний размер частиц d = 50 мкм, производство АО «Полема», г. Тула) и углерода (П803, d = 0,1 мкм, ООО ПКФ «Экопольза», г. Астрахань), в эквиатомном соотношении смешивали в фарфоровой ступке до получения однородной массы. Также готовили эквиатомную смесь железа (Р-10, 99,96 %, d = 10÷20 мкм, АО «Полема», г. Тула), никеля (ПНЭ-1, 99,5 %, d = 45÷60 мкм, ООО ППМ «Урал Атомизация», г. Челябинск), кобальта (ПК1-У, 99,7 %, d = 71 мкм, ЗХК «Экотек», г. Москва), хрома (ПХ1, ТУ 14-1-1474-75, d < 125 мкм, МПК «Атом», г. Екатеринбург) и меди (ПМС-1, d = 45÷100 мкм, ООО ППМ «Урал Атомизация», г. Челябинск). Все металлы этой смеси МIX (Fe + Ni + Co + Cr + Cu) сохраняли свою индивидуальность.

Часть данной смеси МIX подвергали механической активации в планетарной мельнице «Активатор 2S» (ЗАО «Активатор», г. Новосибирск). Обработку проводили в стальных барабанах в атмосфере аргона при давлении 4 бар. Соотношение массы смеси к массе шаров составляло 1:20, частота вращения барабанов – 694 мин$^{-1}$, время обработки – 120 мин. В результате МА получали частицы, состоящие из высокоэнтропийного сплава FeNiCoCrCu, представляющего собой твердый раствор с гранецентрированной кубической решеткой. Распределение частиц по размеру исследовали на лазерном анализаторе частиц «Микросайзер-201С» (ВА Инсталт, г. Санкт-Петербург). Шлифовку и полировку образцов осуществляли по стандартной методике на шлифовально-полировальной машине DP-U4 (Struers, Дания). Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) проводили на микроскопе LEO 1450 VP (Carl-Zeiss SMT AG, Германия). Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на дифрактометре ДРОН-3 (НПП «Буревестник», г. Санкт-Петербург) на FeK_α-излучении. Порошки МIX и ВЭС спекали методом искрового плазменного спекания (ИПС) в вакууме в установке «Labox 650 facility» (Sinter Land, Япония) при нагрузке 50 МПа в течение 20 мин. Микротвердость образцов измеряли на микротвердомере ПМТ-3 (ЛОМО, г. Санкт-Петербург).

Ранее приготовленные смеси в соотношении x(Ti + C) и (100 – x)МIX, где x = 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 и 90 %, вновь смешивали в фарфоровой ступке до получения однородной массы. Для получения относительно однородных образцов из смесей Ti + C с частицами ВЭС с соотношением x(Ti + C) и (100 – x) ВЭС, где x = 30, 40, 50, 60 и 70 %, с помощью 2 %-ного раствора поливинилбутираля в спирте делали гранулы, содержащие от 2 до 5 частиц ВЭС, окруженных смесью Ti + C. Получить однородные смеси с бóльшим содержанием смеси Ti + C сложно

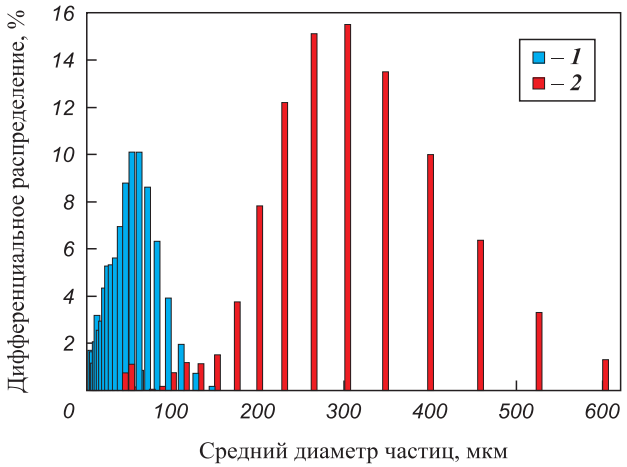


Рис. 1. Гистограмма распределения по размерам частиц титана (***1***) и ВЭС (***2***)

Fig. 1. Titanium (***1***) and HEA (***2***) particle size distribution histogram

из-за большой разницы в размерах частиц ВЭС и титана (рис. 1).

Для исследования параметров воспламенения из полученных смесей прессовали образцы диаметром $D = 3$ и 5 мм высотой до $1D$. Схема проведения экспериментов по определению температуры воспламенения показана на рис. 2, *а* [21]. 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.

Для изучения горения прессовали образцы в виде пластин размером 6×30 мм толщиной 2,5–3,0 мм. Относительная плотность образцов составляла 0,45–0,5. Их укладывали между двумя графитовыми блоками, внутри которых находились нагреватели. Горение инициировали спиралью, нагреваемой электрическим током. Скорость горения образцов определяли как отношение расстояния между термопарами T1–T2–T3 к времени прохождения между ними волны горения. Эксперименты проводили в аргоне при атмосферном давлении.

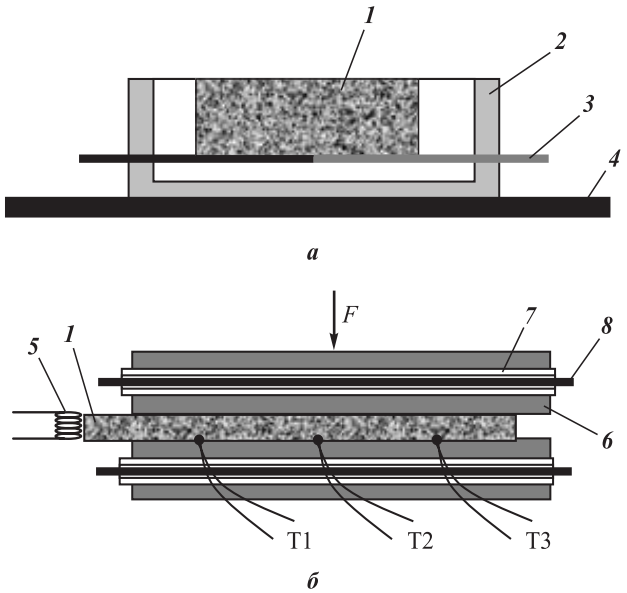


Рис. 2. Схемы измерения температуры воспламенения образцов (***а***) и скорости горения (***б***)
1 – образец, ***2*** – тигель, ***3*** – термопара, ***4*** – графитовый ленточный нагреватель, ***5*** – инициирующая спираль, ***6*** – графитовая пластина с нагревателями, ***7*** – трубки из Al_2O_3, ***8*** – нагреватель, *F* – нагрузка, T1–T3 – термопары

Fig. 2. Samples (***а***) and the combustion rate (***б***) measuring the ignition temperature schemes
1 – sample, ***2*** – crucible, ***3*** – thermocouple, ***4*** – graphite heater strip, ***5*** – initiating coil, ***6*** – graphite plate with heaters, ***7*** – Al_2O_3 tubes, ***8*** – heater, *F* – load, T1–T3 – thermocouples

Результаты и их обсуждение

Воспламенение

На рис. 3 показаны характерные термограммы воспламенения образцов, спрессованных из исходных порошков при различных концентрациях в смеси Ti + C. Температура воспламенения образцов из смеси Ti + C составляет около 1200 °C. При уменьшении концентрации Ti + C до 80 % температура воспламенения смесей с металлами $t = 1080 \pm 30$ °C. Понижение температуры воспламенения смесей, содержащих медь, может быть обусловлено ее плавлением ($t_{пл} = 1083$ °C). При плавлении меди происходит увеличение ее объема на 6 об.% [22], что приводит к улучшению контактов между частицами, а также начинается реакция

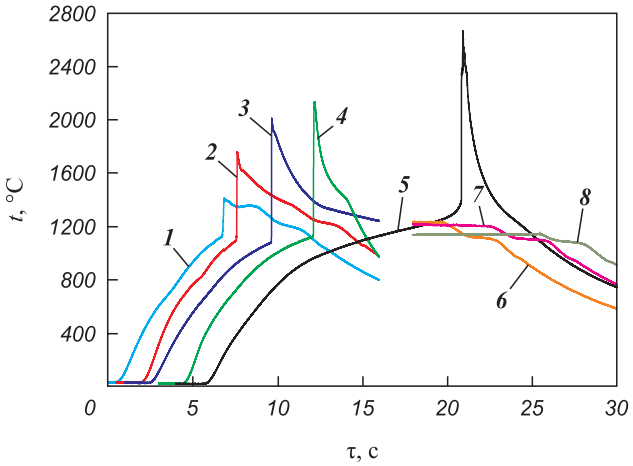


Рис. 3. Характерный вид термограмм воспламенения (***1–5***) и охлаждения (***6–8***) исходных смесей (Ti + C) + MIX
Ti + C, %: 30 (***1***), 40 (***2***), 60 (***3***), 80 (***4***), 100 (***5***), 20 (***6–8***)

Fig. 3. Initial mixtures (Ti + C) + MIX ignition (***1–5***) and cooling (***6–8***) thermograms characteristic view
Ti + C, %: 30 (***1***), 40 (***2***), 60 (***3***), 80 (***4***), 100 (***5***), 20 (***6–8***)

титана с медью, которая, несмотря на слабую экзотермичность (расчетные значения энтальпии образования CuTi – 79 кДж/моль [23]), может инициировать реакцию взаимодействия титана с углеродом.

Температуры воспламенения образцов из смесей на основе порошков ВЭС при концентрации Ti + C в смеси, равной 30–70 %, близки к температуре воспламенения исходной смеси Ti + C, так как из-за большого размера частиц ВЭС они играют роль инертного разбавителя.

При охлаждении продуктов воспламенения составов с концентрацией Ti + C, равной 30–40 %, на термограммах наблюдаются два перегиба (плато) около 1360 и 1200 °C, связанных с кристаллизацией расплава полиметаллической связки. Температура первого плато близка к температуре эндотермических пиков, наблюдаемых при дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) смеси Fe + Ni + Co + Cr + Cu (1359 °C) и ВЭС FeNiCoCrCu (1365 °C) в работе [20] и обусловленных в первом случае, по-видимому, плавлением образующегося соединения. При большем содержании Ti + C используемая методика не позволяет регистрировать этот эффект. При содержании Ti + C в смеси 10–20 % при охлаждении также наблюдаются плато вблизи 1200 °C (рис. 3, кр. *6–8*) и перегиб вблизи 1100 °C.

Горение

В процессе горения размеры и плотность образцов практически не менялись, так как они находились под нагрузкой (давление сжатия $F = 0{,}1$ МПа). На рис. 4 показана структура поверхности продуктов горения. Крупные поры размером до 0,5 мм в образце 0,4(Ti + C) + 0,6ВЭС образовались в результате плавления частиц ВЭС и растекания расплава по каркасу из TiC.

Плотность исходных образцов, рассчитанная как отношение измеренной массы к геометрическому объему, показана в табл. 1. Поскольку эксперименты проводили под нагрузкой, изменения размеров образцов после горения были незначительны.

Характерный вид термограмм горения показан на рис. 5. Так как при содержании Ti + C в смеси менее 60 % при комнатной температуре образцы не горели или горели нестабильно, все эксперименты проводили при начальной температуре 500 ± 10 °C. Образцы с концентрацией [Ti + C] ≤ 30 % при этой начальной температуре не горели.

На рис. 6 показана зависимость от концентрации Ti + C скорости горения в смесях с MIX и ВЭС и разности $\Delta t = t_{max} - t_{ig}$ между максимальной температурой, достигаемой при воспламенении, и температурой воспламенения в смесях Ti + C и MIX. При небольшой разности Δt самораспространяющийся режим горения в этой системе не реализуется.

Основной вклад в тепловыделение при воспламенении и горении смесей вносит реакция образования карбида титана. Титан также может реагировать с выделением тепла со всеми металлами, входящими в смесь или в состав ВЭС, а хром может взаимодействовать с углеродом с образованием карбида Cr_3C_2. Энтальпия образования всех этих соединений значительно меньше, чем для реакции Ti + C, и на рентге-

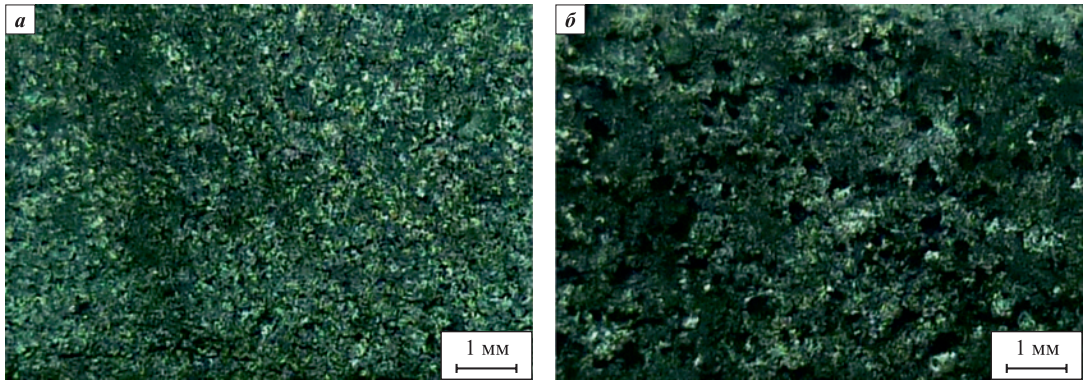


Рис. 4. Структура поверхности продуктов горения смесей 0,4(Ti + C) + 0,6MIX (***а***) и 0,4(Ti + C) + 0,6ВЭС (***б***)

Fig. 4. 0.4(Ti + C) + 0.6MIX (***а***) and 0,4(Ti + C) + 0,6MIX (***б***) mixtures combustion products surface structure

Таблица 1. **Плотность образцов, г/см^3, из смесей Ti + C с MIX и ВЭС**

Table 1. **Samples density, g/cm^3, from Ti + C with MIX and HEA mixtures**

Состав связки	Ti + C, %							
	30	40	50	60	70	80	90	100
MIX	3,23	3,02	2,51	2,51	2,50	2,04	1,88	1,85
ВЭС	3,20	3,01	2,79	2,78	2,48	–	–	1,85

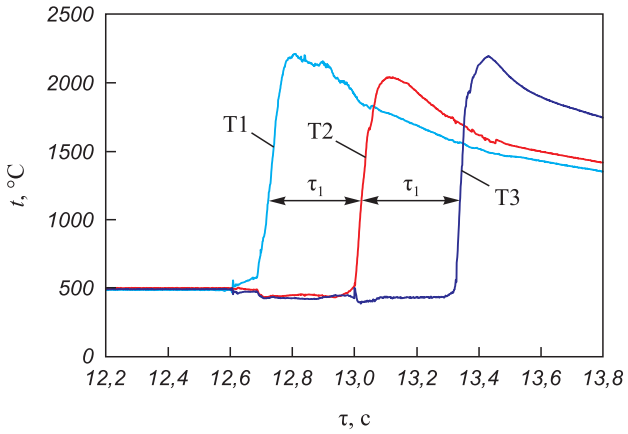


Рис. 5. Термограмма горения образца из смеси 70(Ti + C) + 30MIX

Fig. 5. Mixture 70(Ti + C) + 30MIX sample combustion thermogram

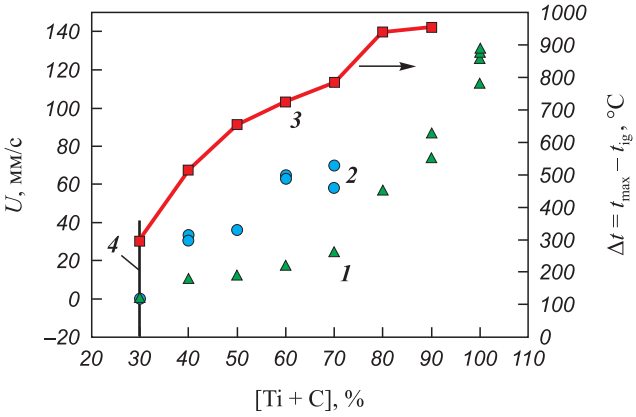


Рис. 6. Зависимость скорости горения от концентрации Ti + C в смесях с MIX (***1***) и с ВЭС (***2***)
3 – разность между максимальной температурой, достигаемой при воспламенении, и температурой воспламенения
4 – предел горения

Fig. 6. Dependence of the combustion rate on the concentration of Ti + C in mixtures with MIX (***1***) and with HPS (***2***)
3 – difference between the maximum temperature reached at ignition and the ignition temperature
4 – combustion limit

нограммах эти соединения не обнаружены. Но механизмы реакции образования композита при использовании MIX и ВЭС в качестве связки различаются, что связано с различием структуры смесей с Ti + C. В первом случае поверхность контакта между частицами титана и углерода значительно меньше, так как элементарная ячейка смеси состоит из частиц металлов и углерода, распределенного между ними. Если предположить, что частицы металлов имеют близкие размеры, то на одну частицу титана в ячейке, в зависимости от концентрации Ti + C, приходится приближенно от 1 (при x = 90 % Ti + C) до 20 (при x = 10 % Ti + C) частиц других металлов. В последнем случае частицу титана окружает малая часть углерода, т.е. смесь Ti + C оказывается разбавленной как в тепловом, так и в концентрационном (Ti/C) отношении. По мере уменьшения концентрации Ti + C механизм распространения волны горения меняется от фронтального к перколяционному. В случае использования порошка ВЭС, частицы которого в несколько раз больше частиц исходных металлов, имеет место только тепловое разбавление, и переход от фронтального к перколяционному механизму горения происходит при меньшем содержании Ti + C [24].

На рис. 7 показано изменение фазового состава продуктов горения от сплавов FeNiCoCrCu до TiC при увеличении концентрации Ti + C в смеси от 0 до 100 %.

Продукты воспламенения и плавления смесей

При большой концентрации в смесях титана и углерода при воспламенении и горении образцов развивались высокие температуры, приводящие к плавлению высокоэнтропийной связки или смеси образующих ее металлов и формированию карбидных зерен. Для сравнения изменений, происходящих в структуре связки из смеси металлов MIX и ВЭС, порошки были нагреты до температуры плавления. На рис. 8 показаны характерные термограммы нагрева и охлаждения.

При нагреве смеси металлов Fe + Ni + Co + Cr + Cu и ВЭС до температуры плавления и последующей кристаллизации на термограммах проявляются несколько плато. Плато при нагреве вблизи температуры 1100 °C возникает в связи с плавлением меди. Эндотермический пик при близких температурах наблюдался при ДСК этой смеси (1083 °C) и сплава (1115 °C) в работе [20]. Там же были отмечены эндотермические пики, связанные с плавлением всей композиции – смеси металлов (1359 °C) и сплава (1365 °C).

При охлаждении образцов после плавления первое плато появляется при температуре около 1200 °C и связано с кристаллизацией более тугоплавкой фазы – по-видимому, основной 5-компонентной высокоэнтропийной фазы. Второе плато при температуре около 1000 °C обусловлено кристаллизацией фазы, обогащенной медью.

При плавлении образцов, спрессованных из порошков MIX и ВЭС, происходит выделение из расплава нескольких фаз (рис. 9). Основу расплавленных образцов MIX и ВЭС составляет 5-компонентная фаза с усредненной формулой $Cu_{1,2}Fe_{1,4}Ni_{1,4}Co_{1,4}Cr$. Кроме того, в небольших количествах в связке присутствуют 5-компонентные фазы $Cu_2Ni_2Co_2Fe_2Cr$, $Cu_3Ni_3Co_{2,9}Fe_{2,5}Cr$, $Cu_{4,8}Ni_{4,5}Co_{4,6}Fe_{4,2}Cr$, $Cu_{40}Fe_2Ni_4Co_2Cr$, 4-компонентные с усредненной формулой $Cr_{12,5}Fe_{3,2}Co_{2,6}Ni$ и 3-компонентные с усредненной формулой $Co_{3,2}Fe_{3,5}Cr$. При плавлении MIX и ВЭС, а также при воспламенении и горении их смесей с

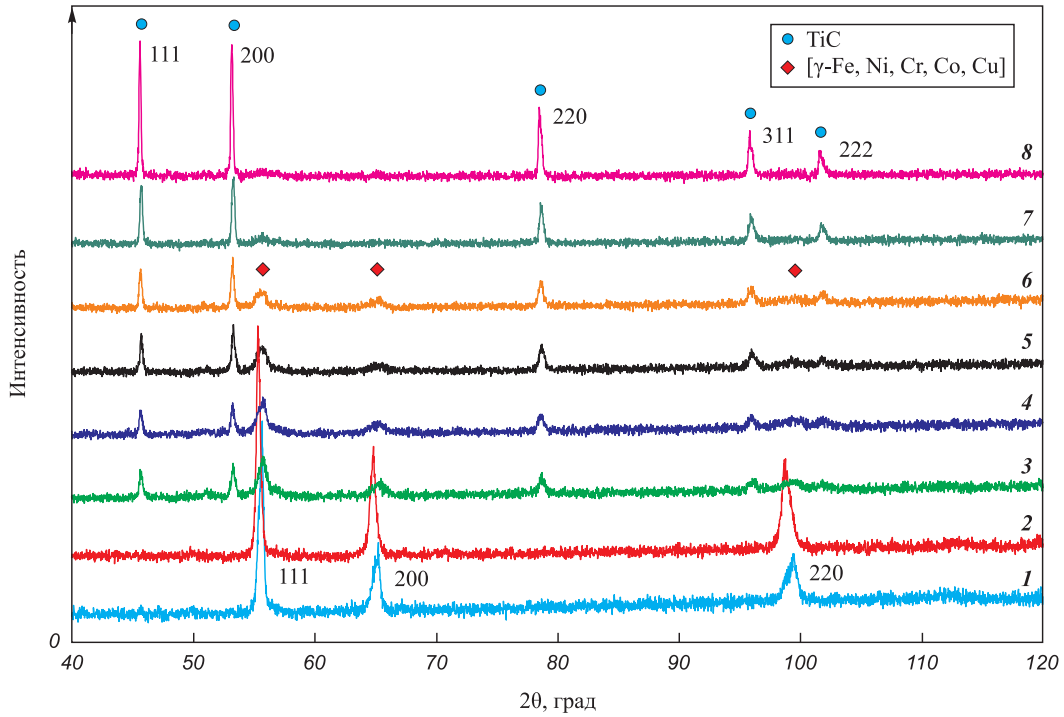


Рис. 7. Рентгенограммы продуктов плавления (***1***, ***2***) и горения (***3***–***8***) смесей
1 – MIX, ***2*** – ВЭС, ***3*** – 40TiC–60MIX, ***4*** – 40TiC–60ВЭС, ***5*** – 60TiC–40MIX, ***6*** – 60TiC–40ВЭС, ***7*** – 80TiC–20MIX, ***8*** – TiC

Fig. 7. Mixtures melting products (***1***, ***2***) and combustion products (***3***–***8***) *X*-ray patterns
1 – MIX, ***2*** – HEA, ***3*** – 40TiC–60MIX, ***4*** – 40TiC–60HEA, ***5*** – 60TiC–40MIX, ***6*** – 60TiC–40HEA, ***7*** – 80TiC–20MIX, ***8*** – TiC

Ti + C часть меди испаряется и осаждается на смотровом стекле и холодных деталях реактора.

Возможно, расплавы MIX и ВЭС (см. рис. 9) представляют собой один и тот же ГЦК твердый раствор, но недостаточно однородный по химическому составу. Часть хрома расходуется на формирование тройных и четверных фаз с высокой концентрацией хрома, не содержащих меди и кристаллизующихся в виде шестигранных трубок, заполненных основной фазой. Концентрации фаз, обогащенных медью (рис. 9, 1*а*, 2*а*) или хромом (рис. 9, 1*б*, 2*б*), относительно невелики, и на рентгенограммах (рис. 10, дифрактограммы *1*, *2*) они не проявляются. На рис. 10 также показаны рентгенограммы продуктов, полученных спеканием методом ИПС [19]. На рентгенограммах образцов после плавления порошков MIX и ВЭС, по сравнению со спеченными образцами, наблюдается сдвиг пиков влево. Неоднородность химического состава проявляется при спекании при $t = 800$ и 900 °C. При этих температурах происходят выделение второй фазы и расщепление пиков (рис. 10, дифрактограммы *3*, *4*). Обе образующиеся фазы имеют структуру ГЦК. При температуре спекания 1000 °C происходит гомогенизация состава.

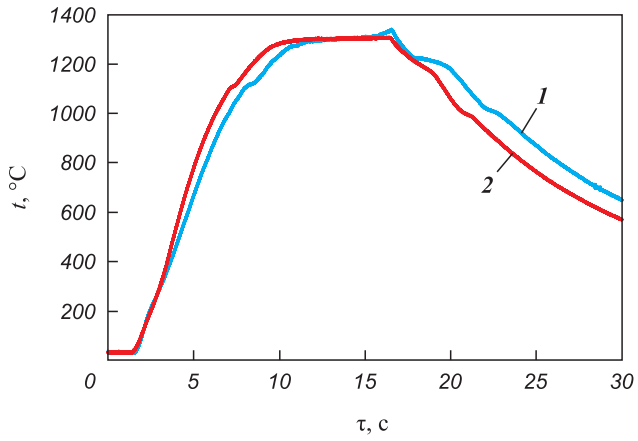
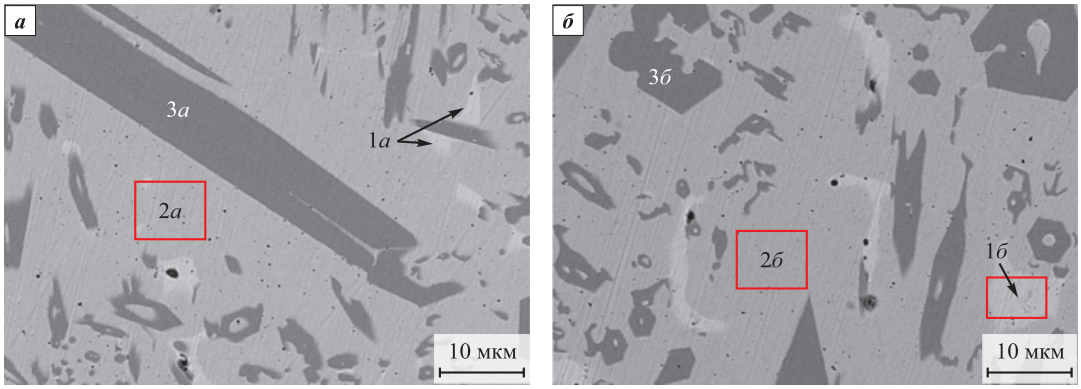


Рис. 8. Термограммы нагрева MIX (***1***) и ВЭС (***2***)

Fig. 8. MIX (***1***) and HEA (***2***) heating thermograms

На рис. 11 показаны фотографии микроструктур, формирующихся при кристаллизации расплавов при реакциях смесей Ti + C с MIX и ВЭС. Темные частицы – карбид титана (TiC). Связка неоднородна и включает в себя те же составляющие, которые выделяются при плавлении ВЭС или MIX.

Результаты подсчета числа (n) частиц TiC в расплавленных образцах проводили на площади шлифа $S = 2500 \div 10\,500$ мкм^2 и рассчитывали объемную концентрацию частиц по формуле $N = (n/S)^{3/2}$. В табл. 2 приведены ее средние значения по результатам измерений на нескольких шлифах. В сплаве со связкой из ВЭС количество частиц карбида титана в единице объема было в 1,5–3,0 раза больше, чем в сплаве со связкой из MIX, а размер частиц соответственно



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

Рис. 9. Структура и состав (ат. %) фаз расплавов MIX (***а***) и ВЭС (***б***)

Fig. 9. MIX (***а***) and HEA (***б***) melts phases structure and composition (at. %)

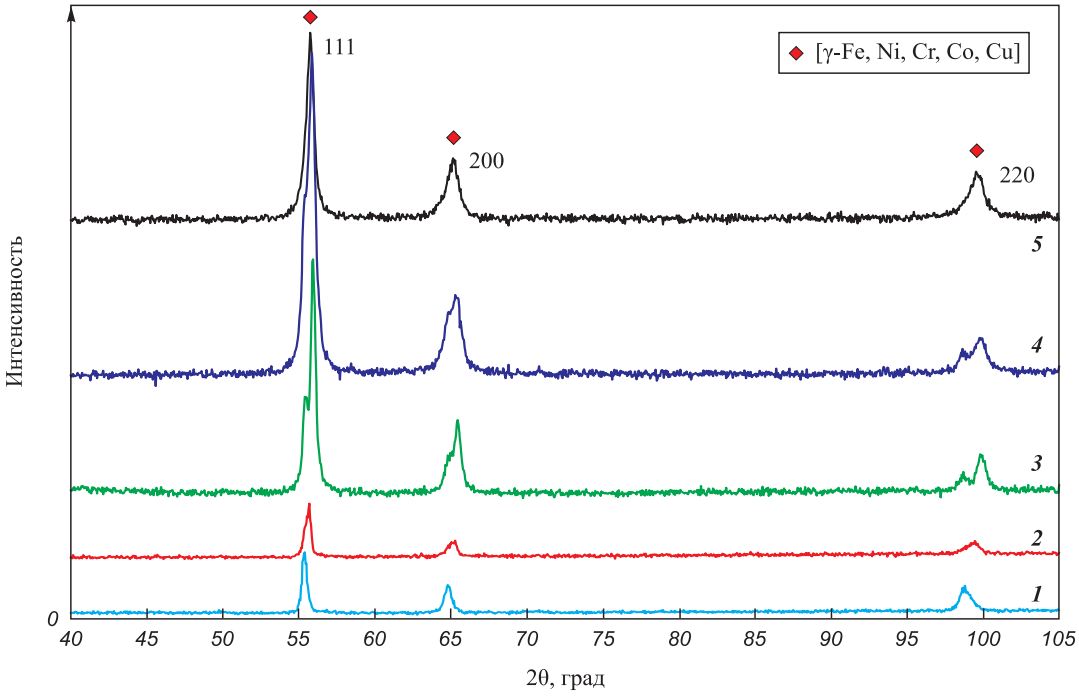


Рис. 10. Рентгенограммы продуктов плавления и спекания методом ИПС
1 – расплав ВЭС, ***2*** – расплав MIX, ***3*** – ВЭС ИПС (800 °С), ***4*** – ВЭС ИПС (900 °С), ***5*** – ВЭС ИПС (1000 °С)

Fig. 10. SPS method melting and sintering products *X*-ray patterns
1 – HEA melt, ***2*** – MIX melt, ***3*** – HEA SPS (800 °C), ***4*** – HEA SPS (900 °C), ***5*** – HEA SPS (1000 °C)

меньше. С увеличением концентрации Ti + C от 30 до 40 % в смеси с ВЭС количество частиц карбида титана в единице объема уменьшается. В смеси с MIX число частиц в единице объема проходит через минимум. Это может быть связано с двумя процессами – с одной стороны, повышается вероятность зарождения частиц, а с другой – происходит коагуляция частиц карбида титана.

Из рис. 11 также видно, что с ростом концентрации карбида титана уменьшается размер фаз,

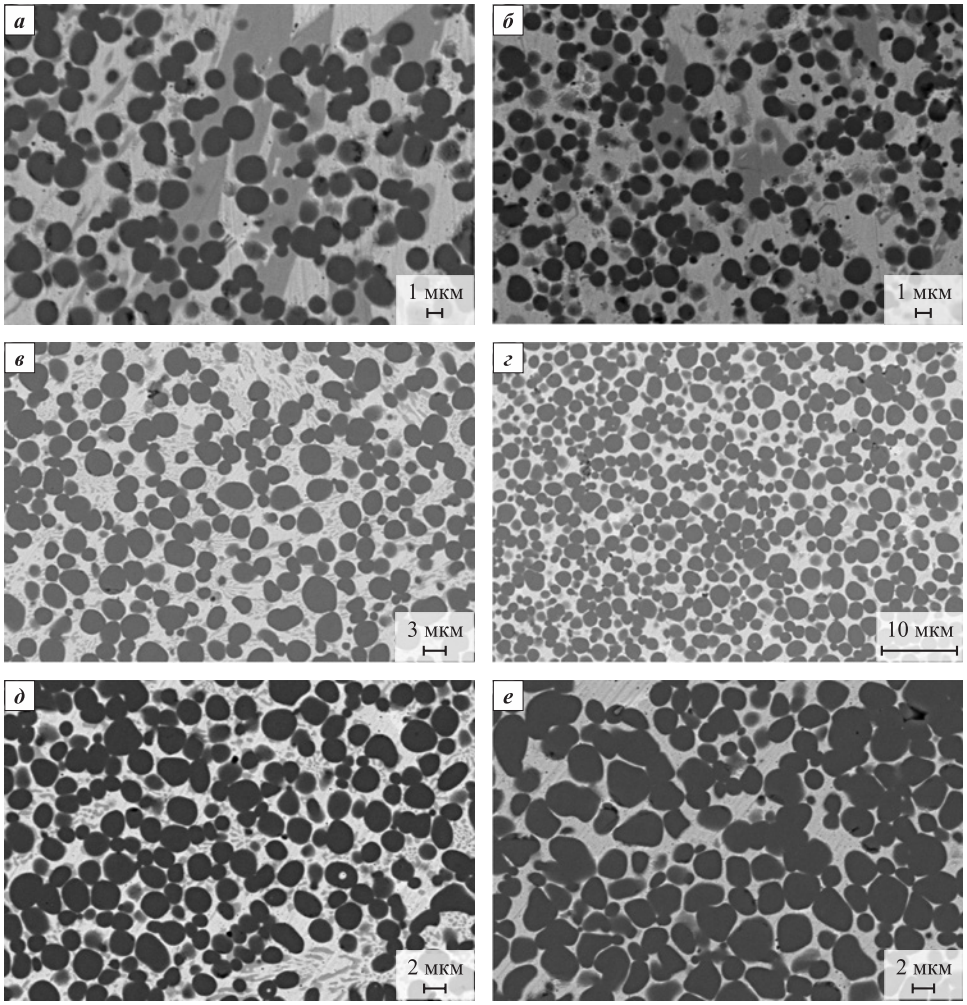


Рис. 11. Микроструктура сплавов после кристаллизации расплава
а – 30(Ti + C) + 70MIX; ***б*** – 30(Ti + C) + 70ВЭС; ***в*** – 40(Ti + C) + 60MIX;
г – 40(Ti + C) + 60ВЭС; ***д*** – 60(Ti + C) + 40MIX; ***е*** – 70(Ti + C) + 30MIX

Fig. 11. The alloys microstructure after melt crystallization
а – 30(Ti + C) + 70MIX; ***б*** – 30(Ti + C) + 70HEA; ***в*** – 40(Ti + C) + 60MIX;
г – 40(Ti + C) + 60HEA; ***д*** – 60(Ti + C) + 40MIX; ***е*** – 70(Ti + C) + 30MIX

составляющих связку. Основу связки, как и в случае расплавленных образцов MIX и ВЭС, составляет 5-компонентная фаза с усредненной формулой $Cu_{1,2}Fe_{1,4}Ni_{1,4}Co_{1,4}Cr$ с небольшими добавками указанных выше 5-, 4- и 3-компонентных фаз.

Таблица 2. **Объемная концентрация частиц TiC в сплавах**

Table 2. **Alloys TiC particles volume concentration**

№	Состав	N, 10^3 мм$^{-3}$
1	30(Ti + C) + 70ВЭС	200
2	40(Ti + C) + 60ВЭС	112
3	30(Ti + C) + 70MIX	117
4	40(Ti + C) + 60MIX	37
5	60(Ti + C) + 40MIX	54
6	70(Ti + C) + 30MIX	105

Микротвердость образцов MIX и ВЭС без карбидных зерен находится в пределах 2,4–6,9 ГПа. Ее минимальное значение соответствует областям с высоким содержанием меди, максимальное – с высокой концентрацией хрома. Микротвердость образцов MIX и ВЭС с содержанием в исходной смеси 30–70 % Ti + C составляет 3,6–10,0 ГПа и частично определяется концентрацией меди и хрома, но основной вклад в повышение значений микротвердости вносят близость друг к другу частиц TiC и равномерность их распределения по объему кермета. Микротвердость частиц TiC составляет 25–35 ГПа и соответствует известным данным [25].

Заключение

Показана возможность получения керметов со связкой из высокоэнтропийного соединения при

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

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

Список литературы / References

1. Yeh J.-W., Chen S.-K., Lin S.-J., Gan J.-Y., Chin T.-S., Shun T.-T., Tsau C.-H., Chang S.-Y. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes. *Advanced Engineering Materials*. 2004;6(5):299–303. https://doi.org/10.1002/adem.200300567
2. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Materials Science and Engineering: A*. 2004;375–377: 213–218. https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257
3. Gludovatz B., Hohenwarter A., Catoor D., Chang E.H., George E.P., Ritchie R.O. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications. *Science*. 2014;345(6201): 1153–1158. https://doi.org/10.1126/science.1254581
4. Lee C.P., Chen Y.Y., Hsu C.Y., Yeh J.W., Shih H.C. The Effect of boron on the corrosion resistance of the high entropy alloys $Al_{0.5}CoCrCuFeNiB_x$. *Journal of the Electrochemical Society*. 2007;154(8):424–430. https://doi.org/10.1149/1.2744133
5. Shkodich N.F., Kuskov K.V., Sedegov A.S., Kovalev I.D., Panteleeva A.V., Vergunova Yu.S., Scheck Yu.B., Panina E., Stepanov N., Serhiienko I., Moskovskikh D. Refractory TaTiNb, TaTiNbZr, and TaTiNbZrX (X = Mo, W) high entropy alloys by combined use of high energy ball milling and spark plasma sintering: Structural characterization, mechanical properties, electrical resistivity, and thermal conductivity. *Journal of Alloys and Compounds*. 2022;893:162030. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162030
6. Zuo T.T., Gao M.C., Ouyang L.Z., Yang X., Cheng Y.Q., Feng R., Chen S.Y., Liaw P. K., Hawk J.A., Zhang Y. Tailoring magnetic behavior of CoFeMnNiX (X = Al, Cr, Ga, and Sn) high entropy alloys by metal doping. *Acta Materialia*. 2017;130:10–18. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.03.013
7. Tsai M.-H., Yeh J.-W. High-entropy alloys: A critical review. *Materials Research Letters*. 2014;2(3):107–123. https://doi.org/10.1080/21663831.2014.912690
8. Ye Y.F., Wang Q., Lu J., Liu C.T., Yang Y. High-entropy alloy: challenges and prospects. *Materials Today*. 2016;19(6):349–362. https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.11.026
9. Miracle D.B., Senkov O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Materialia*. 2017;122: 448–511. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081
10. Velo I.L., Gotor F.J., Alcalá M.D., Real C., Córdoba J.M. Fabrication and characterization of WC-HEA cemented carbide based on the CoCrFeNiMn high entropy alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018;746:1–8. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.02.292
11. Rogal L., Kalita D., Tarasek A., Bobrowski P., Czerwinski F. Effect of SiC nano-particles on microstructure and mechanical properties of the CoCrFeMnNi high entropy alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017;708:344–352. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.02.274
12. Fan Q.C., Li B.S., Zhang Y. The microstructure and properties of $(FeCrNiCo)Al_xCu_y$ high-entropy alloys and their TiC-reinforced composites. *Materials Science and Engineering: A*. 2014;598:244–250. https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.01.044
13. Jiang P.F., Zhang C.H., Zhang S., Zhang J.B., Chen J., Liu Y. Fabrication and wear behavior of TiC reinforced FeCoCrAlCu-based high entropy alloy coatings by laser surface alloying. *Materials Chemistry and Physics*. 2020;255:123571. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123571
14. Cai Y., Zhu L., Cui Y., Shan M., Li H., Xin Y., Han J. Fracture and wear mechanisms of FeMnCrNiCo + x(TiC) composite high-entropy alloy cladding layers. *Applied Surface Science*. 2021;543:148794. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148794
15. Zhu G., Liu Y., Ye J. Fabrication and properties of Ti(C,N)-based cermets with multi-component AlCoCrFeNi high-entropy alloys binder. *Materials Letters*. 2013;113:80–82. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.08.087
16. Wang Z., Xiong J., Guo Z., Yang T., Liu J., Chai B. The microstructure and properties of novel Ti(C,N)-based cermets with multi-component CoCrFeNiCu high-entropy alloy binders. *Materials Science and Engineering: A*. 2019;766:138345. https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138345
17. De la Obra A.G., Sayagués M.J., Chicardi E., Gotor F.J. Development of Ti(C,N)-based cermets with (Co,Fe,Ni)-based high entropy alloys as binder phase. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020;814;152218. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152218
18. Yang S., Xiong J., Guo Z., Wu B., Yang T., You Q., Liu J., Deng C., Fang D., Gou S., Yu Z., Chend S. Effects of CrMnFeCoNi additions on microstructure, mechanical properties and wear resistance of Ti(C,N)-based cermets. *Journal of Materials Research and Technology*. 2022;17: 2480–2494. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.02.021
19. Rogachev A.S., Vadchenko S.G., Kochetov N.A., Kovalev D.Yu., Kovalev I.D., Shchukin A.S., Gryadunov A.N., Baras F., Politano O. Combustion synthesis of TiC-based ceramic-metal composites with high entropy al-

loy binder. *Journal of the European Ceramic Society*. 2020;40(7):2527–2532. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.11.059

20. Shkodich N.F., Kovalev I.D., Kuskov K.V., Kovalev D.Yu., Vergunova Yu.S., Scheck Yu.B., Vadchenko S.G., Politano O., Baras F., Rogachev A.S. Fast mechanical synthesis, structure evolution, and thermal stability of nanostructured CoCrFeNiCu high entropy alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2022;893:161839. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161839

21. Vadchenko S.G., Boyarchenko O.D., Shkodich N.F., Rogachev A.S. Thermal explosion in various Ni–Al systems: Effect of mechanical activation. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2013;22(1):60–64. https://doi.org/10.3103/S1061386213010123

22. Инюхин М.В., Коржавый А.П., Прасицкий Г.В. Параметры и техника получения теплоотводящих материалов для полупроводниковых приборов. *Наукоемкие технологии*. 2014;15(2):10–19.

Inyukhin M.V., Korzhavyi A.P., Prasitskii G.V. Parameters and techniques of receiving of heat-absorbent materials for semiconductor device. *Naukoemkie tekhnologii.* 2014;15(2):10–19. (In Russ.).

23. Shirasawa N., Takigawa Y., Uesugi T., Higashi K. Calculation of alloying effect on formation enthalpy of TiCu intermetallics from first-principles calculations for designing Ti–Cu-system metallic glasses. *Philosophical Magazine Letters*. 2016;96(1):27–34. https://doi.org/10.1080/09500839.2015.1134833

24. Гринчук П.С., Рабинович О.С. Перколяционный фазовый переход при горении гетерогенных смесей. *Физика горения и взрыва*. 2004;40(4):41–53.

Grinchuk P.S., Rabinovich O.S. Percolation phase transition in combustion of heterogeneous mixtures. *Combustion, Explosion and Shock Waves*. 2004;40(4):408–418. https://doi.org/10.1023/B:CESW.0000033563.66432.1c

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

Сведения об авторах

Сергей Георгиевич Вадченко – к.ф.-м.н., вед. науч. сотрудник лаборатории динамики микрогетерогенных процессов, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН (ИСМАН)
ORCID: 0000-0002-2360-2114
E-mail: vadchenko@ism.ac.ru

Юлия Сергеевна Вергунова – аспирант лаборатории динамики микрогетерогенных процессов, ИСМАН
ORCID: 0000-0002-9805-2575
E-mail: yulya-ser94@yandex.ru

Александр Сергеевич Рогачев – д.ф.-м.н., проф., заведующий лабораторией динамики микрогетерогенных процессов, ИСМАН
ORCID: 0000-0003-1554-0803
E-mail: rogachev@ism.ac.ru

Иван Дмитриевич Ковалев – к.ф.-м.н., ст. науч. сотрудник лаборатории рентгеноструктурных исследований, ИСМАН
ORCID: 0000-0003-4710-837X
E-mail: i2212@yandex.ru

Нина Илларионовна Мухина – технолог лаборатории физического материаловедения, ИСМАН
ORCID: 0000-0002-5089-0908
E-mail: muxinanina2012@yandex.ru

Information about the Authors

Sergei G. Vadchenko – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Leading Researcher, Laboratory of dynamics of microheterogeneous processes, Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences (ISMAN)
ORCID: 0000-0002-2360-2114
E-mail: vadchenko@ism.ac.ru

Yulia S. Vergunova – Postgraduate Student, Laboratory of dynamics of microheterogeneous processes of ISMAN
ORCID: 0000-0002-9805-2575
E-mail: yulya-ser94@yandex.ru

Aleksander S. Rogachev – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Head of the Laboratory of dynamics of microheterogeneous processes of ISMAN
ORCID: 0000-0003-1554-0803
E-mail: rogachev@ism.ac.ru

Ivan D. Kovalev – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, Laboratory of *X*-ray investigation of ISMAN
ORCID: 0000-0003-4710-837X
E-mail: i2212@yandex.ru

Nina I. Mukhina – Technologist, Laboratory of materials science of ISMAN
ORCID: 0000-0002-5089-0908
E-mail: muxinanina2012@yandex.ru

Вклад авторов

С. Г. Вадченко – постановка цели и задачи исследования, подготовка текста, формулировка выводов.
Ю. С. Вергунова – подготовка и проведение эксперимента, руководство проведением эксперимента.
А. С. Рогачев – научное руководство, формирование основной концепции, корректировка текста, корректировка выводов.
И. Д. Ковалев – проведение рентгенофазового анализа.
Н. И. Мухина – подготовка образцов и СЭМ.

Contribution of the Authors

S. G. Vadchenko – setting the goal and objectives of the study, preparing the text, formulating conclusions.
Yu. S. Vergunova – preparation and conduct of the experiment, management of the experiment.
A. S. Rogachev – scientific guidance, the formation of the main concept, text correction, correction of conclusions.
I. D. Kovalev – *X*-ray phase analysis.
N. I. Mukhina – sample preparation and SEM.

Статья поступила 19.04.2022 г.
Доработана 23.05.2022 г.
Принята к публикации 25.05.2022 г.

Received 19.04.2022
Revised 23.05.2022
Accepted 25.05.2022