

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ «МИСИС»**

Березин Максим Александрович

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

Специальность 2.6.5 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

**Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата технических наук**

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

Москва – 2026

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) - перспективный класс материалов, отличающийся от традиционных сплавов, которые базируются на одном или двух основных элементах. Ключевая особенность ВЭС заключается в использовании нескольких компонентов (пяти и более), ни один из которых не является основным. Многие ВЭС обладают высокими механическими свойствами (прочность, пластичность, термостабильность, коррозионная стойкость), часто превосходя традиционные сплавы, что делает их востребованными для ответственных инженерных применений. Широкое композиционное разнообразие ВЭС открывает возможности для направленного дизайна составов под конкретные технологические и эксплуатационные требования.

Структура ВЭС представляет собой неупорядоченный твёрдый раствор замещения, образующийся благодаря случайному распределению разных атомов в узлах решётки. Различие атомных радиусов вызывает искажение решётки, а неупорядоченность повышает конфигурационную энтропию, стабилизируя раствор. Этот принцип лёг в основу концепции ВЭС. Однако для устойчивости многокомпонентного твердого раствора необходима не только высокая энтропия, но и близкая к нулю или слабоотрицательная энтальпия смешения. В противном случае возможно образование интерметаллидов, которые в больших количествах ухудшают характеристики сплава, а в малых могут способствовать дисперсионному упрочнению. Этот механизм, наряду с другими (измельчение зерна, твёрдорастворное упрочнение), формирует комплексное упрочнение и повышает свойства ВЭС. Ключевую роль в управлении упрочнением играют химический состав и методы синтеза ВЭС.

Технологии порошковой металлургии, такие как механическое легирование с последующим горячим прессованием, имеют преимущества перед литьем. Они позволяют получать материалы с ультрамелкозернистой и наноразмерной структурой, высокой степенью гомогенизации, а также изготавливать изделия сложной формы с минимальными потерями материала. Это открывает возможность создания новых связей для алмазного режущего инструмента (АРИ), превосходящих традиционные аналоги на основе Co и Fe. Связка для АРИ должна обладать оптимальной износостойкостью, высокой адгезией к алмазу, устойчивостью к ударным и циклическим нагрузкам, а также пластичностью, предотвращающей хрупкое разрушение. Перспективными для создания таких связей являются ВЭС на основе системы Co-Cr-Fe-Ni-Ti. Управление их свойствами может достигаться за счёт легирования титаном, модификации дисперсными частицами и оптимизации режимов механико-термической обработки, что позволяет целенаправленно влиять на механизмы упрочнения.

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

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

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

– Проект Российского научного фонда № 22-79-10144-П «Разработка высокоэнтропийных связей для нового поколения алмазного режущего инструмента с повышенными эксплуатационными характеристиками за счет комплексного модифицирования

и реализации механизмов дисперсного и дисперсионного упрочнения» (тема № 8340306), 2026-2027;

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

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

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

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

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

в) исследовать влияние содержания Ti и способа его введения (в виде металлического порошка либо порошка гидрида титана TiH₂) на фазовый состав, микроструктуру и механические свойства сплавов (CoCrFeNi)_{100-x}Ti_x, изготовленных по выбранным режимам механического легирования и горячего прессования;

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

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

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

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

3. разработать дисперсно-упрочненные сплавы системы Co-Cr-Fe-Ni из элементных порошков металлов с добавлением наночастиц WC или ZrO₂ путем механического легирования и горячего прессования. В рамках поставленной задачи:

а) исследовать влияние содержания дисперсных наночастиц WC и ZrO₂ на микроструктуру, фазовый состав и механические свойства компактированных сплавов системы Co-Cr-Fe-Ni;

б) провести сравнение свойств сплавов системы Co-Cr-Fe-Ni, дисперсно-упрочненных наночастицами WC и ZrO₂, и сплавов системы Co-Cr-Fe-Ni-Ti, дисперсионно-упрочненных вторичными фазами; выбрать композиции для изготовления алмазного режущего инструмента;

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

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

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

Научная новизна

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

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

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

Практическая значимость

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

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

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

Достоверность полученных результатов

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

Апробация работы

Основные результаты и положения диссертации докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: XI-й Евразийская научно-практическая конференция «Прочность неоднородных структур» – ПРОСТ-2023 (Россия, Москва, 18–20 апреля 2023 г.); VIII Всероссийская конференция по наноматериалам (Россия, Москва, 21–24 ноября 2023 г.); 66-я Всероссийская научная конференция МФТИ (Россия, Долгопрудный, 1–6 апреля 2024 г.); Международная конференция «Физическая мезомеханика. Материалы с многоуровневой иерархически организованной структурой и интеллектуальные производственные технологии» (Россия, Томск, 09–12 сентября 2024 г.); Курчатовский форум «Исследования с применением

синхротронного излучения, нейтронов и электронов» – Курчатов ФСНЭ-2024 (Россия, Москва, 21–23 октября 2024 г.); 16-я Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (Россия, Москва, 30 октября – 1 ноября 2024 г.); 67-я Всероссийская научная конференция МФТИ (Россия, Долгопрудный, 31 марта – 5 апреля 2025 г.); V Байкальский материаловедческий форум (Россия, Улан-Удэ, 4–10 июля 2025 г.); VII Международная школа-конференция «Перспективные многокомпонентные (высокоэнтропийные) материалы», посвященная 100-летию со дня рождения профессора Юрия Александровича Скакова (Россия, Москва, 6–10 октября 2025 г.).

Основные положения, выносимые на защиту

1. Закономерности влияния концентрации титана (4 – 20 ат.%), способа его введения (металлический порошок Ti или гидрид TiH₂) и режима механического легирования на фазовый состав, микроструктуру и механические свойства сплавов системы Co-Cr-Fe-Ni-Ti, синтезированных методом механического легирования с последующим горячим прессованием.
2. Закономерности влияния типа модифицирующих добавок (карбид вольфрама или диоксид циркония) и их содержания (0,5, 1, 2 об.%) на фазовый состав, микроструктуру и механические свойства композиционных материалов на основе системы Co-Cr-Fe-Ni, синтезированных методом механического легирования с последующим горячим прессованием.
3. Установленные последовательность и температурные диапазоны процессов, происходящих на границе раздела «связка Co-Cr-Fe-Ni-Ti–алмаз» в металл-алмазных композитах при нагреве до 900 °С в колонне ПЭМ.
4. Технологический режим получения методами порошковой металлургии высокоэнтропийных связок для нового поколения алмазного режущего инструмента с повышенными эксплуатационными характеристиками на основе системы Co-Cr-Fe-Ni-Ti.

Публикации

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

Личный вклад автора заключался в непосредственном участии в постановке целей и задач диссертационной работы, проведении экспериментальных исследований, обработке и анализе результатов, подготовке научных статей и представлении докладов на научных мероприятиях. Все результаты, представленные в работе, получены лично автором либо при его непосредственном участии.

Объем и структура работы

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении описана актуальность работы, сформулированы основные задачи, обоснована научная новизна и практическая значимость.

В первой главе представлен обзор научно-технической литературы. В первом – третьем подразделах рассмотрены эволюция металлургических сплавов от традиционных систем к высокоэнтропийным. Показано, что переход от систем на основе 1–3 основных компонентов к многокомпонентным (5 и более элементов, каждый с содержанием 5–35 ат.%) существенно расширил композиционное пространство и позволил создавать сплавы с высокой прочностью, пластичностью, коррозионной стойкостью и термической стабильностью. В таких системах высокая конфигурационная энтропия смешения компенсирует энтальпию образования интерметаллидов, стабилизируя неупорядоченный твердый раствор замещения, а искажение

кристаллической решётки из-за случайного распределения атомов разного размера приводит к твердорастворному упрочнению. Рассмотрена гипотеза замедленной диффузии, обусловленная флуктуациями потенциала решётки; приведены косвенные подтверждения, а также результаты прямых измерений, не всегда подтверждающих замедление. Проанализирован коктейльный эффект – синергетическое взаимодействие компонентов, приводящее к появлению уникальных свойств. Рассмотрены правила Юма-Розери и основные термодинамические параметры, используемые для прогнозирования фазового состава ВЭС (разность атомных радиусов δ , разность электроотрицательностей $\Delta\chi$ по Аллену, средняя концентрация валентных электронов VEC , энтальпия смещения $\Delta H_{смеш}$ и параметр Ω , объединяющий $\Delta H_{смеш}$, энтропию смещения $\Delta S_{смеш}$ и температуру плавления). Наиболее надёжным подходом к прогнозированию фазового состава ВЭС признано совместное применение эмпирических критериев и расчётов по методу CALPHAD.

В четвёртом и пятом подразделах рассмотрены дефекты кристаллической структуры ВЭС и их влияние на прочность и пластичность. Отмечено, что химическая сложность ВЭС существенно затрудняет экспериментальные и теоретические исследования дефектов. Проанализированы механизмы упрочнения и механические свойства ВЭС системы CoCrFeNiX ($X = \text{Al, Ti, Cu, V, Mn}$). Установлено, что сочетание твердорастворного и дисперсионного упрочнения, деформационного двойникования, эффекта Холла–Петча, а также TWIP- и TRIP-эффектов обеспечивает уникальный баланс прочности и пластичности, часто превосходящий показатели традиционных сплавов. Рассмотрены перспективы управления микроструктурой для получения ВЭС с заданным комплексом свойств.

В шестом подразделе приведены методы получения ВЭС: традиционные (дуговая и индукционная плавка), порошковые (механическое легирование с последующей консолидацией – горячее прессование, искровое плазменное спекание), а также метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Преимущество порошковых технологий заключается в возможности точного контроля состава, снижения потерь и изготовления изделий сложной формы, что предпочтительно для мелкосерийного производства дорогостоящих ВЭС. При этом управление фазовым составом и распределением упрочняющих фаз остаётся актуальной задачей.

В седьмом подразделе рассмотрены металлические связки для АРИ. Применение традиционных кобальтовых связок ограничено токсичностью и высокой стоимостью Co , а связки на основе Fe , Co и Ni вызывают каталитическую графитизацию алмаза. Введение карбидообразующих элементов (Ti , Cr) способствует формированию карбидного слоя, повышающего адгезию алмаза к связке и ресурс инструмента. Перспективность использования ВЭС, например системы CoCrFeNi с добавками Mo , Cu или Ti , в качестве связок обусловлена их высокой прочностью, износостойкостью и термической стабильностью при эксплуатационных нагрузках. Вместе с тем данное направление остаётся недостаточно изученным.

Анализ литературных данных подтверждает актуальность и перспективность создания дисперсно-упрочнённых связок для АРИ на основе системы Co-Cr-Fe-Ni . В восьмом подразделе сформулированы цель диссертационной работы и ее основные научно-технические задачи. В качестве объектов исследований выбраны сплавы системы Co-Cr-Fe-Ni , легированные Ti либо дисперсно-упрочнённые WC или ZrO_2 .

Во второй главе приведены основные материалы, технологическое и аналитическое оборудование, а также методики исследований. Для получения сплавов путем механического легирования (МЛ) с последующим горячим прессованием (ГП) использовали порошки Ti , TiH_2 , Co , Cr , Ni и Fe (основные компоненты), а также WC и ZrO_2 (модифицирующие добавки). Композиты на основе полученных сплавов изготавливали с использованием полых корундовых микросфер (ПКМ) и порошка алмазных монокристаллов. МЛ проводили в планетарной центробежной мельнице (ПЦМ) «Активатор» 2sl (ООО «Завод Химического Машиностроения», Россия) в атмосфере аргона с использованием шаров из стали ШХ15

диаметром 9, 5 и 3 мм в массовом соотношении 56:26:18. Отношение масс шаров и порошка составляло 15:1 (300 г: 20 г). Время измельчения варьировали от 5 до 30 мин при 694 об./мин. Периодический режим чередовал циклы помола (5-15 мин, 694 об./мин) с интервалами охлаждения (5 мин, 30 об./мин).

Гранулометрический состав порошков определяли лазерной дифракцией луча в жидкости на анализаторе ANALYSETTE 22 MicroTec plus (Dr. Fritsch, Германия). Морфологию частиц в шлифе изучали с помощью программы ImageJ. Содержание кислорода и азота измеряли восстановительным плавлением в инертной атмосфере на анализаторе TC-600 (LECO, США).

Компактные образцы ВЭС изготавливали из МЛ-порошков методом ГП в вакууме на установке DSP-515 SA (Dr. Fritsch, Германия) при 950 °С, 35 МПа, выдержка 3 мин. Рентгеноструктурный анализ (РСА) выполняли на дифрактометре ДРОН 4-07 (ЛНПО «Буревестник», Россия) с использованием $\text{CoK}\alpha$ -излучения ($\lambda = 0,179$ нм) по стандарту ASTM C1365-18. Микроструктуру, распределение элементов и химический состав микрообластей исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) на микроскопе S-3400N (Hitachi, Япония) с системой NORAN System 7 (Thermo Scientific, США). Образцы для анализа шлифовали и полировали на установке Struers RotoPol-21 с RotoForce-1 (Struers, Дания). Тепловые эффекты фазовых превращений в МЛ-порошках при нагреве и охлаждении исследовали дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК) на калориметре Setaram Labsys (SETARAM Instrumentation, Caluire, Франция) на воздухе. Исследования методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), в том числе высокого разрешения (ПЭМ ВР), и электронной дифракции на выбранной области (SAED) выполняли на микроскопе JEM-2100 (JEOL, Япония). Ламели для ПЭМ вырезали методом фокусированного ионного пучка из утонённых фольг, частиц МЛ-порошка и металл-алмазных композитов, полученных магнетронным распылением ВЭС на синтетический алмаз.

Плотность образцов определяли гидростатическим взвешиванием в дистиллированной воде на весах A&D GR-202 (A&D Technology Inc., Япония) с точностью 0,0005 г. Твёрдость по Роквеллу (шкала «А») измеряли при помощи конусообразного алмазного индентора по ГОСТ 20017-74 на твёрдомере Wolpert 600 MRD (Германия). Предел прочности при изгибе определяли на сервогидравлической машине LF-100 (Walter + Bai, Швейцария) по стандарту ASTM E290 с ПО «DIONPro». Испытания на растяжение проводили на машине Instron 5966 (Instron, США) с экстензометром 2630-100 Series по ASTM E8. Все механические испытания выполняли не менее чем на трёх образцах, результаты обрабатывали статистически.

Трибологические испытания проводили на машине Tribometer (CSM Instruments) по возвратно-поступательной схеме «стержень–пластина» (ASTM G133-22). Контртело – шарик из Si_3N_4 диаметром 3 мм. Нагрузка 2 Н, скорость 5 см/с, среда – воздух, пробег 48 м (4000 циклов). Профиль износа измеряли оптическим профилометром WYKO NT1100 и анализировали с помощью СЭМ Hitachi S-3400N.

Алмазные сегменты изготавливали по схеме: приготовление порошковой шихты (связки), введение порошков сверхтвёрдого материала, гранулирование, холодное и горячее прессование, галтовка. Затем сегменты припаивали к стальному корпусу на установке индукционного нагрева CBM-200 (Dr. Fritsch, Германия). Испытания кольцевых алмазных свёрл проводили на установке DR400A (Eurodima, Германия) при 2,5 кВт, с водяным охлаждением 2 л/мин и скоростью вращения 700 об/мин. Для испытаний использовали железобетонные плиты толщиной 130 мм с двумя арматурными стержнями диаметром 1,5 см каждый. Суммарная глубина сверления – 1,95 м (15 проходов). По результатам испытаний рассчитывали скорость сверления и износ свёрл.

В третьей главе описывается разработка порошковой технологии получения связок для АРИ на основе ВЭС системы Co-Cr-Fe-Ni-Ti. Представлены результаты создания дисперсионно-упрочнённых ВЭС $(\text{CoCrFeNi})_{100-x}\text{Ti}_x$ ($x = 4 - 20$ ат.%) из элементных порошков

методами МЛ и ГП. Термодинамический анализ (оценка ΔH , δ , $\Delta\chi_{\text{Аллен}}$, VEC , Ω) показал, что выбранные составы должны образовывать однофазные (ГЦК) или двухфазные (ГЦК+ОЦК) твёрдые растворы, однако с ростом содержания Ti прогнозировалось образование интерметаллидов. Композиции, содержащие 4, 8 и 12 ат.% Ti, получали МЛ исходных порошков в течение 15 – 60 мин. Эволюция микроструктуры зависит от состава: увеличение времени МЛ приводило к значительному росту и агломерации частиц $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4$, умеренному росту частиц $(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8$ и снижению размера частиц $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$, что указывает на хрупкость состава с 12 ат.% Ti (Рисунок 1а).

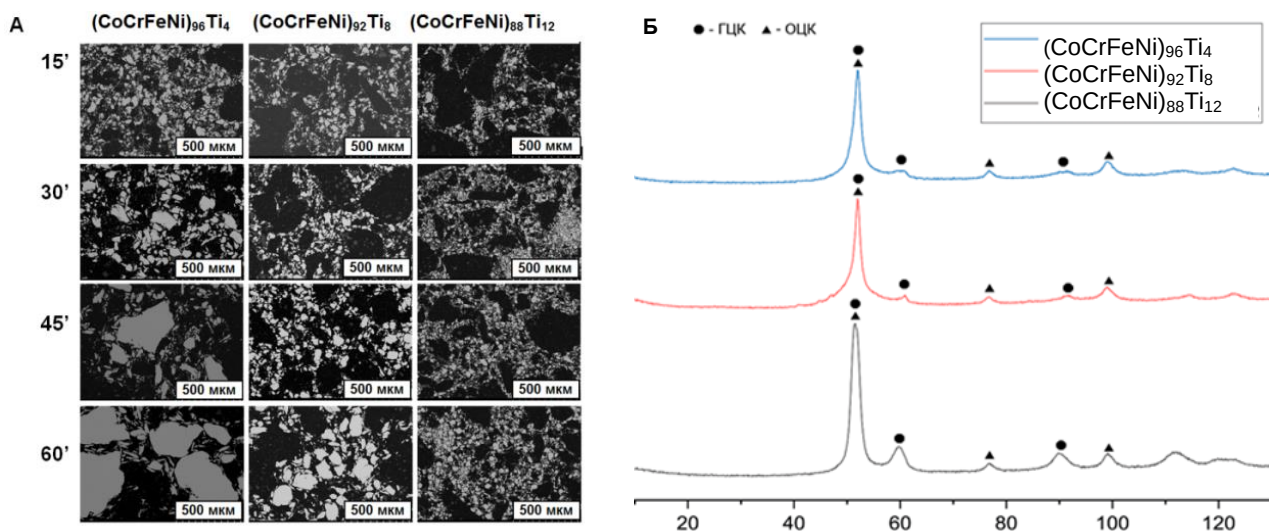


Рисунок 1 – СЭМ-изображения микроструктуры порошков $(\text{CoCrFeNi})_{100-x}\text{Ti}_x$ после 15, 30, 45, 60 мин МЛ (а); рентгенограммы порошков $(\text{CoCrFeNi})_{100-x}\text{Ti}_x$ после 30 мин МЛ (б), $x = 4, 8, 12$ ат.%

РСА порошков $(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8$ после 15 – 60 мин МЛ выявил фазы ОЦК (на основе Fe, Cr) и ГЦК (на основе Co, Fe, Ni). С увеличением времени МЛ доля ОЦК-фазы снижалась с 47 до 16 масс. %, а доля ГЦК-фазы возрастала. Аналогичная двухфазная структура (ГЦК+ОЦК) после 30 мин МЛ зафиксирована для $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4$ и $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$ (Рисунок 1 б), причем минимальное содержание ОЦК-фазы (36 масс. %) наблюдалось при 4 ат. % Ti, а максимальное (63 масс. %) – при 12 ат. % Ti. Рост параметра решётки ГЦК-фазы в процессе МЛ подтверждает растворение Ti в твёрдом растворе (Таблица 1). Полученные результаты подтверждают, что высокоэнергетический режим МЛ (694 об./мин, отношение шары:порошок 15:1) обеспечивает истинное механическое легирование, а не просто смешение, даже при кратковременной обработке. На основании комплексного анализа микроструктуры, фазового состава, распределения элементов и МРСА установлено, что продолжительность МЛ, достаточная для подготовки порошковой смеси к последующему ГП, составляет 30 мин.

Хотя повышенная концентрация кислорода традиционно ассоциируется с ухудшением свойств порошковых сплавов, его роль в титансодержащих ВЭС неоднозначна и требует отдельного изучения. Для оценки данного фактора проведено сравнительное исследование сплавов $(\text{CoCrFeNi})_{100-x}\text{Ti}_x$ одинакового номинального состава, полученных из шихт, содержащих порошок металлического Ti или гидрид титана (TiH_2), по их фазовому составу, микроструктуре и механическим свойствам.

Результаты ДСК-анализа позволили оценить влияние способа введения титана и его концентрации на характер фазовых превращений в МЛ-порошках. Существенное различие между ДСК-кривыми образцов, приготовленных с использованием Ti и TiH_2 , показывает, что оксидная плёнка на частицах металлического Ti формирует принципиально иной кислородный фон в шихте, влияя на тепловые эффекты, тогда как применение TiH_2 исключает этот фактор. Помимо этого, увеличение концентрации Ti с 4 до 12 ат.% приводит к появлению большого количества экзотермических и эндотермических пиков, что указывает на более сложную

последовательность фазовых превращений (Рисунок 2). Полученные данные согласуются с расчётами в Thermo-Calc: для $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4$ в широком диапазоне температур стабильна ГЦК-фаза, а для $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$ возможно образование вторичных интерметаллидов. Предполагается, что для исследованных составов температура $\sim 950^\circ\text{C}$ лежит в интервале рекристаллизационных процессов и, следовательно, перспективна для ГП. Более высокие температуры ведут к графитизации алмаза, а более низкие – к неполному уплотнению и формированию избыточных хрупких интерметаллидов.

T (°C)

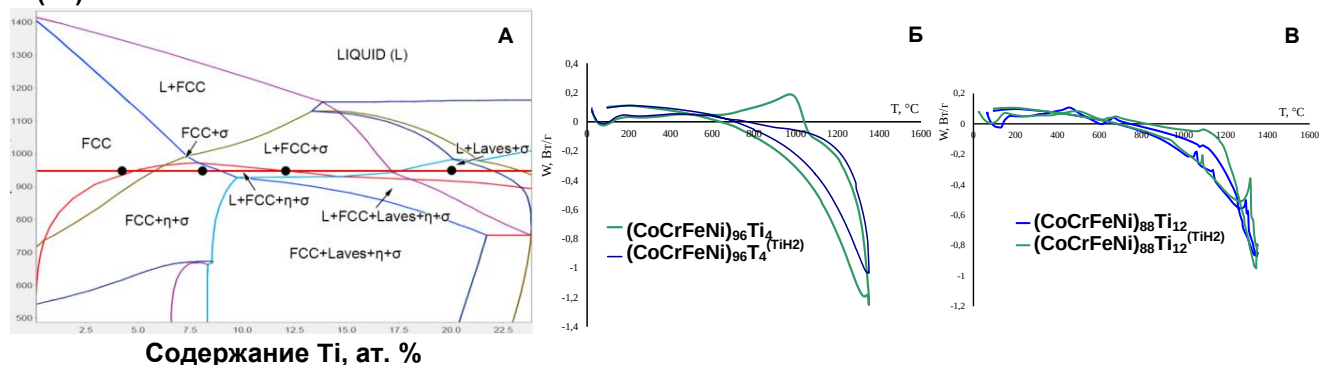


Рисунок 2 – Квази-бинарная фазовая диаграмма CoCrFeNi-Ti (Thermo-Calc), красная линия – температура ГП (950°C), черные кружки – позиции составов с 4, 8, 12 и 20 ат.% Ti (а). Кривые ДСК МЛ-порошков с 4 ат.% (б) и 12 ат.% (в) Ti, добавленного в виде Ti или TiH_2

Структурные превращения в порошке $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$ при нагреве до 1000°C исследовали методом *in situ* ПЭМ в сочетании с дифракционным анализом на ламели, вырезанной из частицы МЛ-порошка (Рисунок 3). До нагрева ламель содержала кристаллиты ГЦК- и ОЦК-фаз, распределённые в аморфной матрице, что подтверждают размытые кольца на электронограмме (Рисунок 3 б). Кристаллизация аморфной фазы при нагреве сопровождалась увеличением количества и плотности кристаллитов, растворением ОЦК-фазы, ростом параметра ГЦК-решётки и появлением вторичных фаз. При 1000°C структура сплава представляла собой ГЦК-матрицу с σ -фазой и фазой $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$, образование которой связано с загрязнением исходных порошков кислородом и азотом. Охлаждение образца не приводило к существенным структурным изменениям.

Результаты *in situ* ПЭМ согласуются с данными ДСК, тогда как термодинамическое моделирование не предсказывает образование фазы $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$, поскольку не учитывает загрязнение исходных порошков кислородом и азотом. Вторичные фазы могут оказывать как упрочняющее, так и охрупчивающее действие, поэтому ключевое значение приобретает установление взаимосвязи химического и фазового состава, микроструктуры и механических свойств. Полученные результаты подтверждают целесообразность выбора температуры $\sim 950^\circ\text{C}$ для стадии ГП при производстве связок для АРИ: этот режим обеспечивает завершение основных фазовых превращений, минимизируя риск чрезмерного роста зерна и графитизации алмаза. На основании анализа полученных результатов подобраны технологические параметры получения сплавов $(\text{CoCrFeNi})_{100-x}\text{Ti}_x$: МЛ – 30 мин на ПЦМ «Активатор» 2sl (694 об./мин, аргон); ГП – 950°C , 35 МПа, 3 мин, вакуум. Высокоэнергетический режим МЛ (шары:порошок 15:1, высокая скорость) обеспечивает интенсивную пластическую деформацию и измельчение частиц, формируя порошок с высокой плотностью дефектов, что ускоряет диффузию и способствует образованию многокомпонентного твёрдого раствора.

По выбранным режимам изготовлены компактные образцы двух серий сплавов: $(\text{CoCrFeNi})_{100-x}\text{Ti}_x$ – с добавлением металлического порошка Ti, и $(\text{CoCrFeNi})_{100-x}\text{Ti}_x^{(\text{TiH}_2)}$ – с добавлением TiH_2 ($x = 4, 8, 12$ ат.%); выполнена комплексная оценка их фазового состава, плотности, микроструктуры и механических свойств. Микроструктура полученных сплавов представлена на Рисунке 4.

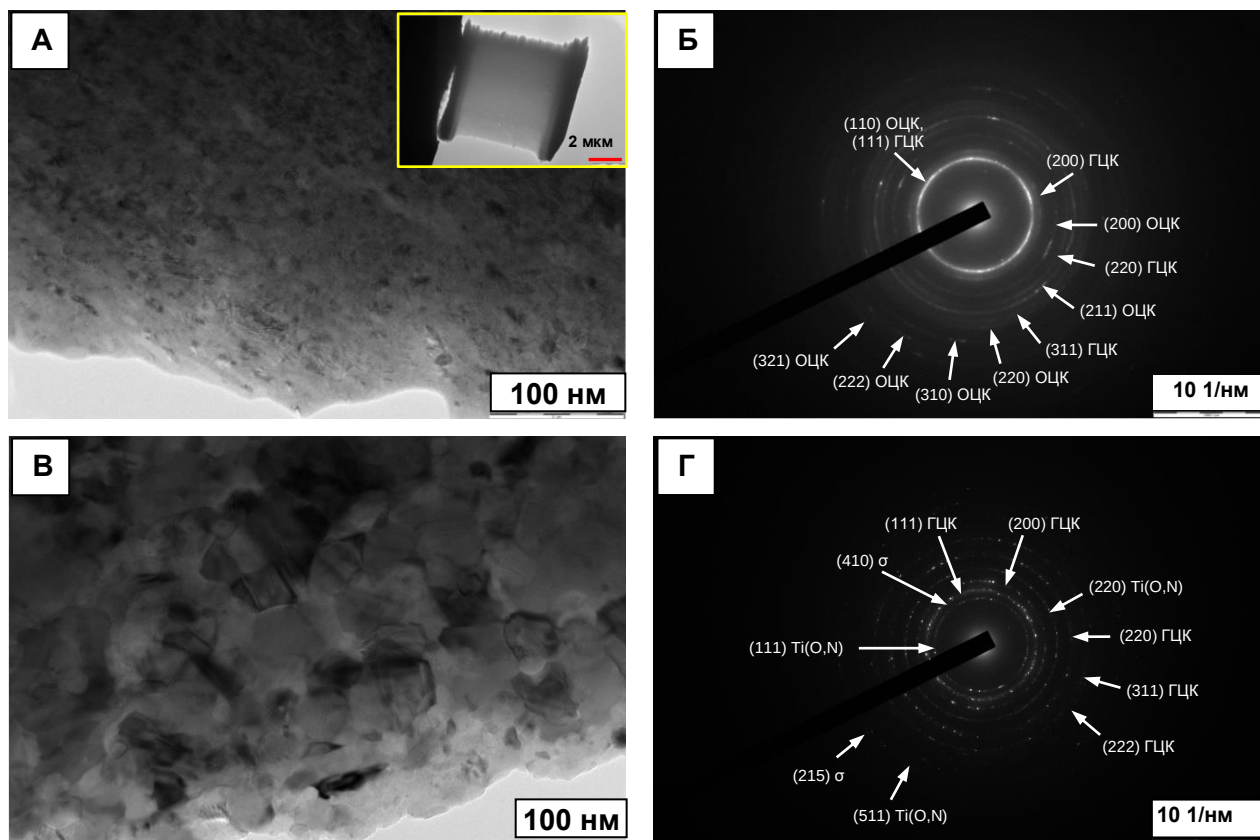


Рисунок 3 – Микроструктура ламели $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$ до нагрева (а) и после нагрева до $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ (в) с соответствующими электронограммами, полученными из центральной области ламели (б, г). Общий вид ламели показан в рамке (а).

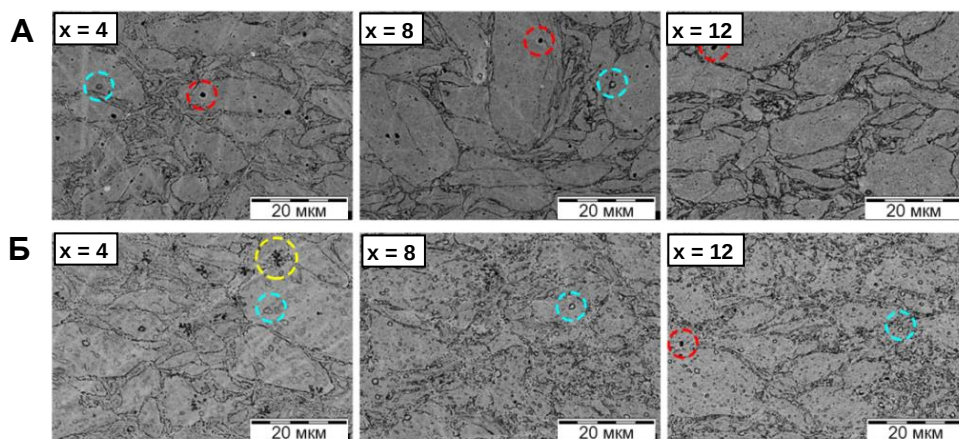


Рисунок 4 – СЭМ-изображения микроструктур компактов ВЭС $(\text{CoCrFeNi})_{100-x}\text{Ti}_x$ (а) и $(\text{CoCrFeNi})_{100-x}\text{Ti}_x^{(\text{TiH}_2)}$ (б), $x = 4, 8, 12$ ат.%. Красным, бирюзовым и жёлтым пунктиром обведены тёмные округлые, сферические с тёмными границами и крупитчатые включения соответственно

Микроструктура компактов $(\text{CoCrFeNi})_{100-x}\text{Ti}_x$ представлена крупными и мелкими зёрнами с выраженными границами; выявлены тёмные округлые включения и единичные сферические включения с темными границами диаметром 1–2 мкм. В компактах на основе TiH_2 границы зёрен тоньше и прерывистее, что приводит к частичному слиянию зёрен; присутствуют многочисленные включения с темными границами размером до 4 мкм и крупитчатые включения у границ зёрен. По данным МРСА, крупитчатые включения могут содержать карбиды хрома, а границы зерен и тёмные включения – оксиды/нитриды Ti и Cr. Пониженное содержание Ti внутри зёрен и его повышенное содержание вместе с O, N, C в

границах сферических включений и зёрен указывает на перераспределение Ti, что согласуется с обнаружением фазы Ti(O,N) методом *in situ* ПЭМ.

По данным РСА, структура компактов представлена преимущественно ГЦК-фазой с переменным содержанием σ -фазы (0–23,8 масс.%) и Ti(O,N) (0,4–4,8 масс.%) (Таблица 1). Механические свойства двух серий сплавов представлены в Таблице 2. Наилучшими свойствами обладают сплавы (CoCrFeNi)₉₂Ti₈^(TiH2) ($\sigma^B_{\text{раст.}}$ = 690 МПа, $\sigma^B_{\text{изг.}}$ = 1255 МПа, 74 HRA) и (CoCrFeNi)₈₈Ti₁₂^(TiH2) ($\sigma^B_{\text{раст.}}$ = 590 МПа, $\sigma^B_{\text{изг.}}$ = 1125 МПа, 80 HRA).

После испытаний на трёхточечный изгиб большинство образцов имели хрупко-вязкий характер излома (хрупкие ступенчатые сколы, ямочки). Излом образца (CoCrFeNi)₈₈Ti₁₂^(TiH2) имел полностью хрупкую природу, фасетчатая структура отсутствовала (Рисунок 5). Коэффициент трения полученных сплавов находится в диапазоне 0,57 – 0,74. Износостойкость образцов серии (CoCrFeNi)_{100-x}Ti_x была выше, чем у (CoCrFeNi)_{100-x}Ti_x^(TiH2). Наибольший приведенный износ ($5,66 \cdot 10^{-4}$ мм³/(Н·м)) наблюдался у сплава (CoCrFeNi)₈₈Ti₁₂^(TiH2) (4,8 масс.% фазы Ti(O,N), 1 масс.% σ -фазы). Наименьший приведённый износ ($1,25 \cdot 10^{-4}$ мм³/(Н·м)) – у сплава (CoCrFeNi)₈₈Ti₁₂ (2,2 масс.% фазы Ti(O,N), 23,8 масс.% σ -фазы). Вероятно, высокое содержание Ti(O,N) снижает износостойкость, а повышение содержания σ -фазы уменьшает этот негативный эффект. Для конкурентоспособности порошковых ВЭС системы Co-Cr-Fe-Ni-Ti необходимо дальнейшее повышение прочности, снижение хрупкости и улучшение трибологических характеристик. Одной из ключевых возможностей для этого является оптимизация параметров МЛ.

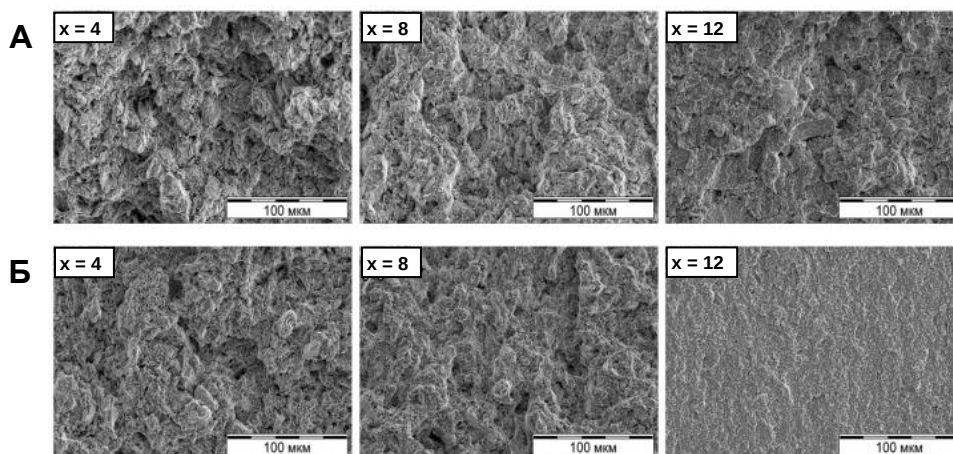


Рисунок 5 – Микроструктура изломов компактов ВЭС (CoCrFeNi)_{100-x}Ti_x (а) и (CoCrFeNi)_{100-x}Ti_x^(TiH2) (б), x = 4, 8, 12 ат.%, после испытаний на трехточечный изгиб

Высокая хрупкость и недостаточная прочность сплавов, полученных с помощью высокоэнергетического МЛ (непрерывный высокоскоростной помол при 694 об./мин в течение 30 мин), вероятно, связаны с перегревом порошка, вызывающим отжиг дефектов и образование оксидов и оксинитридов на границах зёрен. Для устранения проблемы разработан периодический режим МЛ: чередование 5-минутных циклов помола (694 об./мин) и охлаждения (30 об./мин) при сохранении общей длительности высокоскоростной обработки 30 мин. Изучено влияние периодического МЛ на микроструктуру, фазовый состав и механические свойства сплавов (CoCrFeNi)_{100-x}Ti_x^П (x = 4, 8, 12 и 20 ат.%), изготовленных с использованием металлического Ti (индекс «П» – периодический режим). По данным РСА, фазовый состав сплавов, полученных периодическим МЛ, как и непрерывным, включает ГЦК-, σ - и Ti(O,N) фазы (Таблица 1). Соотношение ГЦК- и σ -фазы зависит от содержания титана: при 4–8 ат.% Ti преобладает ГЦК (~98 масс.%), при 12 и 20 ат.% ее доля снижается в ~ 2 и 8 раз соответственно. Содержание σ -фазы, напротив, растет: <2 масс.% при 4–8 ат.% Ti и >40 масс.% при 12–20 ат.% Ti. В сплаве (CoCrFeNi)₈₀Ti₂₀^П дополнительно обнаружены фаза Лавеса ((Ni,Fe)₂Ti, ~30 масс.%) и η -фаза ((Ni,Fe)₃Ti, ~15 масс.%) (Таблица 1). Их образование обусловлено большой отрицательной энтальпией смешения пар Ni-Ti и Fe-Ti и становится

возможным при высоком содержании Ti благодаря значительной подвижности атомов, обеспечиваемой МЛ и ГП. Эти интерметаллиды имеют высокую твёрдость, хрупкость и некогерентны ГЦК-матрице, поэтому в больших количествах служат концентраторами напряжений и очагами зарождения трещин, ухудшая механические свойства сплавов.

Таблица 1 – Параметры кристаллической структуры и результаты полуколичественного анализа компактов ВЭС системы Co-Cr-Fe-Ni, легированных Ti либо модифицированных WC или ZrO₂

Образец	Фаза	Массовая доля, %	Параметр решетки, нм
(CoCrFeNi) ₉₆ Ti ₄	ГЦК	98,6	0,3574
	Ti (O,N)	1,4	0,4237
(CoCrFeNi) ₉₂ Ti ₈	ГЦК	94,1	0,3584
	σ	2,4	$a = 0,8915; c = 0,4465$
	Ti (O,N)	3,5	0,4245
(CoCrFeNi) ₈₈ Ti ₁₂	ГЦК	74,1	0,3590
	σ	23,8	$a = 0,8800; c = 0,4556$
	Ti (O,N)	2,2	0,4223
(CoCrFeNi) ₉₆ Ti ₄ ^(TiH2)	ГЦК	99,6	0,3572
	Ti (O,N)	0,4	0,4243
(CoCrFeNi) ₉₂ Ti ₈ ^(TiH2)	ГЦК	96,8	0,3581
	Ti (O,N)	3,2	0,4247
(CoCrFeNi) ₈₈ Ti ₁₂ ^(TiH2)	ГЦК	94,3	0,3591
	σ	1,0	$a = 0,8820; c = 0,4486$
	Ti (O,N)	4,8	0,4239
(CoCrFeNi) ₉₆ Ti ₄ ^{II}	ГЦК	97,8	0,3586
	σ	1,0	$a = 0,8815; c = 0,4568$
	Ti(O,N)	1,2	0,4235
(CoCrFeNi) ₉₂ Ti ₈ ^{II}	ГЦК	98,1	0,3586
	σ	1,9	$a = 0,8805; c = 0,4565$
(CoCrFeNi) ₈₈ Ti ₁₂ ^{II}	ГЦК	52,0	0,3595
	σ	46,6	$a = 0,8817; c = 0,4571$
	Ti(O,N)	1,4	0,4222
(CoCrFeNi) ₈₀ Ti ₂₀ ^{II}	σ	40,7	$a = 0,8886; c = 0,4571$
	ГЦК	12,8	0,3622
	η	14,6	$a = 0,5119; c = 0,8429$
	Фаза Лавеса	29,7	$a = 0,4674; c = 0,7733$
	Ti(O,N)	2,2	0,4220
(CoCrFeNi) + 1 % WC	ГЦК	~100	0,3564
(CoCrFeNi) + 2 % ZrO ₂	ГЦК	~100	0,3567

Титан в системе Co-Cr-Fe-Ni-Ti выступает акцептором примесных N и O, что приводит к формированию фазы Ti(O,N). Ее параметр решётки изменяется от 0,4177 нм (TiO) до 0,4241 нм (TiN) в соответствии с правилом Вегарда и служит прямым индикатором содержания N и O. Загрязнение этими примесями при МЛ может быть управляемым фактором упрочнения за счёт перераспределения Ti из твёрдого раствора в дисперсную фазу Ti(O,N). Количественный

анализ этой фазы позволяет рассчитать долю связанного титана и его актуальную концентрацию в твёрдом растворе, что важно для прогнозирования фазового состава ВЭС. Таким образом, О и N из вредных примесей превращаются в активные элементы микроструктурного дизайна.

Микроструктуры сплавов, полученных с помощью периодического и непрерывного МЛ, существенно отличаются. Например, в сплаве $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}}$ формируются зёрна с тонкими прерывистыми границами и однородной ориентацией вследствие деформации исходных частиц порошка в процессе МЛ. Мелкие внутризёрненные выделения, по данным МРСА, обогащены Ti (до 11 ат.%) и О (до 19 ат.%), что указывает на возможное образование фазы $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$ в ГЦК-матрице. Границы зёрен в этом сплаве выражены значительно слабее, по сравнению с его аналогом, полученным с помощью непрерывного МЛ, вероятно, из-за меньшего количества оксидов и оксинитридов на границах (Рисунок 6). Полученные данные свидетельствуют о разных механизмах распределения кислорода: при периодическом МЛ он, вероятно, диффундирует внутрь зёрен, растворяясь в междоузлиях или формируя дисперсные выделения, тогда как при непрерывном МЛ преимущественно сегрегирует к границам зёрен, способствуя выделению на них $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$ и оксидов.

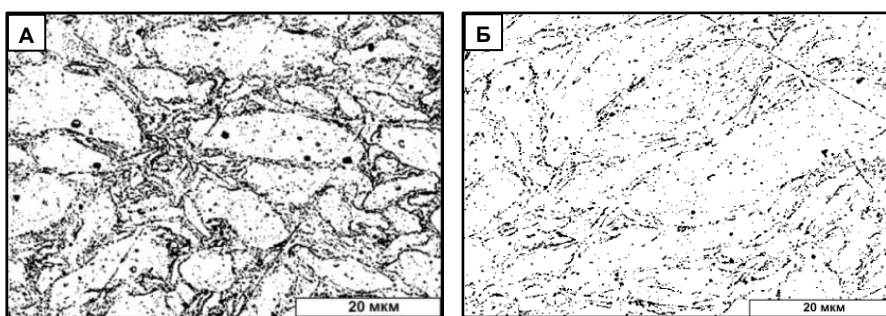


Рисунок 6 – Сравнение границ зёрен в сплавах $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4$, полученных из порошка металлического Ti по периодическому (а) и непрерывному (б) режимам (ImageJ)

Выдающиеся механические свойства сплава $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}}$ (Таблица 1), характеризующегося тонкими границами зёрен и низким содержанием вторичных фаз (1,0 масс.% σ -фазы, 1,2 масс.% $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$ фазы) в ГЦК-матрице (Таблица 2), обусловлены комбинацией механизмов упрочнения. Основной вклад вносит упрочнение за счет мелкодисперсных выделений ($\text{Ti}(\text{O},\text{N})$, σ -фаза, наноразмерные оксиды), распределенных в матрице. Дополнительный вклад обусловлен твёрдорастворным упрочнением атомами Ti и О. В сплаве $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_8^{\text{II}}$ фаза $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$ отсутствует, что снижает вклад дисперсионного упрочнения и свойства по сравнению с $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}}$. При содержании Ti >12 ат.% преобладают хрупкие интерметаллиды (фазы σ , η и Лавеса), и общий упрочняющий эффект нивелируется. Так, в сплаве $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}^{\text{II}}$ прочность в ~ 3 раза ниже, а пластичность многократно меньше, чем в $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}}$, из-за высокой доли σ -фазы (46,6 масс.%), неогерентной с ГЦК-матрицей. Сплав $(\text{CoCrFeNi})_{80}\text{Ti}_{20}^{\text{II}}$ из-за обилия интерметаллидов (η , Лавеса, σ) имеет самое низкое значение $\sigma_{\text{изг.}}^{\text{B}}$.

В отличие от сплава $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}}$, обладающего наилучшими прочностью и пластичностью ($\sigma_{\text{изг.}}^{\text{B}} > 3,2$ ГПа, $\sigma_{\text{раст.}}^{\text{B}} = 1,2$ ГПа, относительное удлинение $\sim 20,3$ %), его аналог $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4$, изготовленный с помощью непрерывного МЛ, показал наименьшую прочность и высокую хрупкость (сплав $(\text{CoCrFeNi})_{80}\text{Ti}_{20}^{\text{II}}$ исключён из испытаний). Значения $\sigma_{\text{изг.}}^{\text{B}}$ и $\sigma_{\text{раст.}}^{\text{B}}$ для этих двух сплавов различаются в 5,8 и 4,8 раза соответственно, а относительное удлинение – примерно в 85 раз (Таблица 2). Низкие свойства сплава $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4$, вероятно, обусловлены сегрегацией $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$ и оксидов на границах зёрен и отсутствием σ -фазы. Небольшое количество σ -фазы ($\sim 2,4$ масс.%) повышает прочность сплава $(\text{CoCrFeNi})_{92}\text{Ti}_8$ по сравнению с $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4$ за счёт дисперсионного упрочнения, но превалирующим остаётся охрупчивание из-за выделений $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$ и оксидов на границах, что ограничивает общее улучшение свойств. При содержании Ti 12 ат.% формируется

значительный объём σ -фазы. То, что это сопровождается некоторым приростом прочности, указывает на изначально слабое дисперсионное упрочнение в сплавах, полученных непрерывным МЛ.

Особенностью сплава $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}}$ является наличие в ГЦК-матрице многочисленных округлых наночастиц, содержащих (Cr_7C_3) и $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$ (Рисунок 7). Вместе с другими дисперсными нановыделениями, обнаруженными методами СЭМ и РСА, они могут вносить вклад в дисперсионное упрочнение. Кроме того, в ГЦК-фазе наблюдается двойникование, что объясняет высокую пластичность данного сплава.

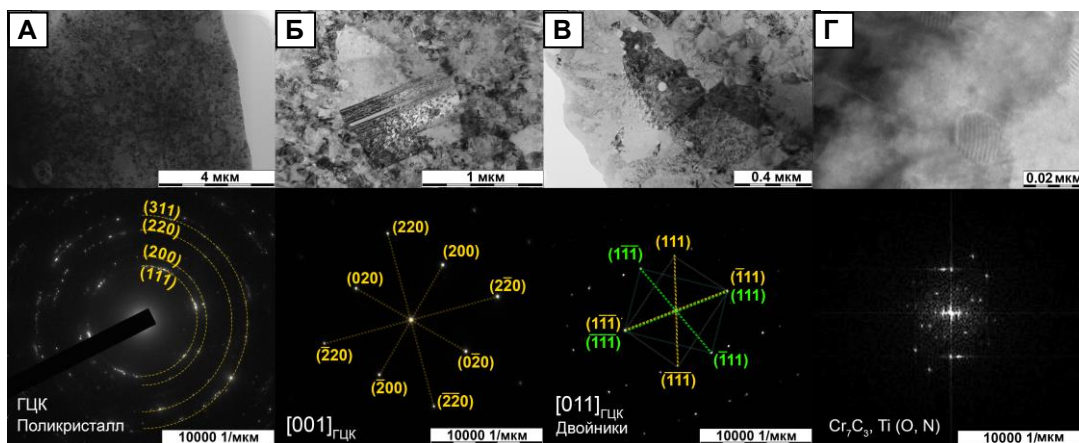


Рисунок 7 – Исследование сплава $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}}$ методом ПЭМ: морфология зёрен и SAED-паттерн (а); морфология выделений (б, в); округлые выделения и соответствующий FT-паттерн (Фурье-образ) (г)

В целом, механические свойства сплавов $(\text{CoCrFeNi})_{100-x}\text{Ti}_x$ определяются сложным балансом упрочняющих факторов (дисперсионное упрочнение наночастицами $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$, карбидами, оксидами; твердорастворное упрочнение Ti и растворённым в матрице O ; в меньшей степени упрочнение границами зёрен) и процессов охрупчивания (выделение хрупких фаз σ , η , Лавеса при высоком содержании Ti , формирование непрерывных сетей $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$ и оксидов по границам зёрен). Критическим для этого баланса является распределение O и N : фаза $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$ содержит в анионной подрешетке 67 % – 100 % N , тогда как O , вероятно, распределяется между дисперсными оксидами/оксинитридами и ГЦК-матрицей. Регулируя содержание Ti и параметры МЛ, можно управлять фазовым составом с целью повышения механических свойств. Свойства разработанного таким путем сплава $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}}$ ставят его в ряд наиболее прочных ВЭС (Рисунок 8).

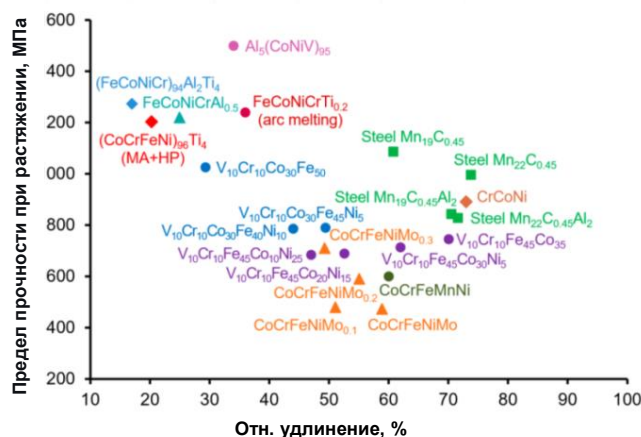


Рисунок 8 – Сравнение предела прочности при растяжении и относительного удлинения для ВЭС и эталонных сталей (25 °C). Сплав $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}}$ показан красным ромбом

Микроструктура сплава $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}}$ (по данным РФА, СЭМ, ПЭМ) характеризуется преобладающей ГЦК-матрицей (~98 %) с дисперсным распределением небольших количеств σ -

фазы, $Ti(O,N)$ и карбидов хрома внутри зёрен, что обеспечивает упрочнение. Значительная часть кислорода не включается в фазу $Ti(O,N)$, а вероятнее всего, растворена в ГЦК-решётке или присутствует в виде ультрадисперсных оксидных кластеров.

Таким образом, сплавы, полученные периодическим МЛ, существенно превосходят по механическим свойствам аналоги, синтезированные непрерывным МЛ. Дисперсные частицы вторичных фаз ($Ti(O,N)$ и σ), наноразмерные оксиды и карбиды, распределённые в ГЦК-матрице ВЭС системы Co-Cr-Fe-Ni-Ti, служат эффективными барьерами для движущихся дислокаций и могут инициировать двойникование. Исследование подтверждает эффективность высокоэнергетического периодического МЛ для изготовления порошковых ВЭС с высокими свойствами. При этом критически важен контроль не только количественного содержания вторичных фаз и выделений, но и их распределения в объёме материала. Не менее важно управление содержанием примесей (O, N, C), что в совокупности определяет успех проектирования высокопрочных ВЭС.

В четвертой главе рассмотрено получение и исследование металл-алмазных композитов на основе ВЭС системы Co-Cr-Fe-Ni-Ti. Описаны результаты исследования адгезии связки к алмазу в композитах (10 об.% алмаза) на основе ВЭС $(CoCrFeNi)_{96}Ti_4^{II}$ и $(CoCrFeNi)_{88}Ti_{12}^{II}$. Фрактография изломов (Рисунок 9) показала хрупкое разрушение алмазных монокристаллов (ступенчатые сколы). Трещина всегда проходила по объёму алмаза, а не по границе раздела, что свидетельствует об адгезионной прочности связки, превышающей прочность алмаза. Связка плотно прилегает к алмазу, предположительно из-за образования карбидов; на границе раздела обнаружен промежуточный слой толщиной ~ 20 нм, вероятно, содержащий карбиды. Таким образом, адгезия обеспечивается не только ван-дер-ваальсовым взаимодействием, но и химической реакцией карбидообразующих элементов с поверхностью алмаза.

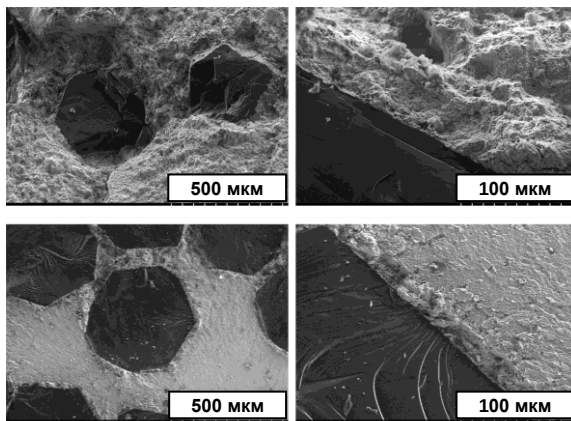


Рисунок 9 – Фрактография изломов металл-алмазных композитов со связкой $(CoCrFeNi)_{96}Ti_4^{II}$ (а, б) и $(CoCrFeNi)_{88}Ti_{12}^{II}$ (в, г)

Процессы на границе «металл-алмаз» в композитах на основе сплава $(CoCrFeNi)_{88}Ti_{12}$ изучали методом *in situ* ПЭМ при $20\text{ }^{\circ}\text{C} - 900\text{ }^{\circ}\text{C}$. Композиты получали магнетронным распылением ВЭС на алмаз, что сохраняет поверхность алмаза и создаёт нанокристаллическую структуру покрытия, аналогичную структуре механически легированных порошков до их консолидации. На рисунке 10 показана ламель до нагрева и после нагрева до $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Взаимодействие покрытия с алмазом начинается при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, когда на границе раздела CoCrFeNiTi–алмаз появляются области размером $20 - 30$ нм, идентифицированные как комплексный карбид $(Cr,Ti)_7C_3$ с преобладанием хрома. При $600\text{ }^{\circ}\text{C} - 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ на поверхности алмаза по механизму газового транспорта образуются дискретные кластеры на основе Ni, затем следует поверхностная диффузия компонентов ВЭС (Ni, Fe, Co), приводящая к частичной графитизации алмаза. При $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ участки алмаза, покрытые диффундировавшими компонентами, полностью графитизируются. Образовавшийся поликристаллический графит взаимодействует с Cr и Ti (их концентрация в приграничном слое повышается из-за расхода остальных компонентов на диффузию), формируя на границе раздела слой $(Cr,Ti)_7C_3$. На этой

стадии в ламели можно выделить пять зон (Рисунок 10 б): Z1 – интактный алмаз; Z2 – отдельные «капли» ГЦК-фазы, обогащенной никелем; Z3 – графитоподобный углерод с фибриллярной морфологией; Z4 – крупные зёрна карбида $(\text{Cr,Ti})_7\text{C}_3$; Z5 – металлическое покрытие – смесь обеднённого никелем ГЦК-раствора и карбида. При 900 °С зоны сохраняются, но доля карбида на границе раздела и в приграничном слое еще более увеличивается, параллельно растут зёрна в покрытии. Схема взаимодействия между сплавом и алмазом показана на Рисунке 11.

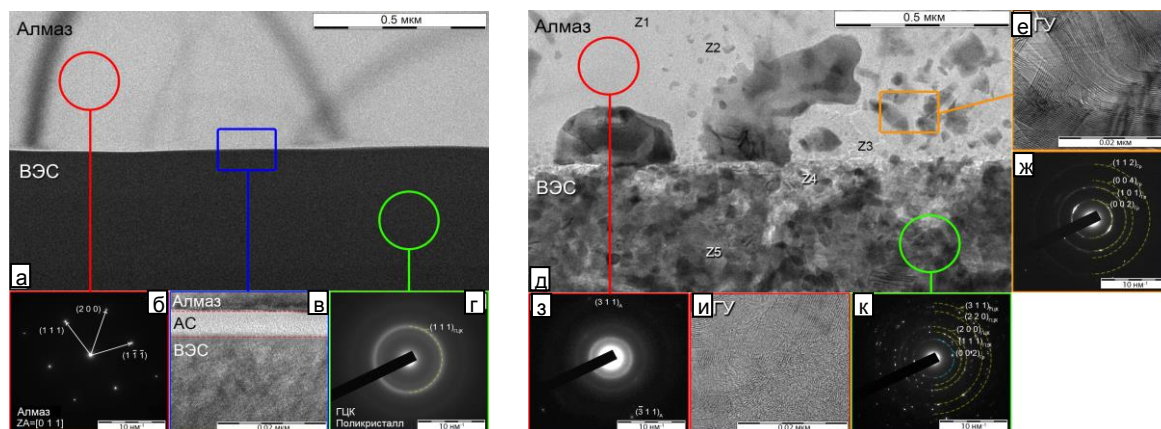


Рисунок 10 – Ламель $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$ –алмаз до нагрева (а – г): изображение в светлом поле (а, д); микродифракция (SAED) алмаза (б, з); изображение границы раздела (ПЭМ-ВР) (в); микродифракция покрытия (г, к); графитоподобный углерод (е); микродифракция графитоподобного углерода (ж); графитоподобный углерод в зоне Z3 (и)

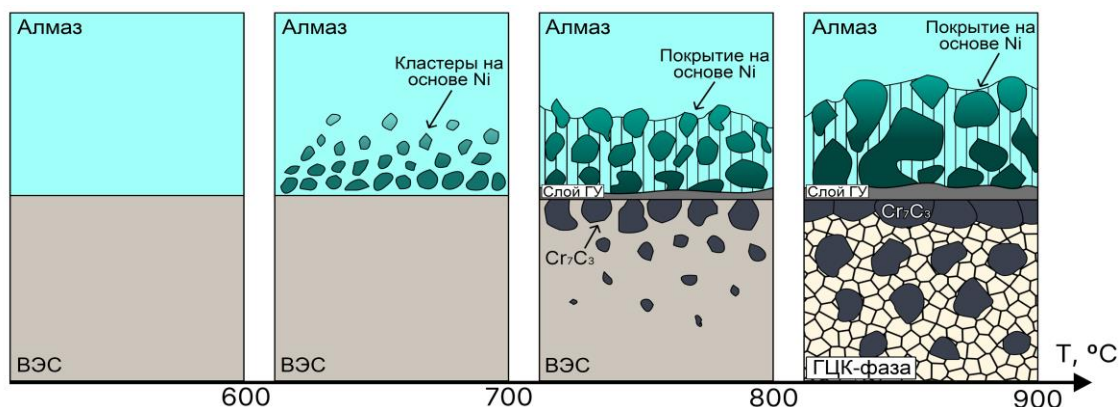


Рисунок 11 – Схема взаимодействия между сплавом $(\text{CoCrFeNi})_{88}\text{Ti}_{12}$ и алмазом

В пятой главе сравниваются способы упрочнения сплавов вторичными фазами и дисперсными наночастицами, а также описаны изготовление и испытания алмазных сегментов. Легирование системы Co-Cr-Fe-Ni титаном позволяет реализовать механизмы упрочнения, существенно улучшающие характеристики по сравнению с базовым составом. Однако ключевая проблема – управление составом и распределением упрочняющих фаз (достижение их оптимальной концентрации и дисперсности) – остаётся актуальной. Перспективное решение – прямое введение упрочняющих фаз (оксидов, карбидов) на стадии МЛ. Дисперсное упрочнение сплава CoCrFeNi наночастицами WC и ZrO_2 , обладающих высокой твёрдостью и термостойкостью, должно повысить прочность и трибологические свойства. МЛ с последующим ГП обеспечит равномерное распределение наночастиц. Разработаны сплавы системы Co-Cr-Fe-Ni, модифицированные наночастицами WC и ZrO_2 . Режим синтеза выбран с учётом термодинамических расчётов, прогноза фазового состава и специфики их целевого применения – связка для АРИ.

Сплавы $(\text{CoCrFeNi}) + x \text{ \% WC}$ и $(\text{CoCrFeNi}) + x \text{ \% ZrO}_2$ ($x = 0,5, 1$ и 2 об.%) синтезированы путем МЛ элементных порошков Co, Cr, Fe, Ni с добавлением WC или ZrO_2 с последующим ГП. Периодическое МЛ в два цикла (по 15 мин, 694 об./мин) с промежуточным охлаждением (5 мин, 30 об./мин) в атмосфере аргона при соотношении масс шаров и порошка 15:1, и ГП (950 °С, 35 МПа, 3 мин) обеспечили получение компактных образцов с относительной плотностью 97–99%. Изучено влияние добавок на микроструктуру, фазовый состав, механические и трибологические свойства композитов. Максимальные твердость и прочность при растяжении достигнуты для $(\text{CoCrFeNi}) + 1 \text{ \% WC}$ (73 HRA, $\sigma_{\text{раст.}}^B = 1292$ МПа) и $(\text{CoCrFeNi}) + 1 \text{ \% ZrO}_2$ (72,5 HRA, $\sigma_{\text{раст.}}^B = 1360$ МПа). Наибольшая прочность при изгибе – у $(\text{CoCrFeNi}) + 2 \text{ \% ZrO}_2$ ($\sigma_{\text{изг.}}^B = 2285$ МПа), что является лучшим показателем. Прочность композитов значительно выше, чем у базовых сплавов CoCrFeNi: $\sigma_{\text{раст.}}^B \approx 400 - 580$ МПа для литых и ≤ 710 МПа для порошковых аналогов. Однако, полученные композиты имели низкую пластичность: максимальное значение относительного удлинения $\varepsilon = 2,3 \text{ \%}$ достигнуто для сплава $(\text{CoCrFeNi}) + 0,5 \text{ \% ZrO}_2$ (Таблица 2). Это значительно ниже, чем у базовых сплавов CoCrFeNi. Очевидно, упрочнение твёрдыми частицами ограничивает способность материала к пластической деформации без разрушения.

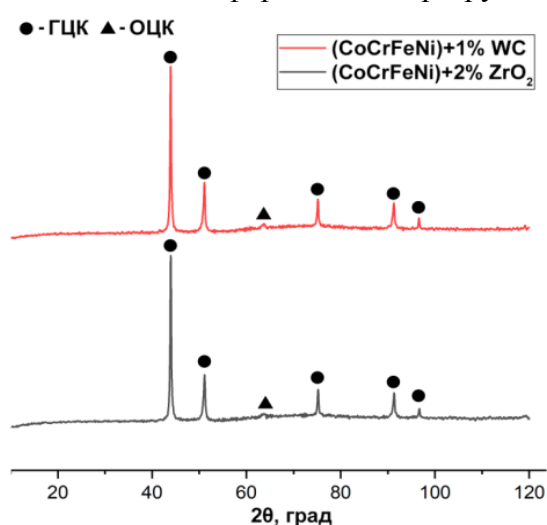


Рисунок 12 – Рентгенограммы образцов $(\text{CoCrFeNi}) + 1 \text{ \% WC}$ и $(\text{CoCrFeNi}) + 2 \text{ \% ZrO}_2$

Сплавы $(\text{CoCrFeNi}) + 1 \text{ \% WC}$ и $(\text{CoCrFeNi}) + 2 \text{ \% ZrO}_2$, обладающие максимальной прочностью на изгиб, отобраны для фазового анализа. Выявлена преимущественно ГЦК-фаза с незначительным количеством ОЦК (Рисунок 12). СЭМ и ЭДС подтвердили равномерное распределение упрочняющих частиц. В WC-содержащих образцах распад WC при ГП, вероятно, сопровождается образованием карбидов хрома, тогда как W растворяется в ГЦК-решётке. Упрочнение обеспечивается комплексом механизмов: твёрдорастворным (растворенный в матрице W), преципитационным (выделения Cr_xC_y) и дисперсным (остаточные частицы WC). Карбиды и частицы WC тормозят рост зерен матрицы. Следовательно, добавка WC выступает как активный модификатор микроструктуры, инициирующий комплексное упрочнение. Однако для окончательного

подтверждения механизма и количественной оценки вклада каждого фактора упрочнения требуются дальнейшие исследования.

В сплавах с ZrO_2 размер Cr-содержащих включений уменьшается с ростом содержания добавки, что способствует дополнительному упрочнению. Вероятно, частицы ZrO_2 , расположенные на границах включений, препятствуют их укрупнению в процессе спекания. Наночастицы WC или ZrO_2 в твердом растворе затрудняют движение дислокаций, повышая прочность и твердость. Согласно литературным данным, наночастицы закрепляют границы зерен, что сохраняет ультрамелкозернистую структуру и увеличивает прочность благодаря эффекту Холла-Петча. Лучшие трибологические характеристики – у сплавов с 1% и 2% WC (приведенный износ $0,96 \cdot 10^{-4}$ и $0,99 \cdot 10^{-4} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$), что более чем вдвое ниже, чем у ZrO_2 -содержащих аналогов ($2,20 - 2,22 \cdot 10^{-4} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$). Наибольший износ ($2,16 \cdot 10^{-4} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$) – у образца с 0,5 % WC. При анализе дорожек износа установлен абразивный механизм разрушения. Механизм износа включает: (1) трибоокисление поверхностного слоя с образованием оксидов Cr, Fe, Co и Ni; (2) разрушение окисленного слоя на микрочастицы, вызывающие абразивный износ пары трения, в том числе с образованием микрочастиц Si_3N_4 ; (3) накопление и уплотнение продуктов износа в канавках с образованием агломератов; (4) формирование динамически обновляющегося трибослоя. Средний коэффициент трения для всех образцов – 0,67–0,71, что объясняется близким составом и структурой трибослоев.

Таблица 2 – Сравнительные механические свойства пяти серий сплавов

Образец	HRA	$\sigma_{\text{раст.}}^B$, МПа	Относительное удлинение, %	$\sigma_{\text{изг.}}^B$, МПа
(CoCrFeNi) _(100-x) Ti _x (x = 4 – 12 ат.%), Ti добавлен в виде металлического порошка, непрерывный режим МЛ				
(CoCrFeNi) ₉₆ Ti ₄	61 ± 1	250 ± 3	0,24 ± 0,07	565 ± 70
(CoCrFeNi) ₉₂ Ti ₈	65 ± 2	320 ± 30	0,18 ± 0,04	730 ± 25
(CoCrFeNi) ₈₈ Ti ₁₂	75 ± 3	410 ± 45	0,48 ± 0,06	790 ± 40
(CoCrFeNi) _(100-x) Ti _x ^(TiH2) (x = 4 – 12 ат.%), Ti добавлен в виде порошка TiH ₂ , непрерывный режим МЛ				
(CoCrFeNi) ₉₆ Ti ₄ ^(TiH2)	63 ± 2	265 ± 20	0,23 ± 0,08	585 ± 30
(CoCrFeNi) ₉₂ Ti ₈ ^(TiH2)	74 ± 2	690 ± 90	0,37 ± 0,06	1255 ± 100
(CoCrFeNi) ₈₈ Ti ₁₂ ^(TiH2)	80 ± 5	590 ± 20	0,29 ± 0,01	1125 ± 370
(CoCrFeNi) _(100-x) Ti _x ^{II} (x = 4 – 20 ат.%), Ti добавлен в виде металлического порошка, периодический режим МЛ				
(CoCrFeNi) ₉₆ Ti ₄ ^{II}	85 ± 1	1203 ± 30	20,3 ± 0,5	3275 ± 81
(CoCrFeNi) ₉₂ Ti ₈ ^{II}	84 ± 1	630 ± 32	1,25 ± 0,06	1105 ± 105
(CoCrFeNi) ₈₈ Ti ₁₂ ^{II}	82 ± 2	445 ± 24	1,06 ± 0,05	850 ± 35
(CoCrFeNi) ₈₀ Ti ₂₀ ^{II*}	80 ± 3	не определяли	не определяли	240 ± 15
(CoCrFeNi) + x % WC (x = 0,5, 1, 2 об.%) периодический режим МЛ				
(CoCrFeNi) + 0,5 % WC	72,1 ± 0,4	1248 ± 135	1,13 ± 0,22	2042 ± 6
(CoCrFeNi) + 1 % WC	73,0 ± 0,9	1292 ± 37	1,35 ± 0,07	2267 ± 66
(CoCrFeNi) + 2 % WC	70,4 ± 0,5	1166 ± 22	1,93 ± 0,23	2180 ± 16
(CoCrFeNi) + x % ZrO ₂ (x = 0,5, 1, 2 об.%) периодический режим МЛ				
(CoCrFeNi) + 0,5 % ZrO ₂	70,3 ± 0,7	1212 ± 12	2,30 ± 0,65	2041 ± 27
(CoCrFeNi) + 1 % ZrO ₂	72,5 ± 1,0	1360 ± 70	1,36 ± 0,45	2120 ± 143
(CoCrFeNi) + 2 % ZrO ₂	71,0 ± 0,4	1185 ± 24	1,60 ± 0,54	2285 ± 31

* Образцы (CoCrFeNi)₈₀Ti₂₀^{II} исключены из сравнительных испытаний из-за низкой прочности при изгибе и высокой хрупкости

Сравнение пяти серий сплавов, разработанных в данной работе, показало, что наилучший комплекс механических свойств имеет сплав (CoCrFeNi)₉₆Ti₄^{II}: $\sigma_{\text{изг.}}^B > 3,2$ ГПа, $\sigma_{\text{раст.}}^B = 1,2$ ГПа, $\varepsilon = 20,3$ %. Среди других титаносодержащих сплавов наиболее прочны (CoCrFeNi)₉₂Ti₈^(TiH2) и (CoCrFeNi)₈₈Ti₁₂^(TiH2). Наименее прочными оказались сплавы серии (CoCrFeNi)_{100-x}Ti_x, полученные с использованием металлического титана, а также сплав (CoCrFeNi)₉₆Ti₄^(TiH2). Все титаносодержащие сплавы, за исключением (CoCrFeNi)₉₆Ti₄^{II}, отличались высокой хрупкостью. Прочность и пластичность сплавов, дисперсно-упрочненных наночастицами WC и ZrO₂, выше, чем у титаносодержащих (за исключением (CoCrFeNi)₉₆Ti₄^{II}). Максимальную прочность на изгиб имеет сплав (CoCrFeNi) + 2 % ZrO₂ ($\sigma_{\text{изг.}}^B = 2285$ МПа), однако для него характерен высокий износ ($2,20 \cdot 10^{-4}$ мм³/(Н·м)). Оптимальное сочетание высокой прочности и низкого износа ($0,96 \cdot 10^{-4}$ мм³/(Н·м)) достигнуто для сплава (CoCrFeNi) + 1 % WC. Для сравнения, значения приведённого износа титаносодержащих сплавов (серий (CoCrFeNi)_{100-x}Ti_x и (CoCrFeNi)_{100-x}Ti_x^(TiH2)) лежат в диапазоне $1,25 \cdot 10^{-4}$ – $5,66 \cdot 10^{-4}$ мм³/(Н·м).

Таким образом, комбинация кратковременного высокоэнергетического МЛ и последующего ГП (высокое давление, умеренная температура, короткое время) является ресурсосберегающей стратегией синтеза ВЭС с высокими свойствами. Введение 1 % WC или 1 % – 2 % ZrO_2 значительно повысило прочность сплавов CoCrFeNi, подтвердив эффективность упрочнения дисперсными наночастицами. Однако низкая пластичность этих сплавов свидетельствует о том, что одновременное достижение высоких показателей прочности и пластичности все еще является трудной задачей.

Для изготовления алмазных кольцевых сверл отобраны два сплава: $(CoCrFeNi)_{96}Ti_4^{II}$ (дисперсионное упрочнение вторичными фазами, карбидный слой на границе алмаз-ВЭС) и $(CoCrFeNi) + 1\% WC$ (упрочнение наночастицами WC). Из порошков этих сплавов, синтезированных по оптимальным для них режимам МЛ, изготовлены экспериментальные партии алмазных сегментов. Часть МЛ-порошков модифицирована 2 или 4 об.% ПКМ; изучено влияние этой добавки на скорость резания и износ. ПКМ (Al_2O_3) добавляют в металлические связки алмазного инструмента для регулирования износа. Будучи тверже матрицы, но мягче алмаза, они действуют как вторичный абразив, особенно на начальном этапе обработки, когда алмазные зёрна ещё не полностью выступили из связки. Разрушаясь, ПКМ образуют открытые поры, служащие резервуарами для абразивного шлама, что предотвращает засаливание и способствует самоочищению инструмента, обнажая новые алмазные зёрна. Избыток ПКМ повышает износ и снижает прочность связки, поэтому их оптимальное содержание критически важно для производительности и ресурса инструмента. По разработанной технологической инструкции ТИ 71-11301236-2025 изготовлены алмазные сегменты со связками: $(CoCrFeNi)_{96}Ti_4^{II}$, $(CoCrFeNi)_{96}Ti_4^{II} + 2\% ПКМ$; $(CoCrFeNi)_{96}Ti_4^{II} + 4\% ПКМ$; $(CoCrFeNi) + 1\% WC + 4\% ПКМ$. Контрольная партия – сегменты со связкой $(CoCrFeNi)_{96}Ti_4^C + 4\% ПКМ$, изготовленной перемешиванием элементных порошков при комнатной температуре в течение 8 ч. Во все составы добавляли 20 об.% алмазного порошка. Полученные сегменты использовали для сборки кольцевых сверл с внешним диаметром 62 мм (по пять сегментов на сверло). Фотографии алмазных сегментов с разными типами связок, представлены на Рисунке 13.



Рисунок 13 – Алмазные сегменты с разными типами связок (а); алмазные кольцевые сверла со связками $CoCrFeNi_{96}Ti_4^{II} + 2\% ПКМ$ (слева) и $CoCrFeNi_{96}Ti_4^C + 4\% ПКМ$ (справа) после испытаний

Испытания кольцевых алмазных сверл по мокрому сверлению высокоармированного бетона проведены в производственных условиях на площадке ООО «ТД Кермет» (Акт испытаний № 16/02-2026). Установлено влияние концентрации ПКМ на эксплуатационные характеристики связок на основе ВЭС системы Co-Cr-Fe-Ni-Ti. Связка без ПКМ ($(CoCrFeNi)_{96}Ti_4^{II}$) обладает высокой адгезией к алмазу, прочностью и пластичностью, но недостаточно устойчива к циклическим ударным нагрузкам и разрушается из-за концентрации напряжений на дисперсных включениях и алмазных зёрнах. Добавление 4 % ПКМ критически повышает пористость матрицы, снижая объёмную прочность: частицы ПКМ являясь крупными порами, способствуют зарождению и слиянию трещин под нагрузкой, что также ведёт к разрушению сегментов. Содержание ПКМ 2 % создает оптимальную микропористость, которая затрудняет распространение трещин и предотвращает хрупкое разрушение, характерное для состава без ПКМ. При этом, в отличие от состава с 4 % ПКМ, такая концентрация не нарушает

целостность матрицы, сохраняя способность связки выдерживать ударные нагрузки. ПКМ выступает вторичным абразивом и обеспечивает контролируемое микровыкрашивание, своевременное вскрытие новых алмазных зёрен, низкий износ и высокую скорость резания. Кольцевые алмазные сверла на основе связки $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{C}}$ (сухое смешивание) с 4 % ПКМ также прошли испытания. Эта связка представляет собой конгломерат частиц элементных порошков, что обеспечивает ей повышенную пластичность (при меньшей прочности) по сравнению с МЛ-аналогом и позволяет сохранять конструктивную целостность при высокой концентрации ПКМ. Однако, инструмент со связкой $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{П}} + 2\%$ ПКМ имел лучшие показатели: удельный износ – 0,036 мм/мин (0,73 мм/м), средняя скорость резания 5,1 см/мин, по сравнению со связкой $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{C}} + 4\%$ ПКМ: удельный износ – 0,040 мм/мин (0,90 мм/м), средняя скорость резания 4,5 см/мин. Наблюдаемая нестабильность скорости резания инструмента со связкой $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{C}} + 4\%$ ПКМ вероятно, обусловлена тем, что ее металлическая матрица (спеченный конгломерат частиц элементных порошков) имеет меньшую структурную однородность по сравнению со связкой $\text{CoCrFeNi}_{96}\text{Ti}_4^{\text{П}}$, представляющего собой практически однофазный твердый раствор, упрочненный вторичными фазами. Кольцевые алмазные сверла со связками $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{П}} + 2\%$ ПКМ и $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{C}} + 4\%$ ПКМ при мокром сверлении армированного бетона превосходят эталонные инструменты BS, BS+, BN (скорость резания 1,5–3 см/мин, износ 1,5–3,0 мм/м). Оптимальное содержание ПКМ в обоих составах позволило добиться режима контролируемого износа и постоянного обновления режущей кромки сверла.

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

Таким образом, результаты испытаний подтверждают критическую важность баланса прочности, пластичности и управляемой пористости в металлической связке, а также влияние технологии изготовления на допустимую концентрацию добавок. Для мокрого сверления железобетона наиболее перспективен состав $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{П}} + 2\%$ ПКМ: он сохраняет высокую прочность без хрупкости и обеспечивает стабильное самозатачивание. Свёрла с этой связкой прошли испытания, пригодны к использованию и рекомендованы к применению.

В результате достигнута цель исследования – разработана новая дисперсно-упрочненная связка для АРИ с повышенными эксплуатационными характеристиками на основе ВЭС системы Co-Cr-Fe-Ni-Ti. Высокие механические свойства полученных в ходе исследования сплавов и композитов позволяют в перспективе использовать их также для лёгких высокопрочных конструкционных элементов в аэрокосмической, транспортной и других отраслях.

Основные выводы и результаты работы

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

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

3. Установлено, что высокоэнергетическое периодическое МЛ позволяет управлять пространственным распределением примесей (O, N, C) и вторичных фаз в ВЭС системы Co-Cr-Fe-Ni-Ti, формируя комплексный механизм упрочнения. Показано, что вторичные фазы в сплавах данной системы в зависимости от их количества и распределения в сплаве могут играть как упрочняющую, так и охрупчивающую роль. Благодаря чередованию стадий измельчения и охлаждения оксинитриды преимущественно концентрируются в объеме зёрен ГЦК-матрицы ВЭС, а не на их границах. Такое распределение подавляет хрупкость и усиливает эффект дисперсного упрочнения.

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

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

6. Методом *in situ* ПЭМ установлены механизмы и температурные стадии взаимодействия алмаза с ВЭС системы Co-Cr-Fe-Ni-Ti в композитах. До 600 °C взаимодействие отсутствует. При 600 °C – 700 °C на поверхности алмаза формируются нанокластеры на основе никеля. Они служат предшественниками никельсодержащих покрытий, которые образуются в результате поверхностной диффузии компонентов ВЭС и катализируют переход алмаза в графитоподобный углерод. При 700 °C – 900 °C происходит селективное взаимодействие графитоподобного углерода с ВЭС с образованием двойного карбида $(\text{Cr},\text{Ti})_7\text{C}_3$. Таким образом, впервые выявлено функциональное разделение компонентов ВЭС: Ni, Co и Fe ответственны за каталитическую графитизацию, а Cr и Ti – за карбидообразование.

7. Разработаны дисперсно-упрочненные сплавы системы Co-Cr-Fe-Ni из элементарных порошков металлов с добавлением наночастиц WC или ZrO_2 путем МЛ и ГП. Оптимальный технологический режим получения данных ВЭС включает высокоэнергетическое периодическое МЛ (два цикла по 15 мин при 694 об./мин с промежуточным 5-минутным охлаждением при 30 об./мин, на ПЦМ «Активатор» 2sl; соотношение масс шаров к порошку 15:1) и ГП при температуре, исключающей деградацию алмазов в композитах (950 °C, 35 МПа, 3 мин).

8. Исследованы и выявлены закономерности влияния типа модифицирующих добавок (WC или ZrO_2) и их содержания (0,5, 1, 2 об.%) на фазовый состав, микроструктуру и механические свойства композиционных материалов на основе системы Co-Cr-Fe-Ni, синтезированных методом МЛ с последующим ГП. Наилучшими механическими и трибологическими свойствами обладает сплав $(\text{CoCrFeNi}) + 1\% \text{WC}$ (твердость 73,0 HRA, предел прочности при растяжении 1,29 ГПа, при изгибе более 2,2 ГПа, относительное удлинение 1,35 %).

9. Среди сплавов системы Co-Cr-Fe-Ni, дисперсно-упрочненных наночастицами WC и ZrO_2 , и сплавов системы Co-Cr-Fe-Ni-Ti, дисперсионно-упрочненных вторичными фазами,

максимальные механические свойства были достигнуты в сплаве $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}}$. Однако, управление содержанием и распределением дисперсных вторичных фаз представляет собой значительно более сложную технологическую задачу по сравнению с контролем за упрочняющими наночастицами WC или ZrO_2 в композитах системы Co-Cr-Fe-Ni.

10. На основании результатов сравнения свойств сплавов для изготовления АРИ выбраны композиции: $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}}$ и $(\text{CoCrFeNi}) + 1\% \text{WC}$. По оптимизированным технологическим параметрам МЛ и ГП изготовлены экспериментальные партии алмазных сегментов состава $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}}$, $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}} + 2\% \text{ПКМ}$, $(\text{CoCrFeNi})_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}} + 4\% \text{ПКМ}$, $(\text{CoCrFeNi}) + 1\% \text{WC} + 4\% \text{ПКМ}$. С использованием полученных сегментов изготовлены модельные образцы кольцевых алмазных сверл.

11. Проведены стендовые испытания кольцевых алмазных сверл в условиях, моделирующих их условия работы при обработке абразивных материалов: сверление армированного бетона с подачей охлаждающей жидкости на предприятии ООО «ТД Кермет» (г. Москва), (Акт производственных испытаний № 16/02-2026, Приложение В). Наилучшие результаты продемонстрированы при использовании сверл со связкой $\text{CoCrFeNi}_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}} + 2\% \text{ПКМ}$: средняя скорость сверления инструмента 5,1 см/мин, удельный износ сегментов 0,036 мм/мин, удельный износ, нормированный на метр проходки, 0,73 мм/м. По результатам испытаний установлено, что данная связка обеспечивает эффективную работу инструмента в режиме самозатачивания. Кольцевые алмазные сверла на основе связки $\text{CoCrFeNi}_{96}\text{Ti}_4^{\text{II}} + 2\% \text{ПКМ}$ пригодны к использованию и рекомендованы к практическому применению в серийном производстве алмазных кольцевых сверл, предназначенных для сверления железобетона с подачей охлаждающей жидкости в зону резания.

12. Зарегистрировано в депозитарии ноу-хау НИТУ «МИСиС» № 09-732-2024 ОИС от 03.10.2024 ноу-хау «Алмазный инструмент со связкой на основе высокоэнтروпийного сплава для сухого сверления железобетонных изделий» (Приложение А).

13. Разработана и зарегистрирована технологическая инструкция на производство алмазных сегментов на основе средне- и высокоэнтропийных связок для изготовления алмазных сверл, используемых в процессах мокрого сверления железобетона (ТИ 71-11301236-2025, Приложение Б).

Статьи по теме диссертации, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК и входящие в базы данных Web of Science и Scopus:

1. Berezin M.A., Zaitsev A.A., Romanenko B.Y., Loginov P.A. Effect of mechanical alloying modes on the microstructure, phase composition, and mechanical properties of powder high-entropy Co-Cr-Fe-Ni-Ti alloys // *Physics of Metals and Metallography*. – 2024. – Vol. 125. – P. 1472–1485. ISSN 1555-6190, 0031-918X. <https://doi.org/10.1134/S0031918X24601707>.

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

3. Березин М.А., Зайцев А.А., Скорописцев В.К., Муканов С.К., Логинов П.А. Влияние дисперсных наночастиц WC и ZrO_2 на структуру, механические и трибологические свойства среднеэнтропийных порошковых сплавов Co-Cr-Fe-Ni // *Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. – 2026. – Т. 20. – № 1. – С. 45-58. ISSN 2412-8767, 1997-308X, <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2026-1-45-58>.

Ноу хау

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