

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ

**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский
технологический университет «МИСИС»**

Разумовский Михаил Игоревич

Диффузия в системах тугоплавких металлов с ОЦК решёткой:

Ti / Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo и Ti / Ta

Специальность 1.3.8. «Физика конденсированного состояния»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

д. ф.-м. н., профессор Бокштейн Борис Самуилович

Москва – 2024

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Традиционный подход к разработке новых сплавов заключается в выборе основного компонента, отвечающего главным требованиям к материалу, и использовании легирующих добавок для приобретения сплавами дополнительных свойств. Типичным примером применения такого подхода являются жаропрочные сплавы (ЖС) на основе Ni, где в качестве основного компонента выбран Ni из-за ряда характеристик этого металла, благоприятствующих эксплуатации в широком температурном интервале. Важнейшим свойством никелевых ЖС является низкая диффузионная проницаемость всех элементов гетерофазной микроструктуры, что обеспечивает высокую структурную стабильность ЖС при эксплуатации.

Развитие аэрокосмической техники требует увеличения мощности двигателя, что возможно только за счёт повышения температуры газа на входе в турбину. Для работы в таких условиях требуются материалы с более высокими температурными параметрами, чем у никелевых ЖС (температура плавления ($T_{пл}$) Ni составляет ~ 1723 К), характерными для тугоплавких металлов и соединений. При выборе химического состава новых сплавов следует исходить из того, что их рабочие температуры обычно не превышают $\sim 0,75 T_{пл}$; например, рабочие температуры никелевых ЖС не превышают 1373 К. Таким образом, для обеспечения работоспособности газотурбинных двигателей при температуре 1773 К необходимы ЖС с $T_{пл} \geq 2000$ К. Поиск перспективных ЖС с более высокой температурой плавления по сравнению с ЖС на основе Ni является актуальной задачей физического материаловедения.

Традиционные ЖС на основе одного из тугоплавких металлов, среди которых наиболее освоенными промышленностью являются сплавы на основе W, Ta, Mo, Nb, имеют высокие значения $T_{пл}$ и удовлетворяют критерию $T_{пл} \geq 2000$ К. Однако, эти сплавы имеют объёмно-центрированную кубическую (ОЦК) решётку и обладают рядом существенных недостатков, характерных для большинства ОЦК структур. К ним относятся склонность к хрупкому разрушению при комнатной температуре и сравнительно невысокая жаропрочность и жаростойкость при высоких температурах. По этим причинам такие сплавы не используются для длительной эксплуатации под воздействием высоких температур, нагрузок и внешней агрессивной среды.

В настоящее время активно исследуется возможность создания металлических ЖС с высокими температурами плавления на основе многих тугоплавких металлов, так называемых высокоэнтропийных сплавов (ВЭС). Такие сплавы содержат более 4 основных элементов с концентрацией каждого от 5 до 35% и, кроме высокой температуры плавления,

характеризуются большой конфигурационной энтропией S_{conf} . Большие значения S_{conf} являются одним из важных факторов, способствующих высокой структурной стабильности матрицы высокотемпературных ЖС. Матрица таких ВЭС представляет собой многокомпонентный твёрдый раствор с высокой концентрацией всех тугоплавких металлов с ОЦК решёткой, и может быть упрочнена выделениями интерметаллидных, карбидных или силицидных фаз.

Высокая стабильность гетерофазной микроструктуры является ключевой характеристикой ЖС. Наиважнейшим фактором, определяющим кинетику огрубления заданной гетерофазной структуры при повышенных температурах, является диффузия. Поэтому изыскание системы легирования перспективных тугоплавких высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) и изучение в них диффузионных характеристик легирующих элементов есть весьма актуальная и важная задача.

Цель и задачи исследования

Целью данной работы является определение коэффициентов диффузии компонентов в тугоплавких диффузионных парах системы $Ti \setminus Ti_xTa_xHf_xTa_xNb_xMo_x$ ($x = \frac{100}{6}$ (эквиатомный сплав)) и $Ti \setminus Ta$.

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

1. Провести анализ параметров сплавов тугоплавких металлов, в том числе из уже известных, (особенности диаграмм равновесия, оценка значений конфигурационной энтропии твёрдых растворов, температуры плавления, плотности, энергии когезии, концентрации валентных электронов, разницы атомных размеров, механических свойств) и выбрать химический состав матрицы перспективных тугоплавких сплавов (по результатам проведённого анализа выбран известный эквиатомный (эквиа.) ВЭС Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo).
2. Разработать процедуру сварки пар тугоплавких металлов с полиморфным превращением со сплавами тугоплавких металлов и танталом путём предварительной термической обработки.
3. Провести диффузионные отжиги образцов в области существования β -фазы в сплаве Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo (эквиа.) при температурах 1473–1673 К, и построить профили диффузионного проникновения компонентов.
4. Исследовать диффузию в диффузионных парах $Ti \setminus Ti_xTa_xHf_xTa_xNb_xMo_x$ ($x = \frac{100}{6}$) и $Ti \setminus Ta$. Рассчитать значения коэффициентов диффузии (D) элементов в диффузионных парах, построить температурную зависимость коэффициентов диффузии, и получить

значения предэкспоненциальных множителей и энергий активации диффузии элементов в сплаве на основе многих тугоплавких металлов Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo (эквиват.)

Научная новизна

1. С применением метода диффузионных пар, построены экспериментальные профили диффузии на основании данных взаимного проникновения элементов, полученных с помощью рентгеноспектрального микроанализа, в системе Ti \ Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo с ОЦК решёткой (β -фаза) после отжига при температурах 1473 К, 1573 К и 1673 К. Для выбора химического состава ВЭС на основе тугоплавких металлов проведён расчёт параметров твёрдого раствора ряда сплавов, результаты которого были дополнены фазовой диаграммой, полученной методом CALPHAD. С помощью фазовой диаграммы установлен температурный интервал существования β -фазы в ВЭС, в котором были проведены диффузионные отжики.
2. Разработана процедура сварки 2 типов диффузионных пар образцов: Ti \ ВЭС и (Ti или Zr) \ Ta. Сварку обеспечивает термическая обработка диффузионных пар по режиму: нагрев в печи с защитной атмосферой до температуры, превышающей на 50 К температуру полиморфного превращения в Ti или Zr, выдержка в течение 1 минуты, охлаждение с печью до комнатной температуры.
3. Исследован процесс диффузии элементов в твёрдом растворе с ОЦК решёткой в диффузионной паре Ti \ Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo после отжига при температурах 1473, 1573 и 1673 К в течение 12, 9 и 6 часов соответственно. Рассчитаны коэффициенты диффузии (D), предэкспоненциальные множители и энергии активации всех 6 элементов системы
4. Обнаружен узкий интервал значений как коэффициентов диффузии (D), так и энергий активации для атомов всех элементов в области титана и сплава. Показано, что разница D этих элементов сплава Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo не превышает одного порядка при постоянной температуре, а при самодиффузии увеличивается до двух – трёх порядков. Таким образом процесс взаимной диффузии выравнивает диффузионные подвижности компонентов.
5. Показано, что атомы группы Ti, Zr, Hf, в процессе самодиффузии при одинаковых сходственных температурах, диффундируют быстрее, чем при диффузии в сплаве, а атомы элементов группы Ta, Nb и Mo – медленнее; последнее не подтверждает концепцию замедленной диффузии в ВЭС. Об этом же свидетельствуют результаты, полученные при исследовании диффузии атомов Ta в парах Ti \ Ta по сравнению с диффузией Ta в парах Ti \ Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo. Оба экспериментальных факта не подтверждают наличие эффекта замедления.

Практическая значимость

1. Установленные режимы сварки тугоплавких систем многокомпонентных концентрированных металлических сплавов и Ta с Ti и Zr, при сравнительно невысоких температурах, могут быть использованы для соединения узлов и деталей летательных аппаратов.
2. Выбранный химический состав эквиатомного сплава Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo предлагается использовать в качестве матрицы нового поколения ЖС.
3. Результаты исследования диффузии позволяют прогнозировать ресурс тугоплавких многокомпонентных сплавов по аналогии с оценками долговечности никелевых ЖС.

Положения, выносимые на защиту

1. Значения коэффициентов диффузии элементов системы легирования сплава $Ti_xTa_xMo_xNb_xHf_xZr_x$ ($x = \frac{100}{6}$) в парах с титаном при температурах отжига 1473, 1573 и 1673 К и значения коэффициентов диффузии элементов в системе Ti \ Ta при температурах отжига 1573 и 1673 К.
2. Сравнение коэффициентов диффузии всех элементов сплава в паре Ti / ВЭС и Ta в паре Ti / Ta с коэффициентами самодиффузии этих же элементов, которое не подтверждает эффекта замедления диффузии элементов в ВЭС.
3. Результаты анализа, который выявил узкий интервал близких по значению парциальных коэффициентов диффузии элементов в сплаве $Ti_xTa_xMo_xNb_xHf_xZr_x$ ($x = \frac{100}{6}$) и в титане при температурах отжига 1473, 1573 и 1673 К.
4. Методика эксперимента, предполагающая низкотемпературную сварку (вблизи температуры полиморфного превращения титана) концентрированных сплавов многих тугоплавких металлов и тантала с титаном и цирконием, а также выбор режимов отжига в температурном интервале существования твёрдого раствора концентрированного сплава многих тугоплавких металлов, который определялся с помощью фазовой диаграммы, полученной методом CALPHAD.
5. Методика расчёта коэффициентов диффузии элементов диффузионных пар с концентрированным сплавом многих тугоплавких металлов в квазибинарном приближении с учётом зависимости коэффициентов диффузии от концентрации.
6. Результаты выбора химического состава матрицы ЖС на основе многих тугоплавких металлов: сплав $Ti_xTa_xMo_xNb_xHf_xZr_x$ ($x = \frac{100}{6}$).

Личный вклад автора в настоящую работу заключается в разработке плана исследований, проведения экспериментов, обработке, анализе и обобщении полученных результатов, оформлении результатов работы в виде научных статей, тезисов докладов научных конференций и в подготовке диссертационной работы к защите.

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены и обсуждены на следующих научных конференциях:

- 7-ая Международная конференция «Фазовые превращения и прочность кристаллов», посвящённая памяти академика Г. В. Курдюмова. (Черноголовка, 24-27 октября 2022 г.);
- 9-ая Международная научно-техническая конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». (Суздаль, 3-7 октября 2022 г.);
- 15-ая Международная научно-техническая конференция «Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка», посвящённая 50-летию основания государственного научного учреждения «Институт порошковой металлургии им. академика О. В. Романа». (Минск, 14-16 сентября 2022 г.).

Результаты диссертационного исследования были получены в рамках выполнения гранта: проект № 20-03-00387 Российского Фонда Фундаментальных Исследований 19-03-00801.

Публикации

Результаты исследования изложены в 4 печатных изданиях, входящих в перечень ВАК, 3 из которых входят в международные наукометрические базы данных, в числе которых: Scopus, Web of Science, EBSCO и др.

Структура и объём диссертации

Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения, 3 приложений, библиографического списка из 114 источников. Работа изложена на 152 страницах машинного текста, содержит 49 рисунков (дополнительно в приложение вынесено 52 рисунка) и 15 таблиц.

Достоверность научных результатов подтверждается использованием современных методик исследования, аттестованных измерительных установок и приборов, а также применением современных методов анализа, таких как метод рентгеноспектрального

микронзондового анализа (МРСА), метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) или Scanning electron microscopy (SEM), метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) или energy dispersive x-ray Spectroscopy (EDS), и современных методов обработки экспериментальных данных. Текст диссертации и автореферат проверен на отсутствие плагиата с помощью программы «Антиплагиат» (<https://antiplagiat.ru>).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность исследований, проводимых в данной диссертационной работе, сформулированы общие цели и направления работы, представлены научная новизна, практическая значимость, положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** представлен аналитический обзор литературы по выбранной тематике исследования. Сделано заключение, что для разработки нового поколения тугоплавких ВЭС в первую очередь необходимо выбрать систему легирования ЖС с высокой температурой плавления $T_{пл} \sim 2000$ К, матрица которых – твёрдый раствор тугоплавких металлов с ОЦК решёткой – будет иметь приемлемую пластичность, высокую структурную стабильность и обладать другими важными для ЖС свойствами. Важнейшей характеристикой ЖС, предназначенных для работы при высоких температурах, является диффузия, которая контролирует процесс диффузионного огрубления микроструктуры. Рассмотрены типичные гетерофазные структуры ЖС: изолированные выделения упрочняющей фазы в матрице и композиционные структуры – и модели их диффузионного огрубления. Анализируются экспериментальные данные изучения диффузии в ВЭС и правомерность концепции замедленной диффузии (sluggish diffusion). Показано, что объектами изучения диффузии в ВЭС являются главным образом сплавы с гранецентрированной кубической (ГЦК) решёткой (сплав Кантора и др.), в то время как сплавы с ОЦК решёткой исследованы мало. В ряде ВЭС с ГЦК решёткой замедленная диффузия некоторых элементов действительно наблюдается, но это явление зависит от химического состава и формальное обобщение этого эффекта на другие ВЭС неправомерно.

В заключение сделан вывод, что актуальной проблемой является выбор системы легирования и химических составов перспективных тугоплавких ВЭС с ОЦК решёткой, а также изучение кинетики диффузионных процессов в этих сплавах. Целью настоящей работы является исследование этой проблемы.

Во **второй главе** анализируются принципы выбора химического состава ЖС на основе многих тугоплавких металлов, в матрице которых будет минимизирована склонность к хрупкому разрушению. Благодаря пластичной матрице, такие сплавы будут иметь хорошую перспективу упрочнения выделениями второй фазы, которое особенно необходимо для

эксплуатации при высоких температурах. Показано, что основой пластичной матрицы тугоплавких ВЭС могут быть твёрдые растворы системы (Ti, Zr, Hf) с полиморфным превращением.

Недостатками твёрдых растворов системы (Ti, Zr, Hf) в качестве матричной фазы тугоплавкого ЖС являются два фактора: наличие полиморфного превращения при охлаждении от предполагаемых рабочих ($\sim 0,75 T_{пл}$) температур, и относительно невысокая температура плавления. Оба указанных недостатка можно минимизировать путём дополнительного легирования сплавов системы (Ti, Zr, Hf) стабилизаторами ОЦК фазы: Mo, Nb и Ta.

Для приближенной оценки характеристических параметров тугоплавких ВЭС в работе были рассчитаны значения критериев Юм-Розери (размерный фактор δ , фактор электроотрицательности χ , концентрация валентных электронов VEC), а также конфигурационная энтропия S_{conf} , температуры плавления $T_{пл}$, плотности ρ , энергии когезии $E_{ког}$, которые приведены в таблице 1. Там же, для сравнения, представлены аналогичные параметры поликристаллического сплава на основе никеля для дисков газотурбинных двигателей – ЭП741НП (ГЦК).

Таблица 1. Параметры твёрдых растворов сплавов системы (Ti, Zr, Hf) - (Ta, Nb).

Номер п/п	Химический состав, атомные % (ат. %)	Критерии Юм-Розери			S_{conf} , R	ρ , г/см ³	$E_{ког}$, эВ/атом	$T_{пл}$, К	Механические свойства	
		δ , %	VEC	χ , %					$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа
1	Ti-Zr-Hf Эквиат.	4	4,0	10,7	1,10	8,10	5,8	2190	-	-
2	(Ti-Zr-Hf) + Nb	5	4,2	13,0	1,35	7,81	6,3	2250	879	969
3	(Ti-Zr-Hf) + (Ta-Nb) Эквиат.	5	4,4	11,8	1,61	10,43	6,6	2510	1295	-
4	(Ti-Zr-Hf) + (Ta-Nb-Mo) Эквиат.	6	4,7	28,6	1,79	10,39	6,7	2580	1512	2165
5	(Ti27,5-Zr25-Hf12,5) + (Ta12,5-Nb12,5-Si10)	9	4,3	17,3	1,71	8,24	6,1	2300	-	-
6	ЭП741НП (ГЦК)	6	8,0	14,1	1,46	7,83	4,4	1730	960	1420

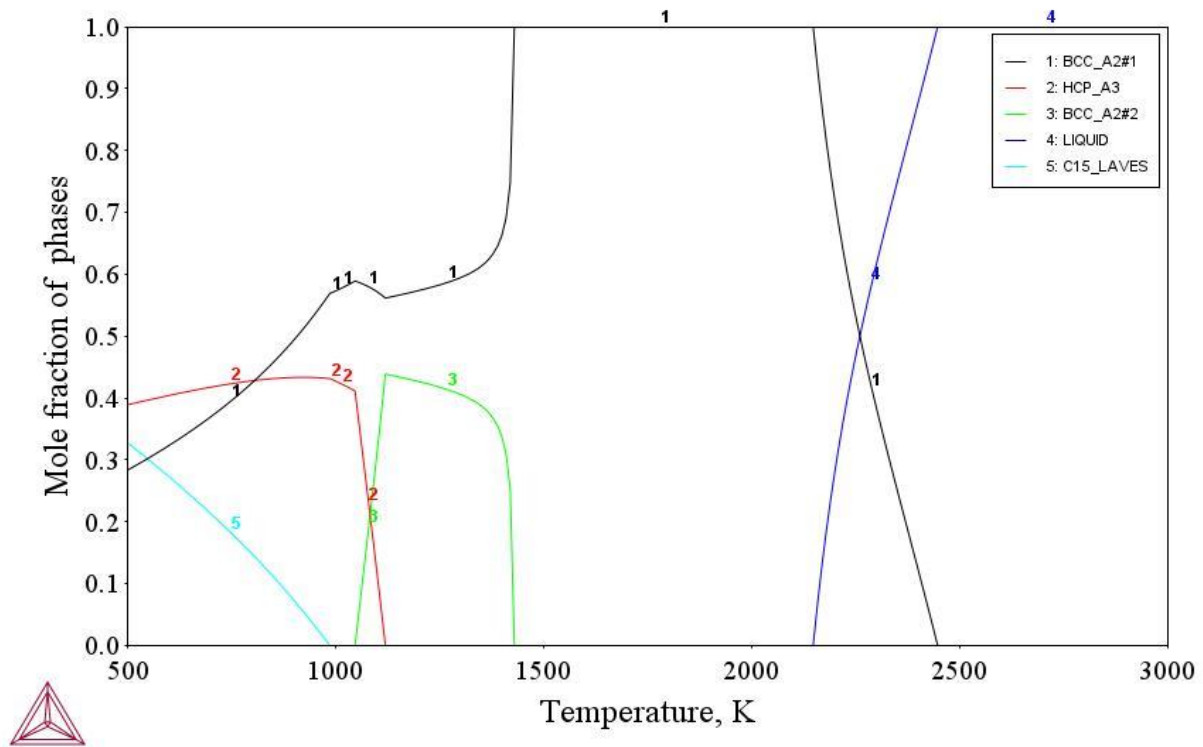


Рис. 1. Температурные области существования фаз для эквиатомного сплава Hf-Ta-Zr-Nb-Ti-Mo (из отчета по проекту № 20-03-00387 РФФИ 19-03-00801).

Важнейшей характеристикой ЖС является температура плавления, которая, по заданному критерию, в новых ВЭС должна составлять $T_{пл} \approx 2000$ К. По данным таблицы 1, все исследуемые сплавы близки к выполнению этого критерия. Учитывая основополагающее значение критерия $T_{пл}$, в настоящей работе и на рисунке 1 представлена фазовая диаграмма сплава системы Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo (4 строка в таблице 1), рассчитанная с использованием пакета программ (Thermo-Calc software v. 2021b и RCCA database) [Заключительный отчет по проекту РФФИ 19-03-00801]. $T_{пл}$ (ВЭС), согласно диаграмме (рис. 1), составляет 2150 К.

Кроме уточнённых значений $T_{пл}$, на диаграмме (рис. 1), можно отметить еще несколько интересных особенностей: 1) существует широкий температурный интервал стабильности высокотемпературной фазы с ОЦК решёткой, которая при охлаждении частично превращается в гексагональную плотноупакованную модификацию. 2) При комнатной температуре в сплаве могут наблюдаться выделения фазы Лавеса, что согласуется с проведённым исследованием микроструктуры образцов сплава Hf-Ta-Zr-Nb-Ti-Mo в диссертационной работе.

На основе полученных результатов выбран химический состав перспективного тугоплавкого ВЭС. В качестве матрицы ЖС предлагается использовать эквиатомный сплав Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo. Этот сплав – хорошо известен и исследован, а также удовлетворяет критериям пластичности, характеристик прочности и обладает высокой температурой плавления (см. табл. 1).

В **третьей главе** представлены результаты экспериментального исследования взаимной диффузии в диффузионных парах системы $Ti \setminus Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo$, а также в парах модельной системы $Ti \setminus Ta$, наиболее подробно изученной в работе D. ANSEL et al. Acta mater. Vol. 46, No. 2, pp. 423-430, 1998; далее [95]. Изложена технология получения эквивалентного сплава $Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo$ методом порошковой металлургии, план диффузионного эксперимента, особенности методов расчёта коэффициентов диффузии (методов Матано - Больцмана и Хэлла). Для предварительного соединения диффузионных пар подготовленные образцы высокочистых металлов и сплавов помещали в зажим Гофмана из нержавеющей стали между танталовыми подложками на зажимных губках, и подвергали термоциклической обработке, заключающейся в нагреве выше температуры полиморфного превращения металлов в защитной среде, выдержке в течении нескольких минут, и охлаждении ниже этой температуры, а в случае 1 термического цикла - охлаждении до комнатной температуры. Эффективность этого способа соединения диффузионных пар проверена не только в системах $Ti \setminus Ta$ и $Ti \setminus Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo$, но и в других системах: $Zr \setminus Ta$ и $Ti \setminus Ti_{37,5}Zr_{25}Hf_{12,5}Nb_{12,5}Ta_{12,5}Mo_{12,5}$ (ат. %).

I. Система $Ti \setminus Ta$. Исследование взаимной диффузии в бинарной системе $Ti \setminus Ta$ имеет фундаментальное значение, т. к. дает возможность сравнивать диффузионную подвижность атомов Ta в системах $Ti \setminus Ta$ и $Ti \setminus Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo$. Также данное исследование использовано для проверки применяемой в настоящей работе методики диффузионных измерений и расчётов. Фотография (SEM) зоны диффузионного проникновения элементов после отжига при 1673 K в профильном сечении пары $Ti \setminus Ta$ показана на рисунке 2, на которой указаны точки измерения концентрации Ta методом МРСА. По измеренным значениям концентрации Ta в диффузионной зоне построен профиль концентрации, который приведён на рисунке 3. Точки 1-8 на экспериментальной кривой (рис.3) использовались для расчёта коэффициентов диффузии.

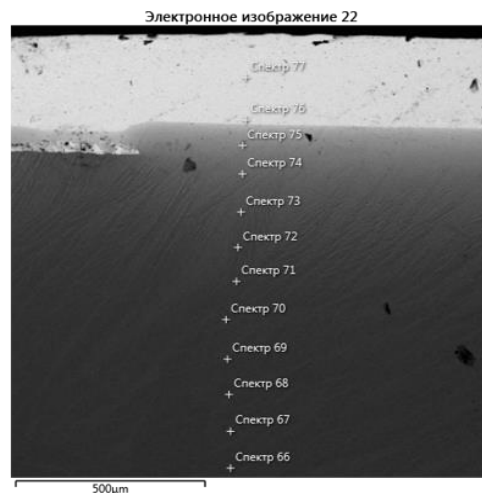


Рис. 2. Зона диффузии диффузионной пары системы $Ti \setminus Ta$ после отжига 1673 K - 6 часов.

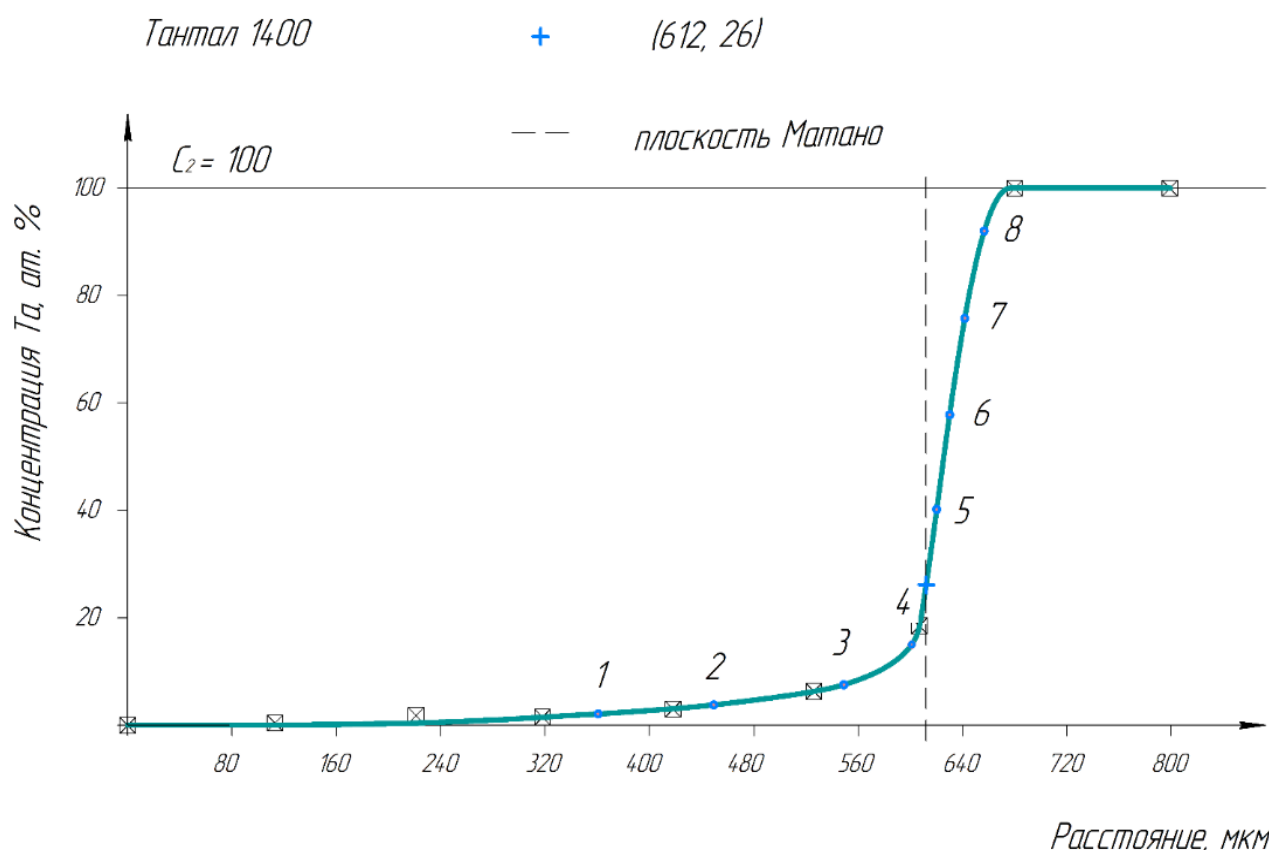


Рис. 3. Профиль концентрации Ta в паре системы Ti \ Ta после отжига при 1673 К в течение 6 часов. (На графике в круглых скобках через запятую указаны координаты точки пересечения экспериментальной кривой и плоскости Матано (пунктирная линия), которая обозначена синим крестом).

Установлено, что значения коэффициентов диффузии, рассчитанные методом Матано-Больцмана по экспериментальным данным рисунка 3, зависят от концентрации и для точек 1-8 лежат в диапазоне $1 \cdot 10^{-12}$ - $1 \cdot 10^{-14}$ м²/с, что согласуется с данными работы [95].

Парциальные коэффициенты диффузии Ta, рассчитанные методом Хэлла по экспериментальным точкам, располагавшимся вблизи предельных значений концентрации и полученным методом МРСА после отжига диффузионных пар при 1573 К и 1673 К, сравнивали с коэффициентами диффузии Ta, рассчитанными этим же методом в работе [95] для системы Ti \ Ta (рисунок 4).

График на рисунке 4 демонстрирует удовлетворительное схождение между литературными данными [95] и диффузионными данными настоящего исследования системы тугоплавких металлов Ti \ Ta, а также подтверждает верность подходов методики расчёта коэффициентов диффузии и разработанной методики эксперимента.

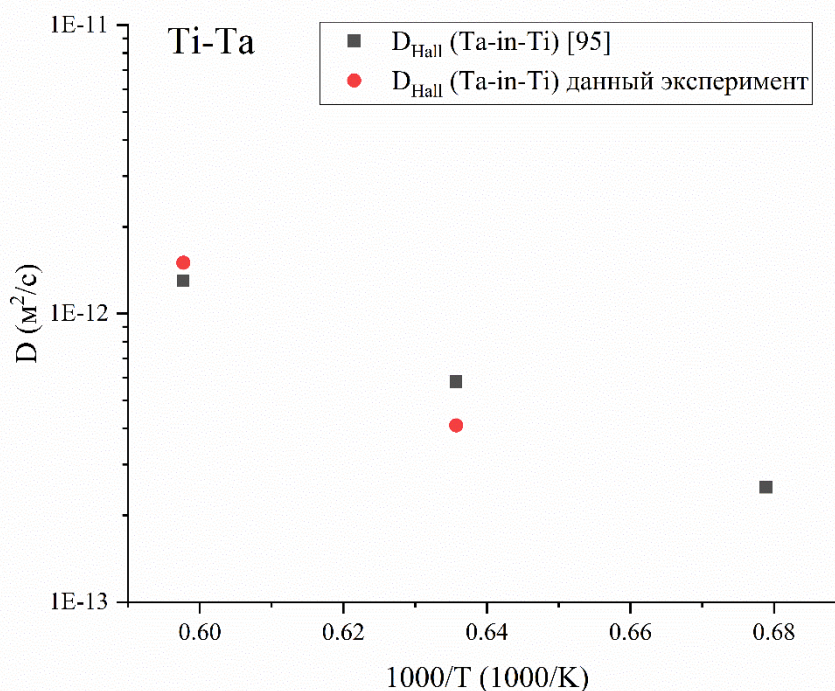


Рис. 4. Температурная зависимость парциальных коэффициентов диффузии D настоящего исследования и коэффициентов диффузии, взятых из работы D. ANSEL et al. [95], для системы Ti \ Ta.

II. Система Ti \ Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo. В работе изложены результаты исследования микроструктуры и распределения легирующих элементов в диффузионных парах в исходном состоянии. Образцы высокочистых Ti, Ta и эквиатомного сплава системы Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo являются мелкозернистыми поликристаллами (размер зёрен l в Ti составляет ~ 10 мкм, в Ta $l \approx 40$ мкм, в сплаве $l \approx 25$ мкм). Карты распределения элементов в сплаве, полученные с помощью SEM-EDS и представленные в диссертации, свидетельствуют о высокой однородности химического состава сплава в исходном состоянии.

На рисунке 5 показано изображение типичной картины зоны сварного соединения и распределения элементов в этой зоне в диффузионной паре Ti \ Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo после 1 цикла термической обработки, на которой видно, что зона взаимного проникновения составляет около 10 микрометров. Такое соединение представляется вполне приемлемым для проведения диффузионных отжигов при более высоких температурах, когда ожидаемая глубина взаимного проникновения элементов в диффузионной зоне будет составлять ~ 100 мкм.

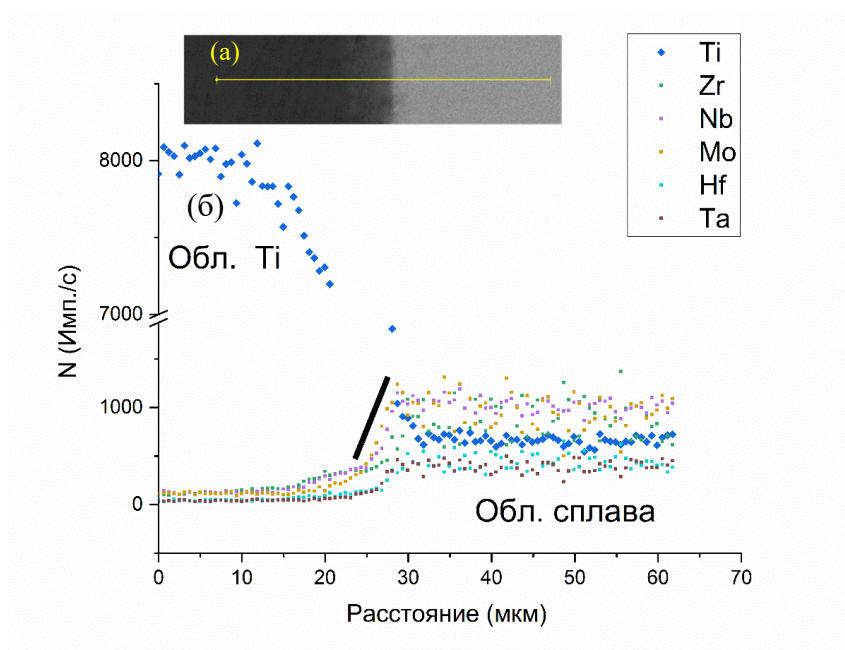


Рис. 5. Зона сварного соединения и кривые взаимного проникновения элементов после термоциклической обработки: а) SEM изображение области шва пары Ti \ Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo. б) Зона взаимного проникновения, составляет около 10 микрометров (выделена чёрной линией).

Действительно, диффузионные отжиги приводят к значительному увеличению глубины проникновения элементов. SEM изображение диффузионной зоны, на котором указаны точки, где проводились измерения концентрации элементов методом МРСА, приведено на рисунке 6. На рисунке 7 представлены карты распределения элементов вблизи сварного шва в паре Ti \ Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo после отжига при 1473 К в течение 12 часов, полученные с помощью SEM-EDS. Результаты измерений концентраций элементов методом МРСА в указанных точках показаны в таблице 2.

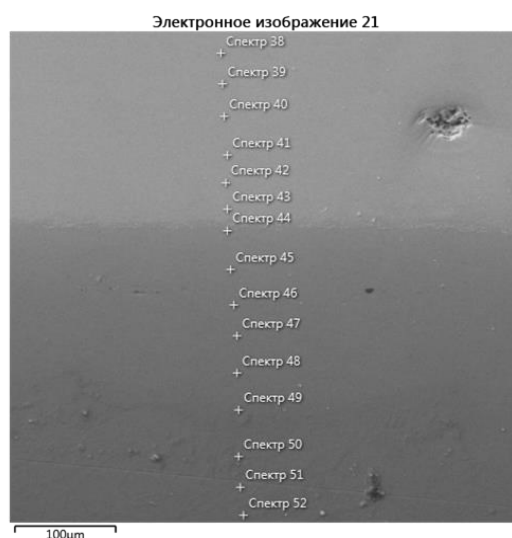


Рис. 6. SEM изображение диффузионной зоны пары Ti \ Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo после отжига при 1473 К в течение 12 часов.

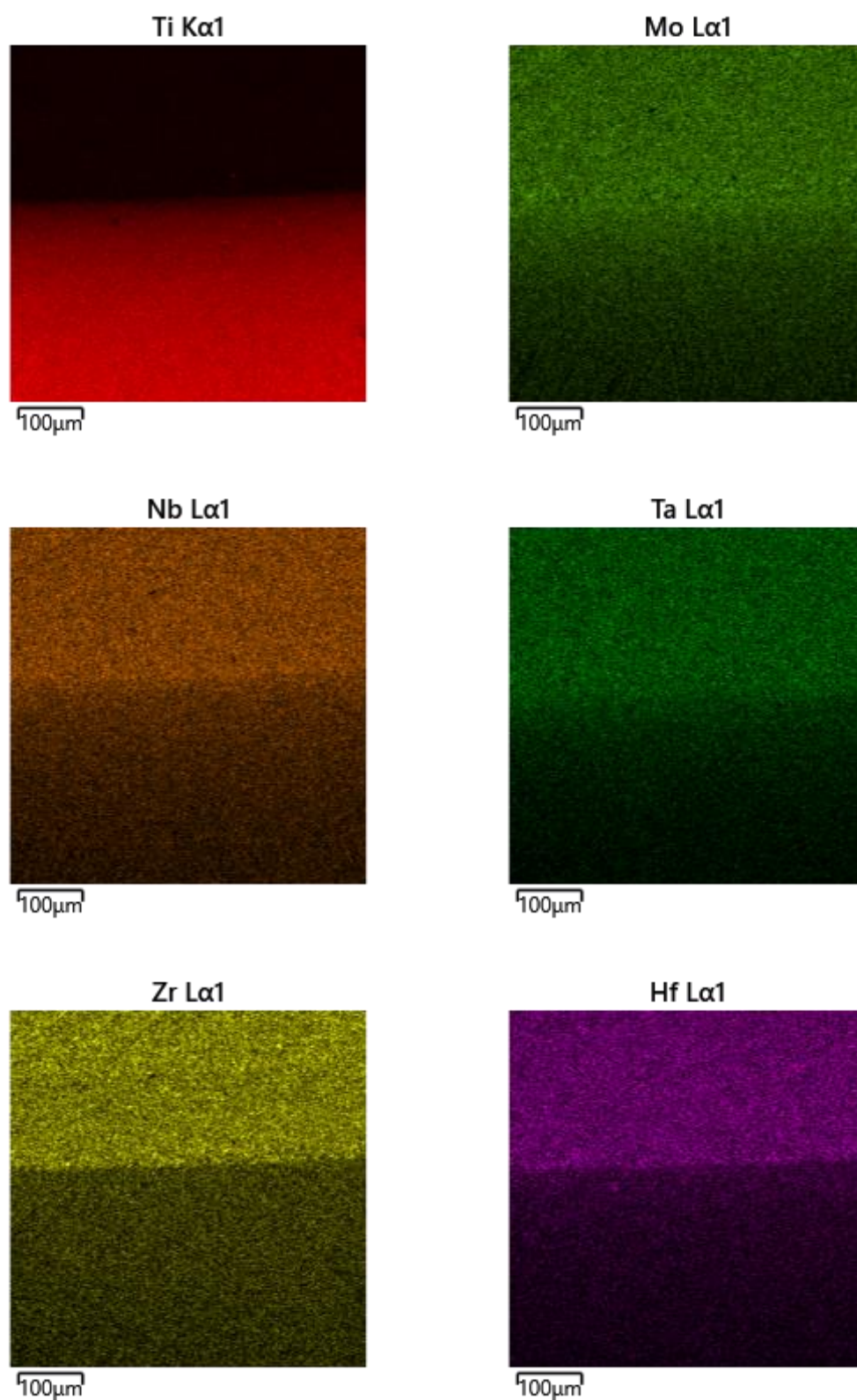


Рис. 7. Микрокартирование диффузионной зоны в паре Ti \ Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo после отжига при 1473 К в течение 12 часов.

Таблица 2. Концентрации элементов, измеренные методом МРСА в точках, соответствующих (рис.6) номерам спектра, полученные после отжига при 1473 К в течение 12 часов.

Спектр	Расстояние	Ti	Zr	Hf	Mo	Ta	Nb
Номер	мкм	ат. %					
38	0	15,6	20,6	18,3	14,7	14,7	14,7
39	35	16,6	17,9	16,6	15,6	16,7	16,6
40	70	17,6	9,3	13,5	19,7	19,6	19,4
41	105	17	13,4	15,5	18,4	18,4	17,3
42	140	17,8	14,3	15,9	17,3	16,7	18
43	175	19,6	11,5	14,1	18,2	18,1	18,5
44	210	60,4	3,6	5,7	9,8	10	8,4
45	245	75,6	2,9	3,9	5,2	5,1	4,6
46	280	80	2,7	2,7	3,5	3,5	3,3
47	315	83,3	2,5	2,4	2,8	2,7	3
48	350	85,5	2,1	2	2,1	2	2,3
49	385	87,5	2,1	1,9	1,6	1,4	1,7
50	420	87,3	2,2	1,5	1,6	1,1	1,7
51	455	89,9	1,8	1,2	1	0,8	1
52	485	91,5	1,5	1,1	0,4	0,4	0,6

Tantalum 1473 K

— — *Matano plane*

+ (271, 5.8)

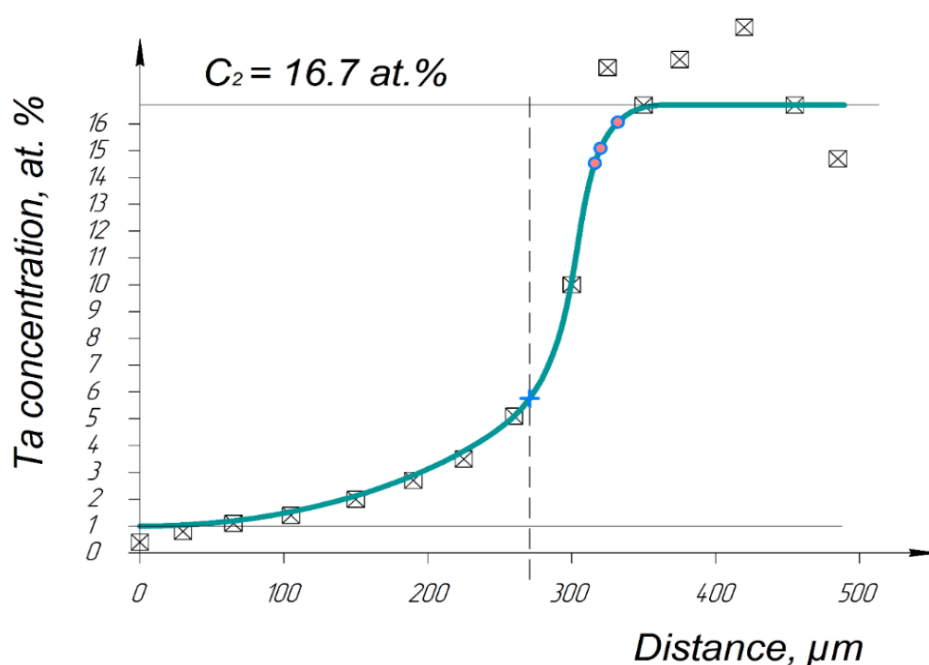


Рис. 8. Концентрационный профиль Ta в паре Ti \ Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo после отжига при 1473 К в течение 12 часов. $c_1 \approx 1$ ат. %, $c_2 \approx 16,7$ ат. % (на графике в круглых скобках через запятую указаны координаты точки пересечения экспериментальной кривой и плоскости Матано (пунктирная линия), которая обозначена синим крестом).

На основании полученных данных построены профили диффузионного проникновения атомов всех элементов сплава системы Ti \ Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo. Типичный профиль концентрации Ta диффузионной пары после отжига при 1473 К в течение 12 часов показан на рисунке 8 (здесь $c_2 = 16,7$ ат.% - верхняя предельная концентрация; $c_1 \approx 1$ ат.% - нижняя предельная концентрация). Аналогичные данные были получены для температур 1573 К и 1673 К, что позволило построить профили диффузионного проникновения всех элементов сплава при указанных выше температурах, которые также представлены в диссертационной работе.

Характерной особенностью профилей концентрации всех элементов является их асимметричный вид, из чего можно сделать вывод о концентрационной зависимости коэффициента диффузии. Такие зависимости чаще всего описывают методом Матано-Больцмана (М-Б). Поэтому для всех полученных концентрационных кривых была определена плоскость Матано. В частности, для Ta (рис. 8), положение плоскости Матано равно 271 мкм от начала координат. Заметим, плоскость Матано в расчётах использовалась в качестве оси ординат (точки начала отсчёта координаты «х» - расстояния), а также в качестве разделительной линии между двумя областями, поскольку наиболее важная область зависимости находится в сплаве (правее плоскости Матано). Хотя, в общем случае, плоскость Матано не совпадает с первоначальной границей раздела, можно считать, что часть концентрационной кривой слева от плоскости Матано соответствует диффузии атомов элементов сплава в титане, а справа, соответственно, диффузии атомов в сплаве.

Для определения зависимости $D(c)$ в работе использован графический метод М-Б. В методе М-Б для расчёта коэффициента диффузии используется выражение:

$$-\frac{1}{2t} \int_{c_1}^c x \, dc = \bar{D} \frac{dc}{dx} \Big|_c \text{ или } \bar{D} = -\frac{1}{2t} \frac{dx}{dc} \Big|_c \int_{c_1}^c x \, dc. \quad (1)$$

Данное уравнение позволяет рассчитывать коэффициент диффузии в плоскости c , если известно положение плоскости начала отсчёта координаты x . Если учесть, что $\frac{\partial c}{\partial x} = 0$ при $c=c_1$ и $c=c_2$, то получаем следующее выражение:

$$-\frac{1}{2t} \int_{c_1}^{c_2} x \, dc = 0, \quad (2)$$

где t - время, c - концентрация, c_1 и c_2 - верхняя и нижняя предельные концентрации, x - координата.

Уравнение (2) определяет положение плоскости (c_m) начала отсчёта, через которую проходят равные потоки вещества в противоположные стороны. Из этого уравнения следует, что:

$$\int_{c_1}^{c_M} xdc = - \int_{c_M}^{c_2} xdc, (3)$$

Геометрический смысл выражения (3) есть равенство площадей, расположенных сверху и снизу концентрационной кривой относительно плоскости Матано, координата которой, как правило, определяется с помощью геометрических построений.

Так как метод Матано является по существу графическим, и ошибка в его применении растёт на концах концентрационной кривой, где проведение касательной (или расчёт производной по координате) даёт очень большую ошибку, то эффективнее использовать плоскость Матано как разделительную зону между двумя областями, а ближе к границе области использовать метод Хэлла, основанный на аналитической аппроксимации экспериментальной концентрационной кривой в той ее части, где метод М-Б приводит к значительным ошибкам.

Для расчёта коэффициента диффузии в сплаве (на «хвосте» профиля концентрации) методом Хэлла экспериментальные концентрационные кривые для всех элементов исследуемой системы $c(x)$ строили в координатах $F(x)$ или $F(\lambda)$ на вероятностной диаграмме. Поскольку для данного эксперимента время t является постоянной величиной, кривая отношения концентраций к λ или x имеет форму $erfc(u)$. В таком случае удобно использовать параметр λ в качестве независимой переменной. Тогда прямая линия на графике такого рода представляется выражением:

$$F = \frac{c}{c_2} = erfc(h \cdot \lambda + k) = erfc(u) (4)$$

где u – аргумент дополнительной функции ошибок, c – концентрация, c_2 – верхняя предельная концентрация, h – коэффициент наклона прямой, k – свободный коэффициент в уравнении прямой; $\lambda = x \cdot t^{-1/2}$, где x – расстояние, t – время.

Функция $erfc(u)$ определяется соотношением:

$$erfc(u) \equiv \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^u \exp(-z^2) dz. (5)$$

Величину u находили согласно выражению:

$$\frac{c-c_1}{c_2-c_1} = \frac{1}{2} [1 + erf(u)], (6)$$

где c – концентрация, c_1 – нижняя предельная концентрация, u – аргумент функции ошибок.

Далее, для экспериментальных точек в координатах $U(\lambda)$ находили прямолинейный участок кривой между плоскостью Матано и горизонтальной линией, проходящей через $c_2 = 16,7$ ат.%, и проводили прямую (7) с применением метода наименьших квадратов (МНК) через точки найденного участка. Началом отсчёта координаты « x » являлась плоскость Матано ($\lambda = 0$).

Для расчёта коэффициента диффузии элемента использовали найденные значения коэффициентов h и k из уравнения прямой:

$$u = h \cdot \lambda + k. (7)$$

h и k из уравнения (7) представляют собой, соответственно, коэффициент наклона прямой и точку пересечения прямой уравнения (7) с осью ординат, которой является плоскость Матано. Коэффициенты диффузии рассчитываются соответственно точкам отрезка проведённой прямой, близким к предельным концентрациям. Так как отсчёт координаты в методах М-Б и Хэлла проводят от плоскости Матано, то слева от неё будут располагаться отрицательные значения координаты « x » или « λ », а справа – положительные. Поэтому, в общем случае, можно записать следующие выражение для расчёта парциального коэффициента диффузии:

$$D = \frac{1}{4h^2} \{1 \pm k \cdot \sqrt{\pi} \cdot \exp(u^2) \cdot [1 \pm \operatorname{erf}(u)]\}. (8)$$

Коэффициент диффузии – положительная физическая величина, поэтому в уравнении (8) для расчёта D в точках с отрицательным значением координаты « x » или « λ », перед вторым членом в фигурных скобках и перед $\operatorname{erf}(u)$, используют знак «плюс». Иначе, если « x » или « λ » положительные, применяют знак «минус».

На рисунке 9 приведена вероятностная диаграмма для концентрационного профиля Ta, полученного после отжига исследуемой диффузионной пары системы Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo при 1473 К. Исходная концентрационная кривая приведена на рисунке 8.

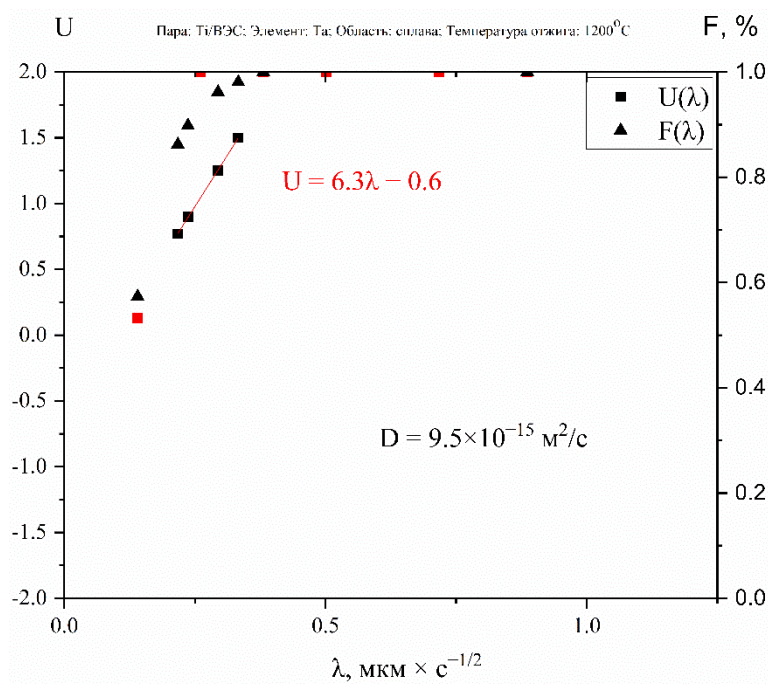


Рис. 9. Профиль концентрации Ta в координатах $U(\lambda)$ после отжига при 1473 К. Отрезок прямой в области сплава показан красной линией. *Примечание.* $F = (c - c_1) / (c_2 - c_1)$.

Значения парциальных коэффициентов диффузии D всех элементов эквиатомного сплава системы Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo, рассчитанные по методу Хэлла для области сплава (относительная погрешность определения коэффициентов диффузии находится в пределах $\pm 30\%$) приведены в таблице 3.

Таблица 3. Парциальные коэффициенты диффузии всех элементов системы легирования ВЭС, рассчитанные по методу Хэлла для области сплава.

Температура отжига/ D	$(\text{м}^2/\text{с})$					
Элемент	Hf	Nb	Ta	Mo	Zr	Ti
Концентрация (ат. %)	13.8	15.4	14.6	15.5	14.5	59.8
1673 К	1.8×10^{-13}	8.7×10^{-14}	1.3×10^{-13}	8.5×10^{-14}	8.2×10^{-14}	1.1×10^{-13}
Концентрация (ат. %)	14.9	15.4	13.8	15.5	15.4	19.2
1573 К	4.4×10^{-14}	2.2×10^{-14}	2.0×10^{-14}	3.4×10^{-14}	4.3×10^{-14}	9.5×10^{-14}
Концентрация (ат. %)	13.6	15.9	14.8	15.2	16.0	17.6
1473 К	1.2×10^{-14}	7.5×10^{-15}	9.5×10^{-15}	6.2×10^{-15}	2.5×10^{-14}	3.3×10^{-14}

Представленные в таблице 3 значения парциальных коэффициентов диффузии легирующих элементов в сплаве получены путём обработки так называемых «хвостов» кривых концентрации, где концентрационная зависимость D практически не проявляется. Однако при удалении от «хвостов» и приближении к плоскости Матано изменение концентрации оказывает сильное влияние на D , которое учитывает метод Матано - Больцмана (М-Б). Результаты обработки экспериментальных профилей Ta, Nb, Mo, Hf и Zr методом М-Б экспериментальных данных, полученных после отжига пар системы Ti \ Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo при 1473 К и 1573 К в течение 12 и 9 часов соответственно, включая профиль Ta (рис. 8), приведены на рисунке 10. На данном рисунке показаны графики зависимости коэффициентов диффузии от концентрации: а) после отжига при 1473 К в течение 12 часов; б) после отжига при 1573 К в течение 9 часов. Графики демонстрируют зависимость коэффициента диффузии от концентрации.

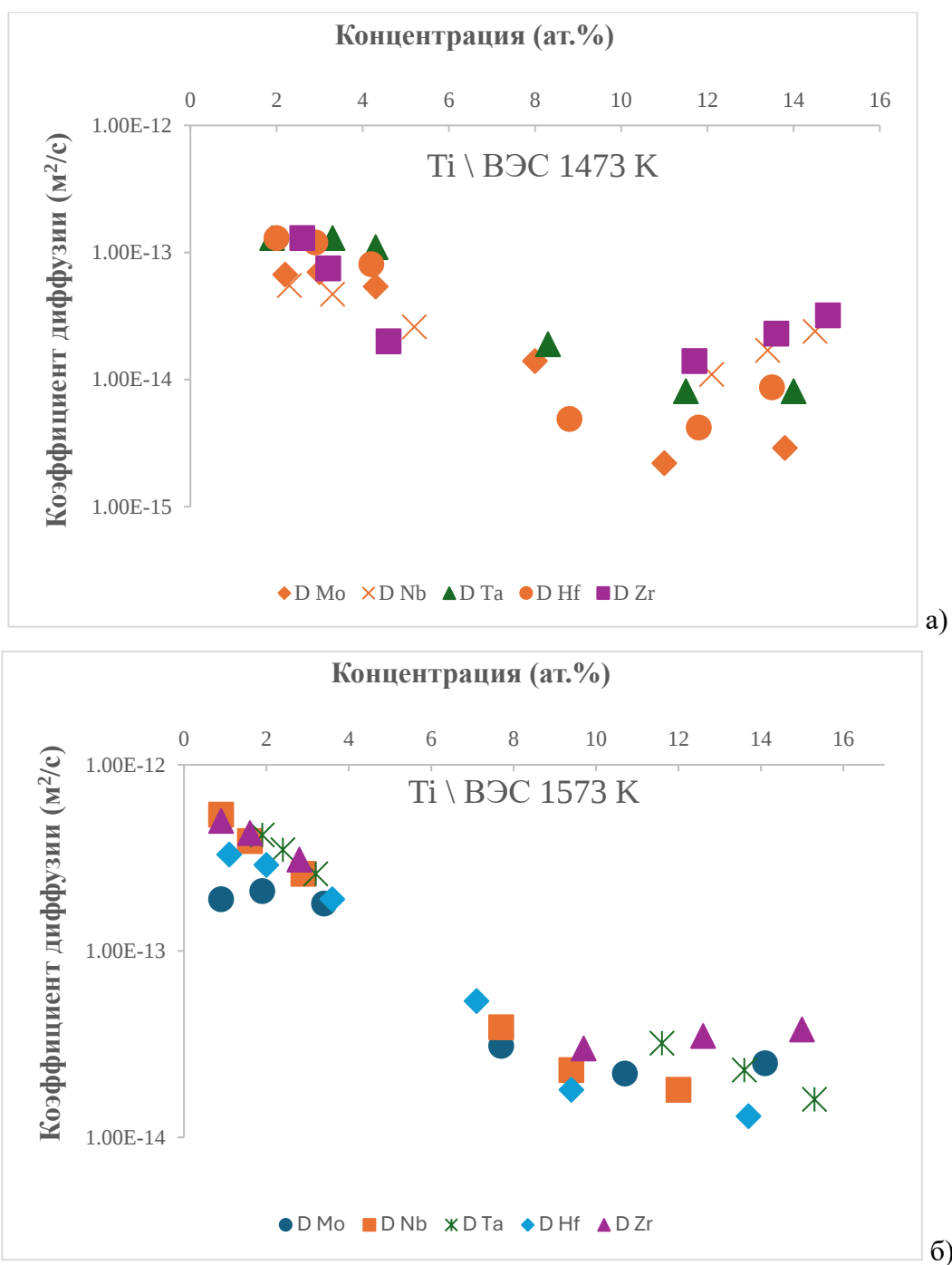


Рис. 10. Зависимость коэффициентов диффузии от концентрации в паре Ti \ Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo после отжига при 1473 и 1573 К в течение 12 и 9 часов соответственно: а) после отжига при 1473 К; б) после отжига при 1573 К.

Для расчёта значений энергий активации диффузии легирующих элементов в сплаве целесообразно использовать значения D , приведённые в таблице 3 и определённые по методу Хэлла в области сплава, где концентрационная зависимость D проявляется слабо. Температурная зависимость D атомов всех элементов диффузионной пары системы Ti \ Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo по результатам расчёта методом Хэлла продемонстрирована на рисунке 11. Полученные значения энергий активации диффузии элементов ВЭС и соответствующих предэкспоненциальных множителей представлены в таблице 4.

Таблица 4. Энергии активации и предэкспоненциальные множители элементов ВЭС в области сплава

Диф. хар. / Элемент	Hf	Nb	Ta	Mo	Zr	Ti
Q (кДж/моль)	277	250	265	270	121	125
D_0 (м ² /с)	$7,6 \times 10^{-5}$	$5,1 \times 10^{-6}$	$2,0 \times 10^{-5}$	$2,5 \times 10^{-5}$	$5,0 \times 10^{-10}$	$1,0 \times 10^{-9}$

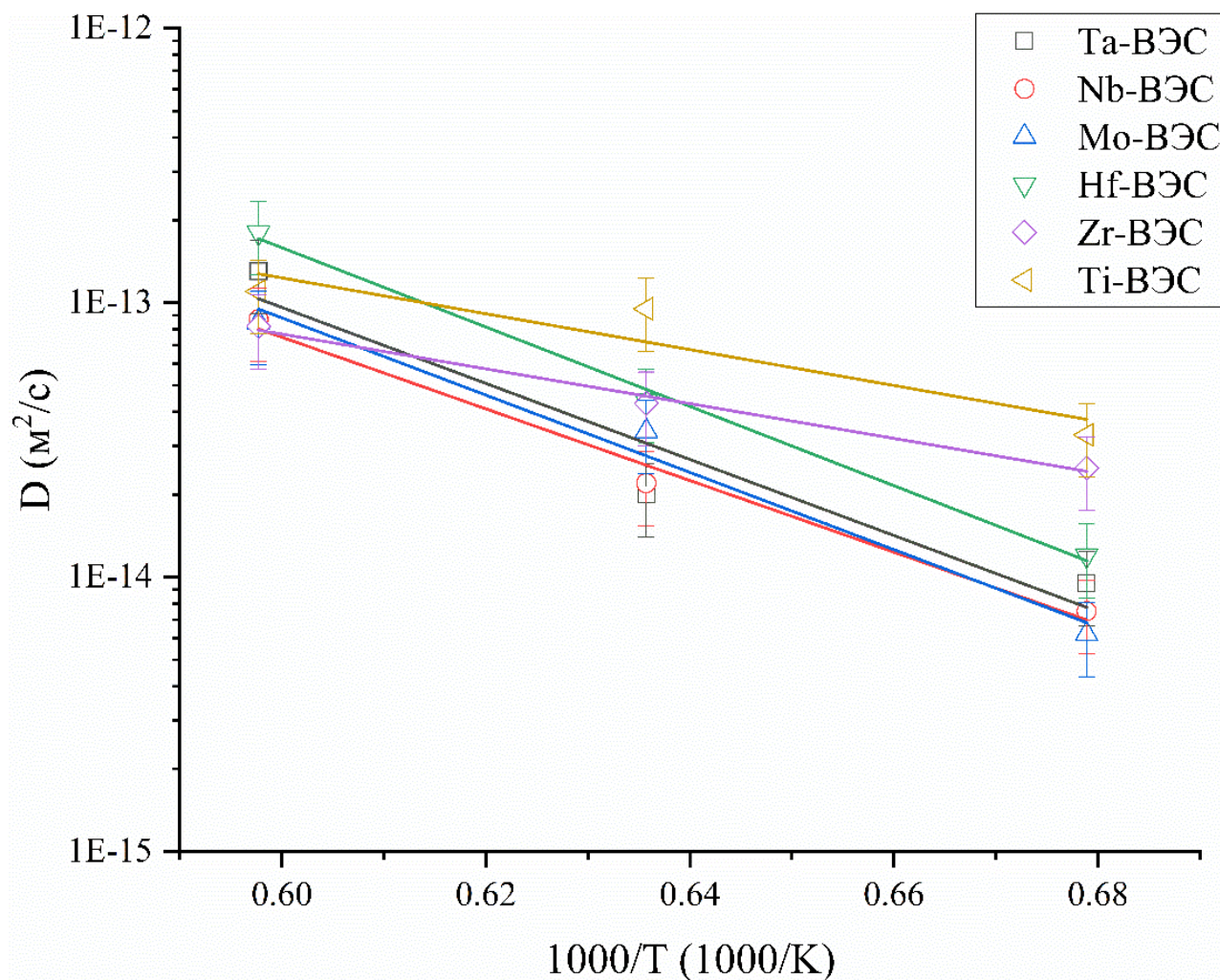


Рис. 11. Температурная зависимость коэффициентов диффузии элементов диффузионных пар системы Ti \ Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo в области сплава.

Заметим, что хотя температуры плавления всех 6 элементов в сплаве, за исключением титана и циркония, отличаются в 1,5 раза, от 3290 К для тантала до 2506 К для гафния, их коэффициенты диффузии и энергии активации близки друг к другу. Так, энергии активации отличаются всего на 10%, от 250 кДж/моль для Nb до 277 кДж/моль для Hf. Исключение составляют параметры диффузии атомов Ti и Zr в ВЭС, отличающиеся от остальных более чем в два раза (125 кДж/моль у Ti и 121 кДж/моль у Zr). Аналогичный эффект наблюдали в недавно опубликованной работе [Zhang et al. Zr diffusion in BCC refractory HEA. Acta Mat. 4, 2022, pp. 1-9], в которой исследовали диффузию Zr в ВЭС радиоизотопным методом и

получили энергии активации диффузии Zr от 134 до 172 кДж/моль в зависимости от состава ВЭС.

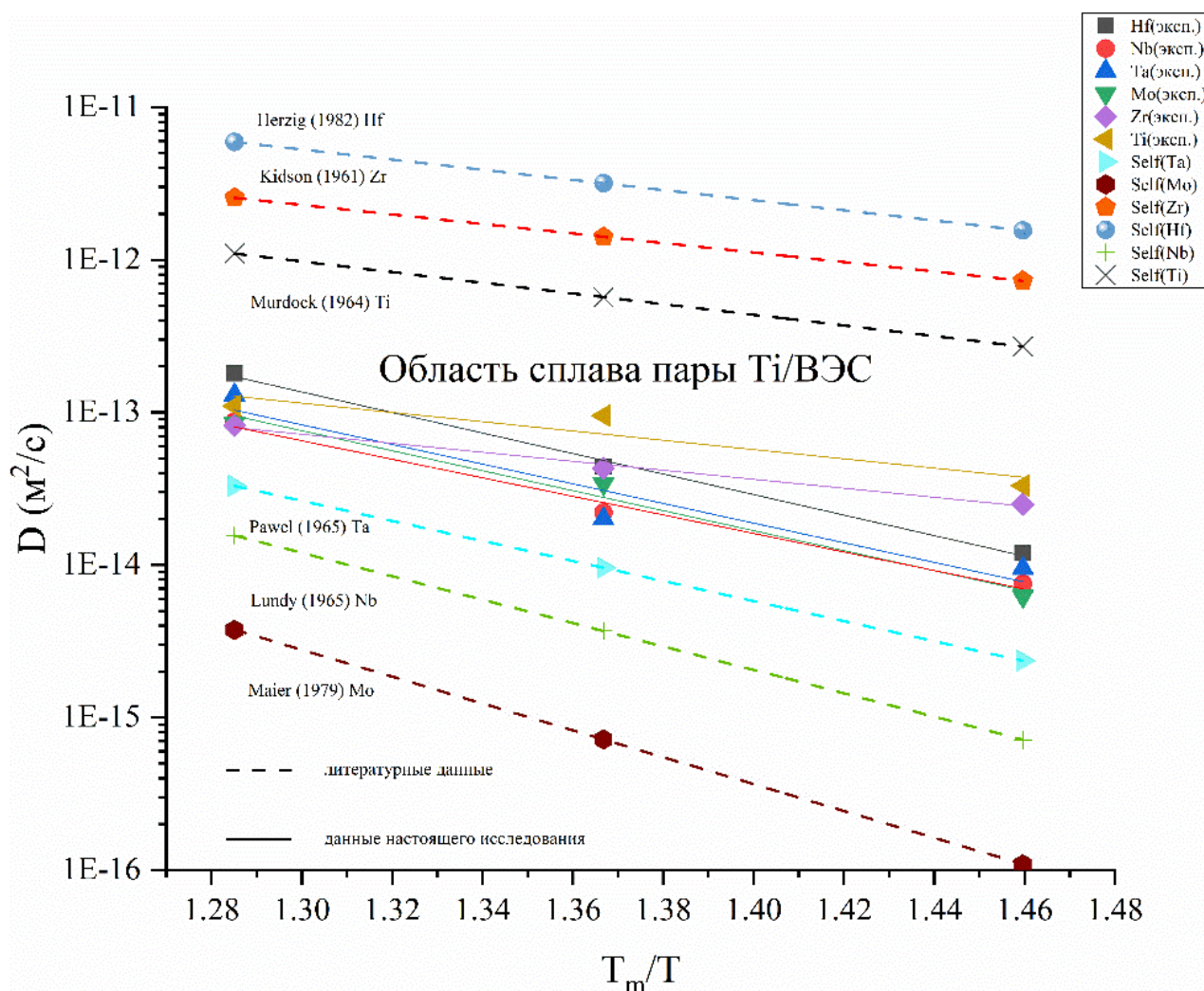


Рис. 12. Температурная зависимость коэффициентов диффузии компонентов в координатах, приведённых к температуре плавления ВЭС (сплошные линии) диффузионных пар системы Ti \ Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo для области сплава, и коэффициентов диффузии, рассчитанных по литературным данным самодиффузии и приведённых к температурам плавления отдельно каждого элемента (пунктирные линии).

Поскольку параметры диффузии в высокоэнтропийных сплавах на основе тугоплавких металлов практически отсутствуют, можно попытаться сравнить полученные данные с параметрами самодиффузии элементов исследованного сплава (рис. 12). Для сравнения диффузионных характеристик сплава и литературных данных по самодиффузии элементов системы легирования Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo использовался известный подход сравнения в координатах, приведённых к температурам плавления $T_{\text{пл}}$ (T_m): $T_{\text{пл}}$ (Ti) = 1948 K; $T_{\text{пл}}$ (Ta) = 3289 K; $T_{\text{пл}}$ (Zr) = 2128 K; $T_{\text{пл}}$ (Mo) = 2893 K; $T_{\text{пл}}$ (Nb) = 2740 K; $T_{\text{пл}}$ (Hf) = 2506 K.

Из приведённых данных видно, что компоненты сплава разделяются на две группы. Первая - это более быстрые элементы: Hf, Zr, Ti (в области сплава), вторая - Ta, Nb и Mo. Возможны 3 причины такого разделения. Первая связана с температурой плавления, которая ниже у элементов первой группы (2506, 2128 и 1943 К), а у второй значительно выше (3289, 2740, 2893 К). Вторая связана с влиянием полиморфного превращения ОЦК-ГПУ, которое испытывают элементы первой группы (при температурах 2033, 1135 и 1155 К). Третья причина связана с особенностями диффузии элементов первой группы, которые могут диффундировать по межузельному механизму.

Сравнение коэффициентов диффузии элементов сплава и самодиффузии позволяет сделать несколько выводов:

- 1) При одинаковых сходственных температурах коэффициенты самодиффузии элементов группы Hf, Zr и Ti намного (от 2 до 4 порядков) больше, чем в группе Ta, Nb и Mo.
- 2) Разница D элементов сплава не превышает одного порядка при постоянной температуре, а при самодиффузии увеличивается до двух – трёх порядков (при одинаковых сходственных температурах).
- 3) Энергии активации самодиффузии больше (кроме гафния, циркония и титана), чем энергии активации диффузии элементов в сплаве, что никак не говорит в пользу эффекта замедления диффузии ВЭС.

Последний вывод свидетельствует против предсказываемого в сплавах этой группы эффекта замедления диффузии. Об этом же свидетельствуют результаты, полученные при исследовании диффузии Ta в системе Ti \ Ta. Из сравнения данных о диффузии атомов Ta в области сплава системы Ti \ Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo и в области тантала системы Ti \ Ta следует, что диффузионная подвижность атомов Ta в сплаве больше, чем в чистом тантале (рис. 13), что также свидетельствует против эффекта замедления диффузии в ВЭС.

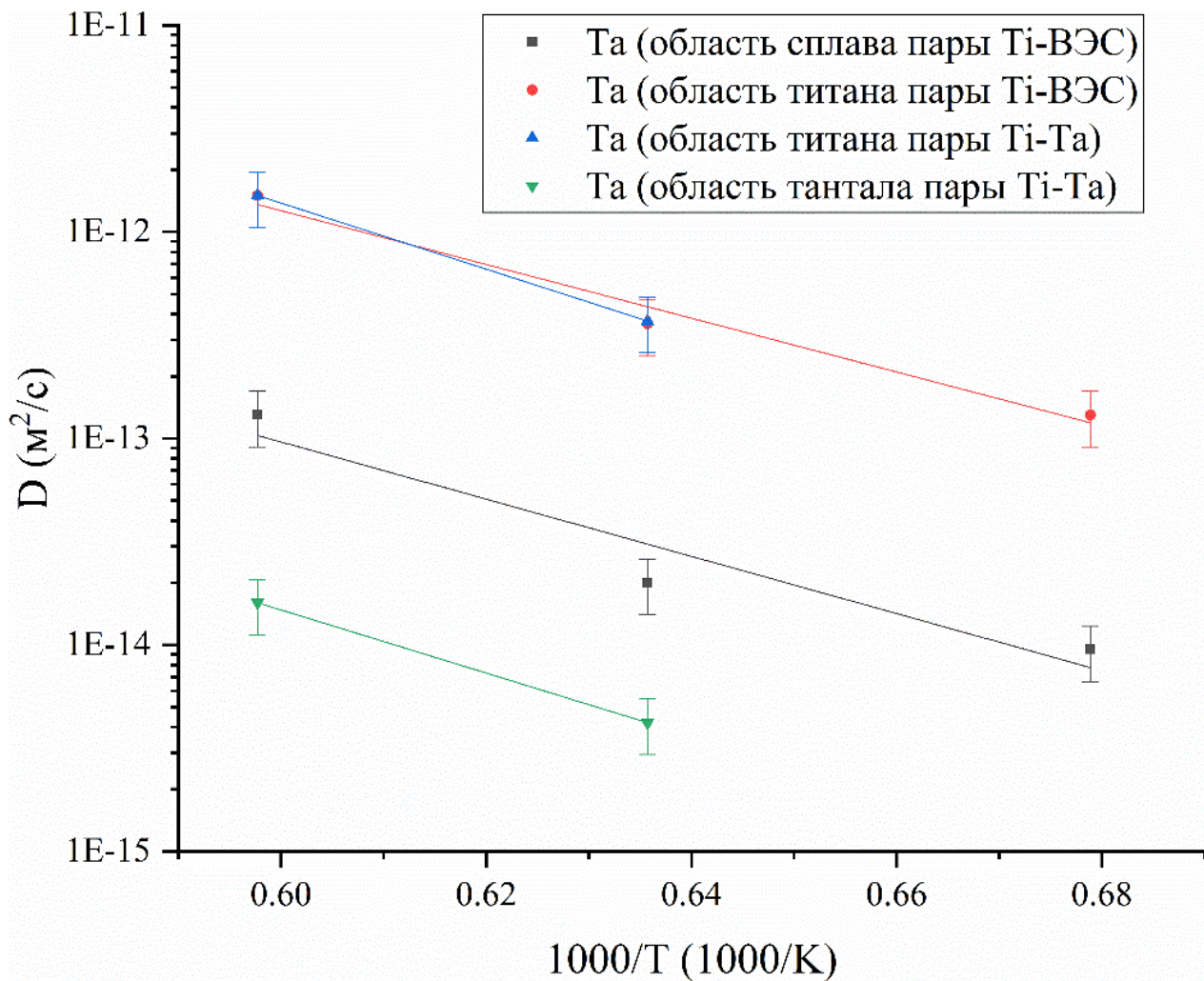


Рис. 13. Зависимость коэффициентов диффузии атомов Ta от обратной температуры в диффузионных парах систем Ti \ Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo (Ti \ ВЭС) и Ti \ Ta: 1) для области сплава (в паре Ti \ ВЭС); 2) для области Ta (в паре Ti \ Ta); 3) для области Ti (в обеих парах).

Значение полученных результатов является важным для разработки нового поколения ЖС, т. к. стабильность гетерофазной структуры ЖС контролируется диффузией, поэтому полученные диффузионные характеристики можно использовать для прогнозирования долговечности деталей из исследованного сплава.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. С применением метода диффузионных пар, построены экспериментальные профили диффузии элементов системы легирования сплава на основании данных взаимного проникновения, полученных с помощью МРСА в системе $Ti \setminus Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo$ с ОЦК решёткой (β -фаза) после отжига при температурах 1473 К, 1573 К и 1673 К. Для выбора химического состава высокоэнтропийного сплава (ВЭС) на основе тугоплавких металлов проведён расчёт параметров твёрдого раствора ряда сплавов, результаты которого были дополнены фазовой диаграммой, полученной методом CALPHAD. С помощью фазовой диаграммы установлен температурный интервал существования β -фазы в ВЭС, в котором были проведены диффузионные отжиги.
2. С применением метода диффузионных пар, получены экспериментальные профили диффузионного проникновения атомов Ta с помощью МРСА в системе $Ti \setminus Ta$ с ОЦК решёткой (β -фаза) при температурах 1573 К и 1673 К.
3. Разработана процедура сварки диффузионных пар образцов, состоящих из тугоплавких ВЭС и тугоплавких металлов с полиморфным превращением (Ti, Zr). Сварку обеспечивает термическая обработка диффузионных пар по режиму: нагрев в печи с защитной атмосферой выше температуры полиморфного превращения (на 50 К), выдержка в течение 1 минуты, охлаждение с печью до комнатной температуры.
4. Проведена обработка профилей концентрации и рассчитаны значения коэффициентов диффузии D элементов исследованных систем методами Матано-Больцмана и Хэлла. В частности, это позволило получить температурную зависимость D в системе $Ti \setminus Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo$ в области сплава и рассчитать значения предэкспоненциальных множителей и энергий активации диффузии всех элементов для областей титана и сплава.
5. Обнаружена сильная зависимость концентрации элементов ВЭС от глубины проникновения (от координаты), но слабая – $D(c)$, например, при 1673 К D уменьшается на порядок при изменении концентрации от 0 до 6-10 ат. %, а далее до 16 ат. % слабо растёт в 1,5 раза.
6. Зависимость коэффициентов самодиффузии всех 6 элементов от T в сходственных координатах ($T_{пл} / T$, где $T_{пл}$ - температура плавления каждого элемента, а T - температура отжига) показывает, что элементы делятся на 2 группы: А (титан, цирконий, гафний) и Б (тантал, ниобий, молибден). D элементов группы А отличаются от группы Б на 3 порядка, но в составе сплава – менее, чем на порядок. Таким образом взаимная диффузия выравнивает диффузионные подвижности элементов.
7. Показано, что атомы элементов группы А, в процессе самодиффузии при одинаковых сходственных температурах, диффундируют быстрее, чем при диффузии в сплаве, а атомы элементов группы Б – медленнее; последнее не подтверждает концепцию замедленной

диффузии в ВЭС. Об этом же свидетельствуют результаты, полученные при исследовании диффузии атомов Ta в парах системы $Ti \setminus Ta$ по сравнению с диффузией Ta в парах системы $Ti \setminus Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo$. Оба экспериментальных факта не подтверждают наличие эффекта замедления.

Благодарность. Благодарю моих коллег в АО «Композит» за помощь в изготовлении образцов эквивалентного сплава системы $Ti-Zr-Hf-Ta-Nb-Mo$ методом горячего изостатического прессования из порошка сплава, а также В. К. Портного за получение порошка сплава методом механохимического синтеза на оборудовании Химического факультета Московского Государственного Университета им. М. В. Ломоносова. Благодарю сотрудников кафедры «Физическая химия» НИТУ МИСиС за всестороннюю помощь в проведении диффузионного эксперимента. Хочу выразить особую благодарность А. О. Родину за обсуждение трудных вопросов взаимной диффузии в сплавах. Выражаю благодарность А. В. Хван за предоставленную возможность использовать рассчитанную ею фазовую диаграмму сплава (рисунок 1).

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных изданиях (журналах), в том числе индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus:

1. **Razumovsky M. I.**, Bokstein B.S., Rodin, A.O., Khvan, A.V. Interdiffusion in Refractory Metal System with a BCC Lattice: Ti\TiZrHfNbTaMo // Entropy. **2023**, vol. 25, p. 490. <https://doi.org/10.3390/e25030490>
2. Razumovskii I., Bokstein B., **Razumovsky M.** Approaches to the Development of Advanced Alloys Based on Refractory Metals // Encyclopedia. **2023**, vol. 3, pp. 311–326. <https://doi.org/10.3390/encyclopedia3010019>
3. **Разумовский М. И.**, Родин А. О., Бокштейн Б.С. Взаимная диффузия в системах на основе тугоплавких металлов с ОЦК-решеткой: титан–тантал и титан – многокомпонентный (высокоэнтروпийный) сплав // Известия вузов. Цветная металлургия. 2023, № 1, С. 75-83.
4. Разумовский И. М., Береснев А. Г., Логачева А. И., Гусаков М. С., **Разумовский М. И.** Физико-химические факторы жаропрочности сплавов на основе многих тугоплавких металлов: введение в проблему // Конструкции из композиционных материалов. 2022, № 3, С. 25–35.

РАБОТЫ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ, ОПУБЛИКОВАННЫЕ В МАТЕРИАЛАХ КОНФЕРЕНЦИЙ

1. **Разумовский М. И.**, Бокштейн Б.С. Взаимная диффузия в системе тугоплавких металлов с ОЦК решеткой: Ti / эквиатомный высокоэнтропийный сплав (Hf-Nb-Ta-Ti-Zr-Mo) // Материалы 7-ой Международной конференции «Фазовые превращения и прочность кристаллов». – Черноголовка, 24-27 октября 2022 г. / Сборник тезисов – Отв. ред. Б.Б. Страумал - Черноголовка, 2022, 176 с.
2. **Разумовский М. И.**, Хван, А. В., Бокштейн Б. С. Кинетические и термодинамические свойства сплава на основе тугоплавких металлов (высокоэнтропийный сплав) // Материалы 9-ой Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». – Суздаль, 3 - 7 октября 2022 г. / Сборник материалов. – М: ООО «Буки-Веди», 2022, 249 с.
3. **Разумовский М. И.**, Бокштейн Б. С., Родин А. О., Логачева А. И. Сварка титана и тантала с порошковыми сплавами на основе тугоплавких металлов: диффузионный аспект // Материалы конференции «Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка». – Минск, 14-16 сентября 2022 г. / Гл. ред. А.Ф. Ильющенко. – Минск: нац. акад. наук Беларуси, 2022, 730 с.