

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА ім. І.М. ФРАНЦЕВИЧА

МАКАРЕНКО ОЛЕНА СЕРГІЇВНА

УДК 539.26:669.017.15:620.178.152

**ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРНО-ФАЗОВИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ ТА
ТЕРМОСТАБІЛЬНІСТЬ ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ СПЛАВІВ
СИСТЕМИ Cr–Fe–Co–Ni І ПОКРИТТІВ VNbTiHfZr**

Спеціальність 05.02.01 – Матеріалознавство

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Київ – 2021

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича Національної академії наук України, м. Київ.

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор, **Карпець Мирослав Васильович**, виконуючий обов'язки завідувача кафедри фізичного матеріалознавства та термічної обробки Інституту матеріалознавства та зварювання ім. Є.О. Патона Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор, **Дурягіна Зоя Антонівна**, завідувач кафедри матеріалознавства та інженерії матеріалів Національного університету «Львівська політехніка»

доктор фізико-математичних наук, професор, **Рудь Олександр Дмитрович**, завідувач відділу фізики дисперсних систем Інституту металофізики імені Г.В. Курдюмова НАН України.

Захист відбудеться «20» вересня 2021 р. о 10⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.207.03 в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України за адресою: 03142, м. Київ-142, вул. Кржижановського, 3.

З дисертацією можна ознайомитися в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України: 03142, м. Київ-142, вул. Кржижановського, 3.

Автореферат розісланий «13» серпня 2021 р.
Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради Д 26.207.03
кандидат технічних наук



О.В. Хоменко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

На даний час металеві багатокомпонентні сплави є новим та перспективним напрямком дослідження і тому підвищену увагу науковці приділяють високоентропійним сплавам (ВЕС). Вони мають високі механічні та технологічні властивості, зокрема, високу термічну стабільність, покращені характеристики твердості, міцності, зносостійкості, стійкості до окислення та корозії, а також здатність до деформаційного зміцнення. У ВЕСах присутні принаймні п'ять металічних елементів з вмістом кожного елемента від 5 до 35 ат. %. J.W. Yeh припустив, що багатокомпонентні сплави внаслідок своєї високої ентропії змішування будуть утворювати тверді розчини (ОЦК, ГЦК), а не складні мікроструктури з декількома сполуками.

Аналіз літературних даних свідчить про наступне: 1) в більшості випадків у ВЕСах формуються тверді розчини заміщення та 2) кількість фаз, яка спостерігається в сплавах, значно менша, ніж максимальна кількість фаз, передбачена правилом фаз Гіббса. Важливою інформацією для даних матеріалів при використанні є знання про стабільність їх кристалічної структури у відповідних температурних інтервалах та вплив режимів термічної обробки на їх експлуатаційні властивості.

Суттєвий вклад у напрямку розробки високоентропійних сплавів і покриттів вносять як закордонні науковці (J.W. Yeh, В. Cantor, S. Ranganathan та ін.), так і вітчизняні (Фірстов С.О., Горбань В.Ф., Крапівка М.О., Баглюк Г.А., Юркова О.І. та ін.). Проте, досліджень даного класу матеріалів високотемпературним *in situ* рентгеноструктурним аналізом досить мало, а різноманітність по атомному складу сплавів має суттєвий вплив на їх механічні властивості.

Отже, для цілеспрямованого пошуку хімічного складу нових ВЕСів необхідно науково обґрунтовано прогнозувати фазовий склад та враховувати особливості структурно-фазових перетворень у досліджуваних матеріалах. Надзвичайно важливим також є вплив термообробок на фазовий склад сплавів і покриттів. Отже, тема дисертаційної роботи є актуальною.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота відповідає основним науковим напрямкам робіт Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича (ІПМ) та виконана в рамках тем бюджетних НДР ІПМ: «Закономірності структуроутворення та зміцнення еквіатомних (високоентропійних) сплавів у порівнянні із складнолегованими сплавами на основі титану, заліза та цирконію» (№ 0112U002081, 2012–2016 рр.); «Шляхи підвищення високотемпературних властивостей високоентропійних сплавів за рахунок стійкості структури та адгезійної міцності границь для засобів національної безпеки та оборони» (№ 0118U006215, 2018–2019 рр.), «Закономірності формування підвищення механічних властивостей, зокрема, міцності, жаростійкості у складнолегованих

(у тому числі, високоентропійних) сплавах із зниженою питомою вагою» (№ 0119U100656, 2019–2022 рр.).

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є встановлення залежності фазового складу, структури та механічних властивостей від хімічного складу та температури відпалу литих високоентропійних сплавів CrFeCoNiMn , CrFeCoNiVAl_x , $\text{Cr}_{15}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{30}\text{Mo}_{10}\text{Ta}_5\text{Ti}_5$, $\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_{15}\text{Al}_{10}$, CrVMoTaNb і покриттів VNbTiHfZr .

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні завдання:

1. Встановити взаємозв'язок між фазовим складом та механічними властивостями ВЕСів різного складу, отриманих дуговим переплавом у вихідному та відпаленому станах.

2. Використовуючи метод високотемпературної рентгенівської дифракції, встановити закономірності зміни коефіцієнтів термічного розширення ВЕСів з різною кристалічною структурою.

3. Виявити вплив деформації на фазовий склад і механічні властивості високоентропійного сплаву $\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_{15}\text{Al}_{10}$ та встановити характеристики зносостійкості сплаву при терті.

4. Визначити термічну стабільність кристалічної структури та механічних властивостей ВЕСу $\text{Cr}_{15}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{30}\text{Mo}_{10}\text{Ta}_5\text{Ti}_5$.

5. Дослідити взаємозв'язок між фазовим складом та механічними властивостями високоентропійних покриттів VNbTiHfZr , отриманих вакуумно-дуговим напиленням у різних атмосферах.

Об'єкт дослідження – закономірності та механізми формування структурно-фазових станів у високоентропійних сплавах різного хімічного складу та покриттях на їх основі.

Предмет дослідження – фазовий склад, структура, коефіцієнт термічного розширення, механічні та експлуатаційні властивості високоентропійних литих, відпалених і деформованих сплавів і покриттів у вихідному стані та після відпалу.

Методи дослідження. Для досягнення поставленої мети були використані методи рентгеноструктурного аналізу (Ultima IV, ДРОН-УМ1 з високотемпературною приставкою УВД-2000) з використанням комплексу обробки дифрактограм PowderCell 2.4; растрова електронна мікроскопія (РЕМ-106I, Superprobe-733); оптична електронна мікроскопія; автоматичне мікроіндентування (Мікрон-гамма); енергодисперсійний рентгенофлуоресцентний аналіз (ЕДРФА, «EXPERT 3L»); прокатний стан ДУО-500, машина тертя МТ-68Т.

Наукова новизна одержаних результатів.

1. В сплавах системи CrFeCoNiVAl_x (де $x=0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0$) виявлено зміну фазового складу, мікроструктури та механічних властивостей у вихідному та відпаленому станах (при 1073–1373 К, у вакуумі протягом 2 год). Показано, що в досліджуваному концентраційному інтервалі зміни вмісту алюмінію в литих сплавах відбувається наступна зміна фазового складу: $\sigma (\text{FeCr}) + \text{ГЦК} \rightarrow \text{В2} \rightarrow \text{В2} + \text{ОЦК}$ та показано вплив температури відпалу на фазовий склад сплавів.

Встановлено, що сплав без алюмінію має високу термічну стабільність і залишається двофазним σ (FeCr) + ГЦК в температурному інтервалі 1073–1373 К. Після відпалів у сплавах із вмістом алюмінію $x = 0,5$ і $1,0$ крім впорядкованої В2 структури зафіксовано тетрагональну σ -фазу типу FeCr, а у сплавах із вмістом алюмінію $x = 2$ та 3 формуються тільки фази В2 і ОЦК.

2. Показано, що в сплаві CrFeCoNiVAl тетрагональна σ -фаза типу FeCr формується у приповерхневому шарі відпаленого зразка, на границях зерен та вільних поверхнях, як при *in situ* дослідженні в інертній атмосфері, так і під час відпалів у вакуумі.

3. Вперше методом високотемпературної рентгенівської дифракції досліджено високоентропійні сплави з різною кристалічною структурою – ГЦК, В2 та ОЦК та виявлено, що експериментально встановлене даним методом та теоретично розраховане (за правилом суміші) значення коефіцієнта термічного розширення для ВЕСу з ГЦК структурою практично не відрізняються, у той час як для сплавів з ОЦК структурою помічено суттєву різницю, що пов'язано з щільністю заповнення цих структур.

4. Методом високотемпературної дифракції у сплаві CrFeCoNiMn встановлено зміну фазового складу сплаву при відпалі на повітрі: ГЦК \rightarrow ГЦК + MnO (873 К) \rightarrow ГЦК + MnO + Me₃O₄ (1073–1273 К). Виявлено, що після повного видалення з поверхні зразка оксидної плівки, сплав – однофазний з матричною ГЦК структурою, характерною для вихідного стану даного сплаву.

5. Встановлено, що термічна обробка ВЕСу Cr₁₅Fe₂₀Co₁₅Ni₃₀Mo₁₀Ta₅Ti₅ у вакуумі в інтервалі температур 1123–1373 К протягом 1 год не приводить до зміни фазового складу сплаву і механічних властивостей, що вказує на стабільність кристалічної структури в указаному інтервалі температур.

Практичне значення одержаних результатів.

Розроблено зносостійкий сплав Cr₂₀Fe₂₅Co₁₀Ni₂₀Mn₁₅Al₁₀, а також термостабільний жароміцний сплав Cr₁₅Fe₂₀Co₁₅Ni₃₀Mo₁₀Ta₅Ti₅ та запропоновано використовувати його для виготовлення лопаток газотурбінних двигунів, які працюють до температури 1373 К.

Матеріали дисертації підтверджено актом промислових випробувань фрез з твердого сплаву, зміцнених шляхом нанесення високоентропійних покриттів VNbTiHfZr, що призвело до підвищення їх працездатності в 10 разів (катод розроблено в ІПМ НАНУ, напилення проведено в ННЦ ХФТІ).

Матеріали дисертації впроваджено у навчальний процес на факультеті технічних систем і енергоефективних технологій Сумського державного університету в курсах «Металознавство та основи термічної обробки», «Дизайн нових матеріалів», «Технологія нанесення та властивості покриттів» спеціальності 6.132 «Матеріалознавство»; «Наукові основи вибору матеріалу і прогресивних зміцнюючих технологій» спеціальності 8.132 «Матеріалознавство» (акт впровадження від 25.05.2021).

Особистий внесок здобувача. Авторка провела пошук та аналіз літературних даних і безпосередньо брала участь у виконанні всіх експериментальних досліджень з рентгенівської дифракції, мікроскопії, і

досліджень зносостійкості на машині тертя. Нею особисто здійснені усі дослідження високоентропійних сплавів CrFeCoNiVAl_x , проведено теоретичні та експериментальні розрахунки по цій системі. Внесок автора у спільні публікації за матеріалами дисертації полягає у плануванні та виконанні переважної частини експериментальних робіт, узагальненні та обґрунтуванні отриманих результатів і підготовці статей до друку. Разом з науковим керівником д.ф.-м.н., проф. Карпцем М.В. сформульовано мету та завдання роботи, обрано матеріали та методи їх досліджень, проведено обробку даних рентгеноструктурного аналізу та обговорено отримані результати.

Отримання зразків аргонно-дуговим методом та відпал здійснювалися разом із ст.н.с., к.т.н. Крапівкою М.О. (ІПМ ім. І.М. Францевича НАН України); отримання зразків вакуумно-дуговим напиленням здійснювалося д.т.н., пров. н.с. Андреевим А.О. (Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут»); визначення мікротвердості та модуля Юнга сплавів і обговорення отриманих результатів – спільно з пров.н.с., д.т.н. Горбанем В.Ф. (ІПМ ім. І.М. Францевича НАН України); мікроструктурні дослідження сплавів – спільно з н.с. Рокицькою О.А. (ІПМ ім. І.М. Францевича НАН України), ст.н.с., к.ф.-м.н. Даниленко М.І. (ІПМ ім. І.М. Францевича НАН України), н.с. Самелюком А.І. (ІПМ ім. І.М. Францевича НАН України) та з пров. інж. Романенко Ю.М. (Центр електронної мікроскопії НТУУ „КПІ ім. Ігоря Сікорського”); зносостійкість матеріалу досліджено спільно з д.т.н., проф. Чернегою С.М. (кафедра МТО НТУУ „КПІ ім. Ігоря Сікорського”) і наук. співр. Костенко О.Д. (ІПМ ім. І.М. Францевича НАН України); прокатку матеріалу проводили спільно з к.т.н., с.н.с. Назаренко В.А. (ІПМ ім. І.М. Францевича НАН України); контроль концентрації хімічних елементів у зразках – спільно з Бибою Є.Г. (НТУУ „КПІ ім. Ігоря Сікорського”), відпал зразків – спільно з Хоменко А.І. (ІПМ ім. І.М. Францевича НАН України).

Апробація результатів роботи. Основні результати дисертаційної роботи були представлені на наступних фахових конференціях: Міжнародна науково-технічна конференція „Матеріали для роботи в екстремальних умовах-4” (Київ, Україна, 2012), «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 9» (Київ, 2019) та «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 10» (Київ, 2020); XIV та XV Міжнародні конференції «Фізика та технологія тонких плівок і наноструктур (наносистем) (Івано-Франківськ, Україна, 2013, 2015); 4-я, 5-я, 6-я Международная конференция HighMatTech (Київ, Україна, 2013, 2015, 2019); XII та XIII Всеукраїнські науково-практичні конференції «Спеціальна металургія: вчора, сьогодні, завтра» (Київ, Україна, 2015); 4-я Международная Самсоновская конференция «Материаловедение тугоплавких соединений» (Київ, Україна, 2014); III Міжнародна науково-технічна конференція молодих учених та студентів «Актуальні задачі сучасних технологій» (Тернопіль, Україна, 2014), V Международная научно-техническая конференция «Перспективные технологии, материалы и оборудование в литейном производстве» (Краматорск, 2015).

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 18 наукових праць у виданнях, фахових у галузі технічних наук, з яких 6 статей, що індексуються міжнародними наукометричними базами даних SCOPUS та 12 тез доповідей у збірниках матеріалів конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, загальних висновків, переліку використаних джерел. Викладена на 6,9 авторських аркушах, включає 39 таблиць, 59 рисунків, 3 додатки, список використаних джерел із 177 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність обраної теми дисертаційної роботи та її зв'язок з науковими програмами; сформульовано мету та завдання дослідження; визначено методи, об'єкт і предмет дослідження, а також наукову новизну отриманих результатів і їх практичне значення; вказано особистий внесок автора; наведено дані щодо апробації роботи, кількість публікацій; наводяться дані про структуру та обсяг дисертації.

Перший розділ дисертації присвячено аналізу літературних даних із досліджуваної тематики. У даному розділі представлено основні фактори, які впливають на формування фаз у ВЕСах, наведено різноманітні методи виготовлення багатокомпонентних сплавів і покриттів. Зроблено детальний аналіз основних кристалічних структур, які можуть утворюватися у високоентропійних сплавах. Розглянуто фізико-механічні властивості ВЕСів. Представлено результати досліджень з визначення коефіцієнта лінійного термічного розширення сплавів, а також показано вплив температури на фазовий склад ВЕСів і висвітлено області можливого їх застосування.

На основі узагальнення літературних даних зроблено огляд невирішених проблем, які полягають у розробці алгоритму вибору концентрації вихідних елементів ВЕСів і пошуків шляхів підвищення стабільності фазового складу сплавів і покриттів під впливом температури та деформації, що визначають їх властивості з метою перспективного використання.

У **другому** розділі наведено відомості про використані матеріали, обґрунтовано вибір об'єктів дослідження, описані методики виготовлення та методологія дослідження кристалічної структури, мікроструктури та механічних властивостей об'єктів дисертаційної роботи.

Вихідні матеріали – метали з чистотою не гірше 99 %. Литі зразки отримано методом аргонно-дугової плавки в печі МФІ-9-3 у захисному середовищі аргону. Охолодження розплавів після виплавки відбувалось зі швидкістю близько 80–100 К/с. Мішені для вакуумно-дугового напилення виготовляли з ВЕСу VNbTiHfZr методом аргонно-дугової плавки. В якості підкладки використовували поліровані пластини з нержавіючої сталі 12X18H9T.

Основним методом дослідження об'єктів використано рентгенівську дифракцію при кімнатній (ДРОН УМ-1 та Ultima IV) і високих температурах (ВТД, камера УВД-2000) з використанням монохроматичного $\text{CuK}\alpha$ -

випромінювання ($\lambda=0,15418$ нм). Фокусування здійснювалося за методом Брега-Брентано. Монокристал графіту, встановлений на дифрагованому пучку, використовували як монохроматор. Даний метод дозволяє отримати інформацію про кристалічну структуру досліджуваних матеріалів, а високотемпературна рентгенівська дифракція дозволяє відслідковувати зміну кристалічної структури сплаву в режимі *in situ*. Для обробки даних дифрактометричного експерименту використано повнопрофільний аналіз рентгенівських спектрів від суміші полікристалічних фазових складових із застосуванням комплексу програм PowderCell 2.4, наявність текстури в зразках враховувалась за допомогою моделі Marsh-Dollase. Мікроструктурні дослідження сплавів проводили за допомогою растрового електронного мікроскопа PEM-106I (Selmi), оснащеного системою енергодисперсійного аналізу (EDS), Jeol Superprobe-733, трансмісійного JEM-2100F та оптичного мікроскопа MIM-8. Дослідження механічних характеристик проводили методом мікроіндентування на приладі „Мікрон-гамма” при навантаженні $F = 0,2-0,3$ Н алмазною пірамідою Берковича з кутом заточки 65° в умовах автоматичного навантаження та розвантаження протягом 30 с при кімнатній температурі. Контроль концентрації хімічних елементів у зразках проводили методом неруйнівного енергодисперсійного рентгенофлуоресцентного аналізу (ЕДРФА) «EXPERT 3L». Випробування зносостійкості проводили на машині тертя зі швидкістю 0,07 м/с при навантаженні 3 кг (НТУУ «КПІ ім. І. Сікорського») та на машині тертя МТ – 68 М (ПІМ НАНУ) при роботі на повітрі без мастила за схемою вал (контртіло зі сталі 65Г з твердістю HRC 55–57) – вкладиш при тискові 0,5 та 1,0 МПа та швидкостях ковзання 6–12 м/с. Прокатка зразків здійснювалася на стані ДУО-500 при кімнатній температурі зі ступенем деформації за один прохід порядку 15 %.

У **третьому розділі** розглянуті результати впливу температури на зміну фазового складу сплавів базової системи Cr–Fe–Co–Ni, додатково легованої елементами, які обирались з урахуванням концентрації ($s+d$) валентних електронів на атом (VEC) та розрахованої ентропії змішування сплавів (S_{mix}).

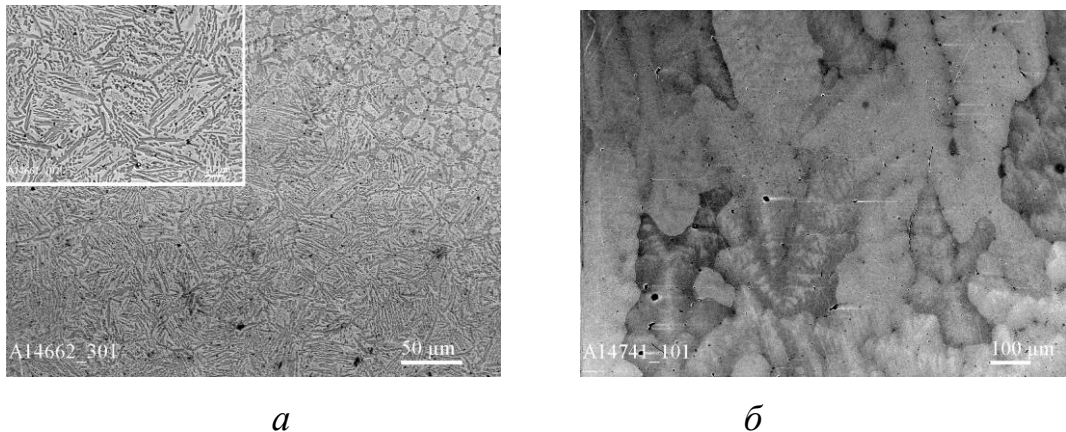
У табл. 1 представлено результати дослідження впливу концентрації алюмінію на фазовий склад системи CrFeCoNiVAl_x (де $x = 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0$) у литому стані. Виявлено, що зі збільшенням вмісту алюмінію зменшується VEC сплавів і фазовий склад змінюється від двофазного $\sigma + \Gamma\text{ЦК}$ без вмісту алюмінію, до однофазного на основі твердого розчину з впорядкованою по типу В2 структурою при $x = 0,5$ та 1 і до двофазного на основі твердих розчинів з В2 + ОЦК структурами при $x = 2$ та 3.

Встановлено, що легування алюмінієм (0,5–2,0) призводить до зменшення періоду ґратки фази з В2 структурою, а також підвищує мікротвердість сплаву зі збільшенням VEC. Збільшення кількості алюмінію до $x = 3$ призводить до зростання періодів ґраток обох фазових складових, що обумовлено підвищеним вмістом алюмінію.

Таблиця 1 – Концентрація валентних електронів на атом, фазовий склад, періоди ґраток і механічні властивості сплавів CrFeCoNiVAl_x

Склад сплаву	VEC, ел./ат.	S _{mix} , Дж·моль ⁻¹ К ⁻¹	Фазовий склад		Період ґратки, нм	H _{ГТ} , ГПа	E _Г , ГПа
			Тип структури	Мас. %			
Al ₀	7,68	13,4	σ	53	0,8831	4,8	150
			ГЦК	47	0,3599		
Al _{0,5}	7,18	14,7	B2	100	0,2896	7,5	155
Al _{1,0}	6,85	14,9	B2+сліди ОЦК	~ 100	0,2895	8,0	155
Al _{2,0}	6,28	14,5	B2	92	0,2891	11,5	190
			ОЦК	8	0,292		
Al _{3,0}	5,87	13,9	B2	90	0,2908	8,2	160
			ОЦК	10	0,294		

Встановлено, що сплав без алюмінію має характерну структуру двофазних сплавів, які містять велику кількість σ-фази (рис. 1, *a*). Сплав із вмістом алюмінію $x = 0,5$ має типову структуру однофазного твердого розчину – великих поліедричних зерен з тонкими границями. Підвищення вмісту алюмінію до $x = 3$ призводить до суттєвих змін у мікроструктурі сплаву (рис. 1, *б*) – спостерігається явище дендритної ліквідації, що відповідає утворенню двох твердих розчинів з близькими значеннями періоду ґратки.



a) $x=0$; *б)* $x=3,0$

Рисунок 1 – Мікроструктури литих ВЕСів CrFeCoNiVAl_x (PEM)

Дослідження мікротвердості та модуля Юнга показало немонотонну залежність від вмісту алюмінію. Найвищими значеннями мікротвердості – 11,5 ГПа та модуля Юнга – 190 ГПа характеризується сплав із вмістом алюмінію $x = 2$. Збільшення вмісту алюмінію до $x = 3$ призводить до зниження значень як H_{ГТ}, так і E_Г.

Відпали вихідних зразків проводили при температурах 1073, 1173, 1273 і 1373 К протягом 2 год у вакуумі. Результати рентгеноструктурного аналізу сплавів CrFeCoNiVAl_x після відпалу представлено на рис. 2–6.

Встановлено, що у сплаві без алюмінію в усьому інтервалі відпалів (1073–1373 К) фазовий склад залишається незмінним (рис. 2, а) – σ + ГЦК. Зафіксовано зміну тільки в кількісному співвідношенні фаз. Формування у сплаві двох фаз підтверджено мікроструктурними дослідженнями (рис. 2, б). Виявлено, що після відпалу при 1373 К періоди ґраток досліджуваних фаз менші, ніж у вихідному стані, що ймовірно за все пов'язано з перерозподілом атомів у кристалічній ґратці, а також зниженням внутрішніх напружень. Мікротвердість зразків поступово зростає після відпалів при 1073–1273 К, а після відпалу при 1373 К – знижується, що викликано зменшенням вмісту σ -фази.

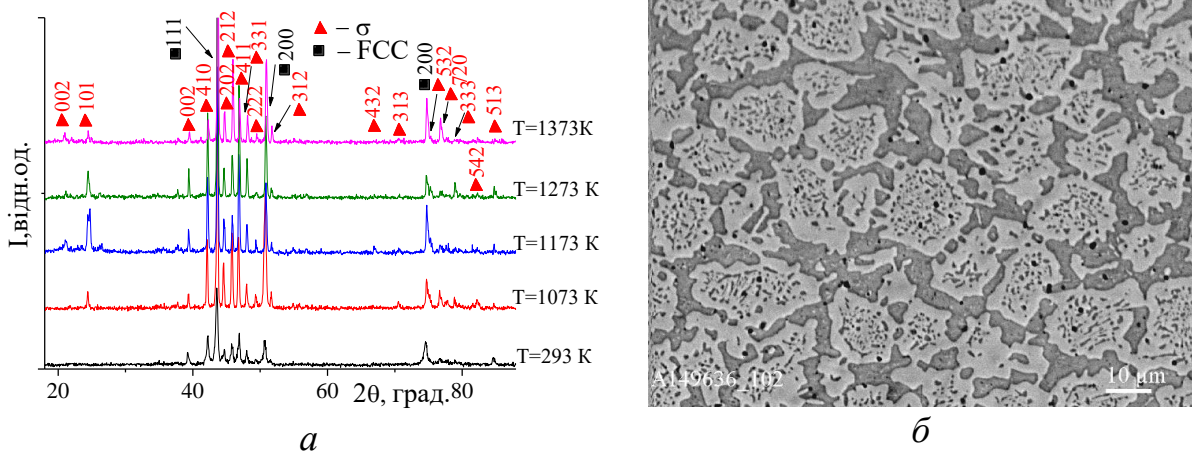


Рисунок 2 – Дифракційні спектри ВЕСу CrFeCoNiV у вихідному та відпаленому станах при 1073, 1173, 1273 і 1373 К протягом 2 год у вакуумі (а) та мікроструктура сплаву (РЕМ) після відпалу при 1173 К протягом 2 год у вакуумі (б)

Значення модуля пружності зразків після відпалу в усьому інтервалі температур знаходяться на рівні ~ 170 ГПа.

Відпал вихідного однофазного зразка сплаву із вмістом алюмінію $x = 0,5$ призводить до суттєвої зміни фазового складу сплаву – в інтервалі температур 1073–1273 К окрім В2 структури, зафіксовано наявність σ -фази, причому найбільшу її кількість зареєстровано при 1073 К (рис. 3). Також варто відмітити, що при 1373 К рентгенографічно зареєстровано 100 мас. % σ -фази ($a = 0,8791$, $c = 0,4567$ нм). Найбільше значення мікротвердості зразків спостерігається після відпалу при 1373 К – 11 ГПа, при модулі пружності 200 ГПа.

Відпал еквіатомного шестикомпонентного сплаву CrFeCoNiVAl (рис. 4) при 1073 К, аналогічно зі сплавом $\text{Al}_{0,5}$, призводить до формування σ -фази (32 мас. %). В інтервалі температур 1073–1273 К період ґратки σ -фази незмінний, але фіксується перерозподіл фаз – при 1173 К кількість σ -фази знижується до 12 мас. %, а при 1273 К – збільшується до 28 мас. %. При

1373 К зареєстровано 100 мас. % B2. Максимальні значення мікротвердості зафіксовано при 1073 К – 9,5 ГПа та модуля пружності 190 ГПа.

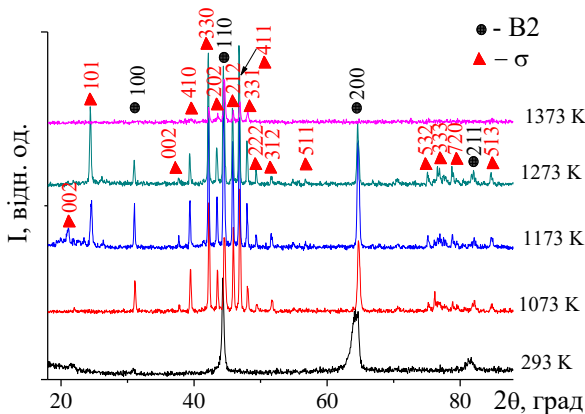


Рисунок 3 – Дифракційні спектри VECu CrFeCoNiVA_{10.5} у вихідному та відпаленому станах при 1073, 1173, 1273 і 1373 К протягом 2 год у вакуумі

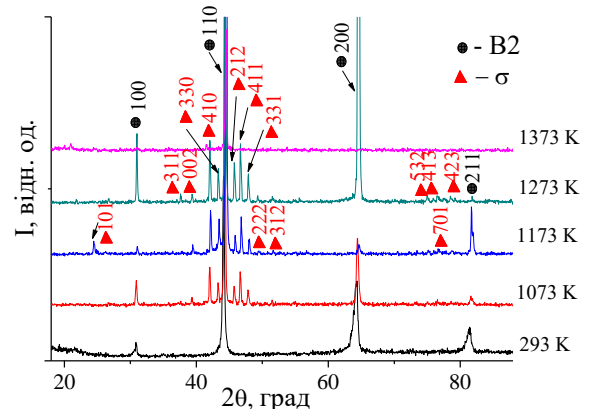


Рисунок 4 – Дифракційні спектри VECu CrFeCoNiVA₁ у вихідному та відпаленому станах при 1073, 1173, 1273 і 1373 К протягом 2 год у вакуумі

Сплав CrFeCoNiVA_{12.0} після відпалу при 1073 К містить 100 мас. % B2 (рис. 5). При 1173 К зафіксовано невелику кількість фази з ОЦК структурою (~4 мас. %), при 1273 К знову рентгенографічно фіксується 100 мас. % B2, в той час як при 1373 К фіксується значна зміна в кількісному співвідношенні фаз – 62 мас. % B2. Також необхідно зазначити, що в усьому інтервалі температур відпалу фаза з B2 структурою має майже незмінний період ґратки. Сплав CrFeCoNiVA_{12.0} після відпалу при 1273 К має найменші значення мікротвердості – 8 ГПа, в той час як модуль пружності в усьому досліджуваному інтервалі температур відпалу характеризується величиною 160 ГПа.

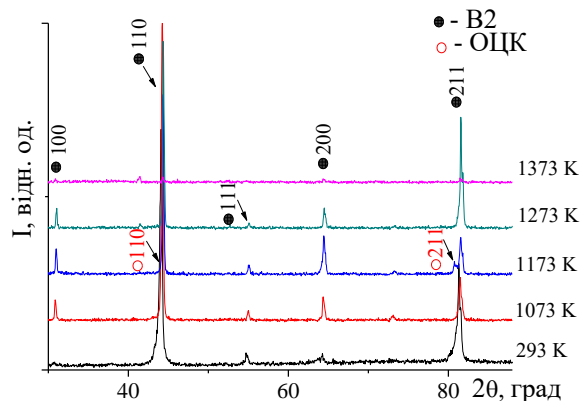


Рисунок 5 – Дифракційні спектри VECu CrFeCoNiVA_{12.0} у вихідному та відпаленому станах при 1073, 1173, 1273 і 1373 К протягом 2 год у вакуумі

Сплав CrFeCoNiVA_{13.0} після відпалу при 1073 К, крім фази з B2 структурою, має сліди фази з ОЦК структурою, про що свідчить

розширення максимуму [211] (рис. 6, а). Після відпалів при 1173–1373 К, крім фази з В2 структурою, фіксується фаза з ОЦК структурою. Зменшення періоду ґратки фази з В2 структурою в порівнянні з вихідним станом пов'язано з протіканням процесів перерозподілу атомів в кристалічній ґратці, а також зниженням внутрішніх напружень. Максимальні значення як мікротвердості, так і модуля пружності зафіксовано після відпалу при 1273 К – із фазовим складом 87 мас. % В2 та 13 мас. % ОЦК. На рис. 6, б представлено мікроструктуру сплаву CrFeCoNiVAl_{3,0} після відпалу у вакуумі при 1073 К протягом 2 год, на якій спостерігається дендритна структура.

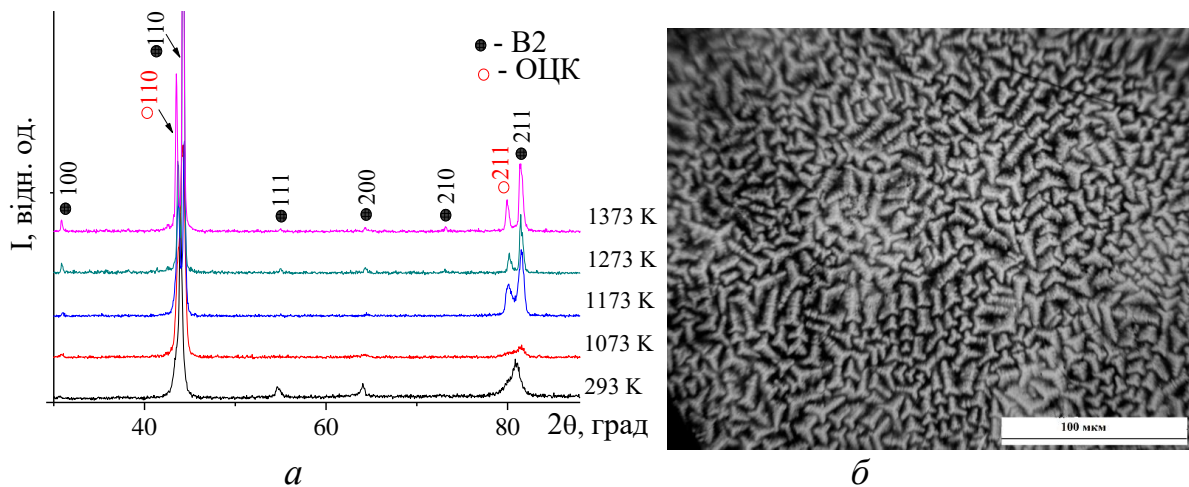


Рисунок 6 – Дифракційні спектри ВЕСу CrFeCoNiVAl_{3,0} у вихідному та відпаленому станах при 1073, 1173, 1273 і 1373 К протягом 2 год у вакуумі (а) та мікроструктура сплаву CrFeCoNiVAl_{3,0} після відпалу при 1073К (б)

Оскільки попередні дослідження показали, що у вихідному еквіатомному сплаві CrFeCoNiVAl, що має значення $VEC = 6,85$ ел./ат., після відпалу відбувається формування σ -фази при 1073–1273 К, проведено додаткове дослідження даного сплаву методом високотемпературної рентгенівської дифракції (ВТД) в інтервалі температур 293–1073 К (табл. 2, рис. 7). Встановлено, що при кімнатній температурі сплав – однофазний із впорядкованою В2 структурою. При нагріві зразка в інтервалі температур 473–873 К в умовах ВТД фазовий склад не змінюється, проте збільшується період ґратки фази з В2 структурою, що викликано термічним розширенням ґратки. При температурі 1073 К крім В2 структури зафіксовано σ -фазу типу FeCr (рис. 7, табл. 2).

На рис. 8 представлено температурну залежність періодів ґратки фази з В2 структурою сплаву CrFeCoNiVAl, які апроксимуються в лінійному наближенні наступним рівнянням: $a = 0,2856 + 5,862 \cdot 10^{-6} \cdot T$. На основі отриманих періодів ґратки В2 структури визначено значення коефіцієнту термічного розширення (КТР) в інтервалі температур 293–873 К –

$\alpha = 21,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ та розраховано КТР за правилом сумішей, який становить $\alpha_{\text{теор.}} = 12,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Таблиця 2 – Фазовий склад, періоди ґратки та коефіцієнт текстури CrFeCoNiVAl залежно від температури

Температура зйомки, К	Фазовий склад		Періоди ґратки, a, c , нм	Коефіцієнт текстури, τ
	Тип структури	мас. %		
293	B2	100	0,2872	(0,48) ₂₀₀
473	B2	100	0,2886	(0,37) ₂₀₀
673	B2	100	0,2895	(0,34) ₂₀₀
873	B2	100	0,2907	(0,36) ₂₀₀
1073	B2	36	0,2918	(0,29) ₂₀₀
	$\sigma(\text{CrFe})$	64	0,8929 0,4658	(0,55) ₄₁₀

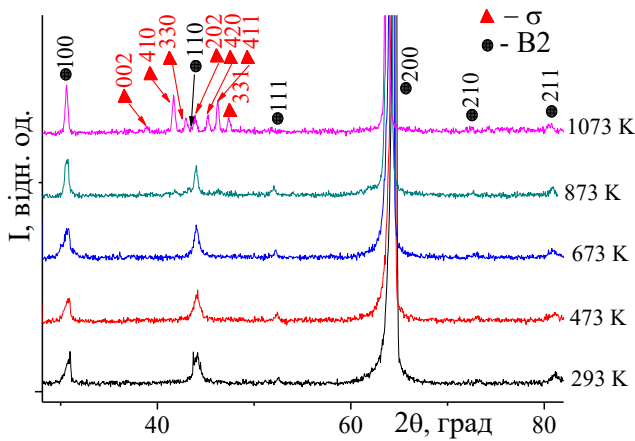


Рисунок 7 – ВТ *in situ* дифракційні спектри ВЕСу CrFeCoNiVAl в атмосфері гелію

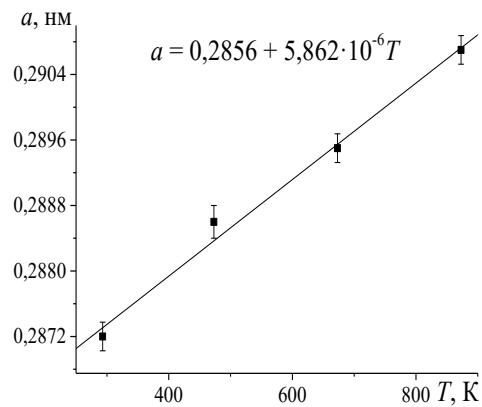


Рисунок 8 – Залежність періодів ґратки фази з B2 структурою від температури сплаву CrFeCoNiVAl

Для уникнення поверхневих ефектів під час витримки у ВТ рентгенівській камері на формування фазового складу поверхневого шару зразків проводили відпали у вакуумі при температурах 1073 та 1273 К протягом 2 год. Появи нових фаз не зафіксовано, проте відбувся перерозподіл фазових складових по глибині зразка. Фазовий склад на поверхні зразка становить 10 мас. % B2 + 90 мас. % σ . Після видалення поверхневого шару товщиною ~ 22 мкм σ -фаза рентгенографічно не реєструється. Встановлено, що виділення σ -фази спостерігається в основному на поверхні зразка, рідше на міжзеренних границях, а також у тілі зерен, і має видовжену голкоподібну форму (рис. 9). Текстура в напрямку [100] впорядкованої B2 структури фіксується протягом усього пошарового аналізу.

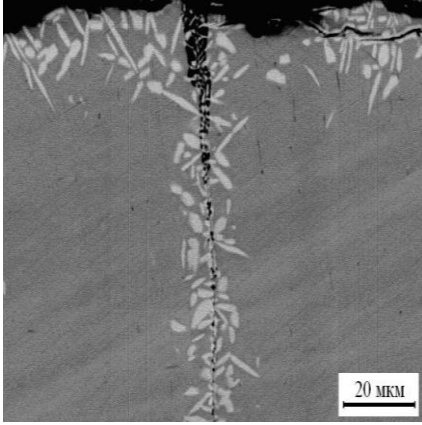


Рисунок 9 – Оптична мікροструктура сплаву CrFeCoNiVAI після відпалу у вакуумі при 1273 K протягом 2 год

Встановлено відмінність між експериментальними і теоретичними значеннями КТР в однофазному сплаві з B2 структурою. Тому методом ВТД досліджено принципово інший склад сплаву з ОЦК структурою. Обрано тугоплавкі перехідні елементи, які мають різну температуру плавлення, ОЦК-структуру і малий КТР (крім ванадію) та не мають поліморфних перетворень – Cr, V, Mo, Nb, Ta.

Виплавлений з вищезазначених елементів сплав має $S_{\text{mix}} = 13,4$ Дж·моль⁻¹·K⁻¹, VEC = 5,4 ел./ат., що, є передумовою формування фази з ОЦК кристалічною структурою і це підтверджується за допомогою рентгеноструктурного аналізу. Період кристалічної ґратки у вихідному стані дослідженого сплаву становить $a = 0,3170$ нм (рис. 10). Варто відзначити, що в усьому дослідженому інтервалі температур фіксується текстура в напрямку [200] ОЦК структури та збільшення періоду ґратки.

На рис. 11 представлена залежність періоду ґратки фази з ОЦК структурою від температури, яка апроксимується у лінійному наближенні наступним рівнянням:

$$a = 0,3152 + 6,304 \cdot 10^{-6} \cdot T.$$

При нагріві зразка від кімнатної до 1073 K в умовах ВТД вихідна фаза з ОЦК структурою зазнає термічного розширення без зміни її складу.

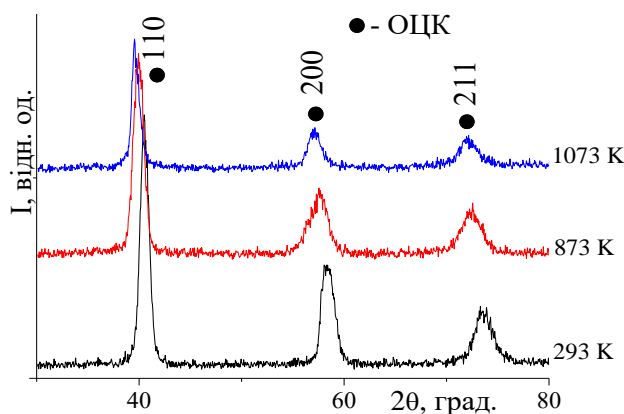


Рисунок 10 – Дифракційні спектри сплаву CrVMoTaNb в умовах ВТД

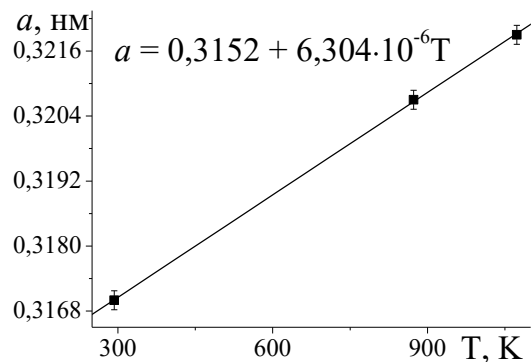


Рисунок 11 – Залежність періодів ґратки фази з ОЦК структурою від температури сплаву CrVMoTaNb

За значеннями періодів ґратки фази з ОЦК структурою розраховано значення КТР сплаву в інтервалі температур 293–1073 К, яке становить $19,8 \cdot 10^{-6}$ К, а розраховане за правилом сумішей – $\alpha_{\text{теор.}} = 6,4 \cdot 10^{-6}$ К.

Виявлено суттєву різницю між експериментальним та теоретично розрахованим значенням КТР для сплаву з ОЦК структурою, аналогічно до сплаву з В2 структурою. Тому було також проведено дослідження методом ВТД сплаву з ГЦК структурою.

Для дослідження методом ВТД сплаву з ГЦК структурою обрано сплав CrFeCoNiMn з $S_{\text{mix}} = 13,4$ Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$, VEC = 8.0 ел./ат, який кристалізується у ґратку з ГЦК структурою. Нагрів литого зразка CrFeCoNiMn від 293 до 873 К призводить до збільшення періоду ґратки фази з ГЦК структурою та рентгенографічно не фіксується формування інших фаз. Залежність періодів ґратки ГЦК твердого розчину від 293 К до 873 К представлена на рис. 12, яка проінтерпольована лінійною залежністю та змінюється у відповідності до рівняння:

$$a = 0,3594 + 5,118 \cdot 10^{-6} \cdot T.$$

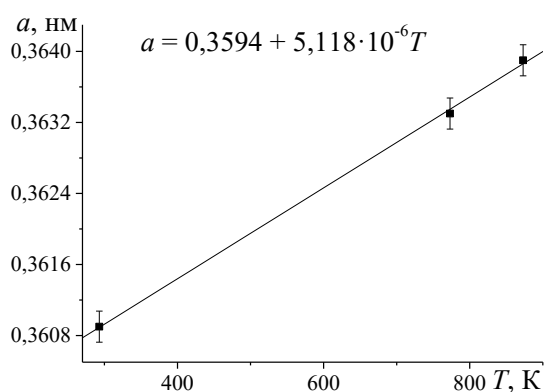


Рисунок 12 – Залежність періодів ґратки фази з ГЦК структурою від температури сплаву CrFeCoNiMn

При нагріванні литого зразка в умовах ВТД вихідна фаза з ГЦК структурою зазнає термічного розширення без зміни її складу в інтервалі температур від кімнатної до 873 К. На основі отриманих періодів ґратки з ГЦК структурою в інтервалі температур 293–873 К розраховано КТР – $14,2 \cdot 10^{-6}$ К $^{-1}$, а за правилом суміші значення $\alpha_{\text{теор.}} = 12,8 \cdot 10^{-6}$ К $^{-1}$, які відрізняються незначно.

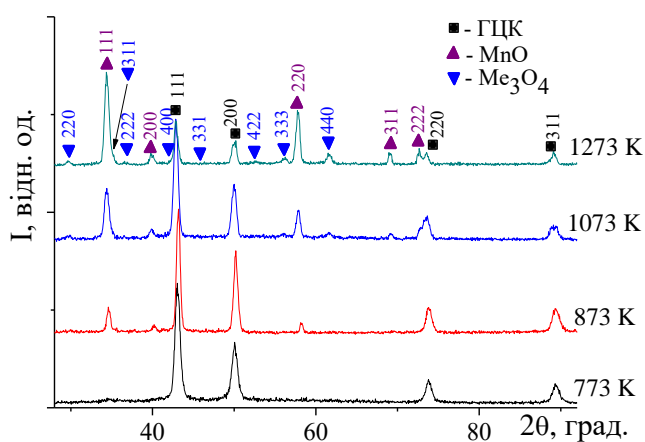


Рисунок 13 – Дифракційні спектри сплаву CrFeCoNiMn в умовах ВТ in situ дифракції

Вплив температури в інтервалі 293–1273 К на фазовий склад сплаву CrFeCoNiMn досліджено в умовах ВТД на повітрі. До 773 К зміни фазового складу не виявлено, а при 873 К було зафіксовано на поверхні зразка появу оксиду MnO (рис. 13, табл. 3). Утворення оксиду MnO можна пояснити більшою хімічною спорідненістю Mn по відношенню до кисню у порівнянні з іншими елементами сплаву.

Таблиця 3 – Температура зйомки, структура, період ґратки, вміст фази та коефіцієнт текстури зразка сплаву CrFeCoNiMn

Температура зйомки, К	Тип структури	Вміст фази, мас. %	Період ґратки, нм	Коефіцієнт текстури
293	ГЦК	100	0,3609	(0,72) ₂₀₀
773	ГЦК	100	0,3633	-
873	ГЦК	83	0,3639	(0,71) ₂₀₀
	MnO	17	0,4489	-
1073	ГЦК	70	0,3631	-
	MnO	17	0,4488	(0,46) ₁₁₁
	Me ₃ O ₄	13	0,8493	-
1273	ГЦК	32	0,3634	-
	MnO	57	0,4491	-
	Me ₃ O ₄	11	0,8615	-
293 К, охолодження після 1273 К	ГЦК	15	0,3576	-
	MnO	27	0,4447	-
	Me ₃ O ₄	58	0,8511	-
293 К, після зняття оксидного шару	ГЦК	100	0,3596	-

При температурах 1073 К і 1273 К, крім фазових складових ГЦК та MnO, у сплаві утворюється складний оксид Me₃O₄.

При охолодженні до кімнатної температури в сплаві виявлено зменшення періодів ґраток усіх трьох фазових складових (табл. 3), крім цього виявлено перерозподіл кількості фаз, обумовлений подальшим протіканням окислення при охолодженні. Наявність високого вмісту кисню у поверхневому шарі за рахунок формування оксидних фаз підтверджено методом енергодисперсійного рентгенфлуорисцентного аналізу.

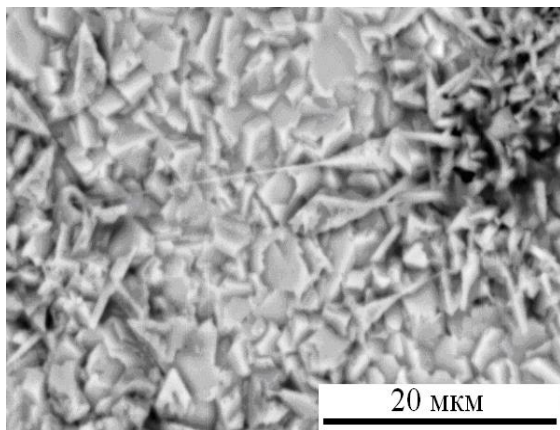


Рисунок 14 – Мікроструктура сплаву CrFeCoNiMn після охолодження зразка у ВТ камері від 1273 К до кімнатної температури

Мікроструктура сплаву після охолодження зразка у ВТ камері, представлено на рис. 14. Після повного видалення оксидної плівки (~40 мкм) з поверхні зразка рентгеноструктурний аналіз показав, що сплав однофазний, на основі твердого розчину з ГЦК кристалічною ґраткою (табл. 3) та періодом ґратки меншим, ніж в вихідному стані, що пов'язано з протіканням процесів перерозподілу атомів у кристалічній ґратці, а також зниженням внутрішніх напруг.

Згідно поставлених у роботі завдань, на основі системи Cr–Fe–Co–Ni за допомогою легування запропоновано створити жароміцний сплав на основі Інконель 718. У сплаві $\text{Cr}_{15}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{30}\text{Mo}_{10}\text{Ta}_5\text{Ti}_5$ з $S_{\text{mix}} = 14,4 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ і $\text{VEC} = 7,9$ ел./ат. виявлено фазу Лавеса типу C14 та фазу на основі ГЦК структури.

Після відпалу в інтервалі температур 1123–1373 К у вакуумі методом рентгеноструктурного аналізу встановлено, що кількісний склад фаз практично незмінний, а в інтервалі температур 1473–1673 К відбувається перерозподіл фаз (табл. 4).

Таблиця 4 – Термічна обробка, фазовий склад та період ґратки ВЕСу $\text{Cr}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{30}\text{Mo}_{10}\text{Ta}_5\text{Ti}_5$

Відпал T, К/ 1Год, вакуум	Фазовий склад		Період ґратки, a, c (нм)	Механічні властивості	
	Тип структури	Мас. %		H, ГПа	E, ГПа
1123	C14	60	0,4782 0,7760	6,2	140
	ГЦК	40	0,3596		
	Ni ₃ Ti	сліди	----		
1273	C14	60	0,4777 0,7754	6,2	140
	ГЦК	40	0,3599		
	Ni ₃ Ti	сліди	----		
1373	C14	61	0,4780 0,7750	6,0	138
	ГЦК	39	0,3603		
1473	C14	43	0,4772 0,7745	6,2	140
	ГЦК	57	0,3602		
1673	C14	48	0,4793 0,7769	4,7	139
	ГЦК	52	0,3622		

Зокрема, з табл. 4 видно, що механічні властивості сплаву стабільні в інтервалі температур 1123–1473 К, а при температурі 1673 К встановлено різке зниження мікротвердості сплаву.

Оскільки ВЕСи на основі двох твердих розчинів з ОЦК та ГЦК кристалічними структурами володіють покращеними характеристиками твердості у **четвертому розділі** представлено результати впливу деформації та тертя на структурно-фазовий стан та механічні властивості ВЕСу $\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_{15}\text{Al}_{10}$ з $S_{\text{mix}} = 14,4 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ і $\text{VEC} = 7,45$ ел./ат. на основі двох твердих розчинів ГЦК + В2 (табл. 5).

Встановлено, що при ступені деформації сплаву 40 % відбувається перехід впорядкованої В2 структури в звичайну ОЦК, що на дифракційних картинах проявляється у вигляді зникнення надструктурних максимумів, а

також збільшення мікротвердості до 5,7 ГПа. При ступені деформації зразка 75 % виявлено збільшення кількості фази з ГЦК структурою та збільшення мікротвердості сплаву до 7,0 ГПа.

Таблиця 5 – Фазовий склад, структура та механічні властивості сплаву $\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_{15}\text{Al}_{10}$ у залежності від ступеня деформації

	Литий стан		Ступінь деформації 40%		Ступінь деформації 75%		Деформація (75%) + відпал 1373К/3 год	
	ГЦК	В2	ГЦК	ОЦК	ГЦК	ОЦК	ГЦК	В2
Тип структури	ГЦК	В2	ГЦК	ОЦК	ГЦК	ОЦК	ГЦК	В2
a , нм	0,3621	0,2881	0,3623	0,2890	0,3633	0,2890	0,3592	0,2881
мас. %	66	34	65	35	79	21	54	46
H_T , ГПа	4,5		5,7		7,0		3,4	
E_T , ГПа	157		156		157		156	

Виявлено, що після відпалу сплаву при температурі 1373 К протягом 3 год суттєво зменшилася мікротвердість до 3,4 ГПа, в той час як модуль пружності не зазнав змін. Дифузія елементів під час відпалу сплаву $\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_{15}\text{Al}_{10}$ привела до впорядкування в ОЦК твердому розчині.

У розділі також представлено результати експерименту при різних режимах тертя сплаву $\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_{15}\text{Al}_{10}$ у парі з контртілом зі сталі 65Г при кімнатній температурі (табл. 6). Встановлено, що лінійний знос для сплаву в залежності від швидкості тертя коливається від 0,02 до 0,1 мкм/км. Зі збільшенням швидкості ковзання та навантаження на зразок, коефіцієнт тертя знижується – така тенденція зберігається і для інших металів. Механізм зношування даного сплаву визначається процесом формування в зоні контакту вторинних структур у вигляді оксидних плівок, які відіграють роль твердого мастила та зменшують коефіцієнт тертя.

Таблиця 6 – Характеристики інтенсивності зносу в залежності від навантаження для ВЕСу $\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_{15}\text{Al}_{10}$ в парі з контртілом зі сталі 65Г

Навантаження, МПа	Лінійний знос, мкм/км	Коефіцієнт тертя
Швидкість ковзання 6 м/с		
0,5	0,02	0,34
1,0	0,022	0,30
Швидкість ковзання 12 м/с		
0,5	0,11	0,32
1,0	0,1	0,27

У п'ятому розділі наведено результати визначення впливу термічної обробки на фазовий склад і механічні властивості покриття на основі ВЕСу VNbTiHfZr з $S_{\text{mix}} = 13,4 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ і $\text{VEC} = 4,4 \text{ ел./ат.}$. Методом рентгеноструктурного аналізу встановлено, що фазовий склад мішені – це твердий розчин з ОЦК структурою і періодом ґратки $a = 0,3390 \text{ нм}$. Мікротвердість становить $4,2 \text{ ГПа}$, модуль пружності – 90 ГПа . Покриття, отримане напиленням високоентропійного сплаву VNbTiHfZr у вакуумі на нержавіючу сталь $12\text{X}18\text{H}9\text{T}$ володіє високою твердістю – приблизно $8,1 \text{ ГПа}$ та дуже високим співвідношенням $H_{\text{IT}}/E_r = 0,077$. Кристалічна структура даного напилення – твердий розчин з ОЦК структурою. Покриття, отримані при вакуумно-дуговому напиленні при подачі на підкладку постійного негативного потенціалу та тиску азоту від $0,27$ до $0,66 \text{ Па}$, мали надвисокі значення мікротвердості – порядку $57\text{--}66 \text{ ГПа}$ та модуля пружності $580\text{--}660 \text{ ГПа}$. Методом рентгеноструктурного аналізу встановлено, що покриття – це високоентропійний нітрид на базі кубічної ГЦК-ґратки (табл. 7).

Таблиця 7 – Середовище напилення, структура, період ґратки, а також коефіцієнт текстури (τ) зразків у вихідному та відпаленому станах

№ образця	Середовище напилення	Температура та час відпалу	Тип структури	Період ґратки a , нм	Коефіцієнт текстури, τ
1	N_2	Вихідний стан	ГЦК	0,4462	$(0,21)_{111}$
2	N_2	1273 К, 1 год	ГЦК	0,4406	$(0,27)_{111}$
3	N_2	1373 К, 10 год	ГЦК	0,4408	$(0,25)_{111}$
4	Вакуум	Вихідний стан	ОЦК	0,3390	$(0,66)_{110}$

Дослідження показали, що вакуумні покриття складу VNbTiHfZr наслідують той самий тип ґратки, який був зафіксований для мішені. Якщо мішень складається з компонентів, які володіють високою спорідненістю до азоту, в цьому випадку формується високоентропійна нітридна фаза на основі ГЦК ґратки.

На рис. 15 представлено мікроструктури покриттів, отриманих з високоентропійного сплаву VNbTiHfZr у вакуумі (рис. 15, *a*) і в середовищі азоту (рис. 15, *б*). Розмір зерен в даних покриттях – $30\text{--}50 \text{ нм}$.

Також проведено дослідження впливу температури відпалу високоентропійних покриттів, напилених у середовищі азоту при температурах 1273 К протягом 1 год та 1373 К протягом 10 год у вакуумі. Механічні характеристики покриттів, отриманих з мішені, напиленої у середовищі азоту, залишаються високими після відпалу при 1273 К ($H_{\text{IT}} = 50\text{--}66 \text{ ГПа}$, $E_r = 530\text{--}679 \text{ ГПа}$).

Зокрема, були проведені промислові випробування твердосплавних фрез, зміцнених шляхом нанесення високоентропійних покриттів VNbTiHfZr з катоду, розробленого в ПІМ НАНУ, у національному науковому центрі «Харківський фізико-технічний інститут». Зміцнення поверхні здійснювалося в модернізованій вакуумно-дуговій установці типу

«Булат – 6». Випробування показали, що працездатність фрез після нанесення покриття з високоентропійного сплаву VNbTiHfZr підвищилася до 10 разів.

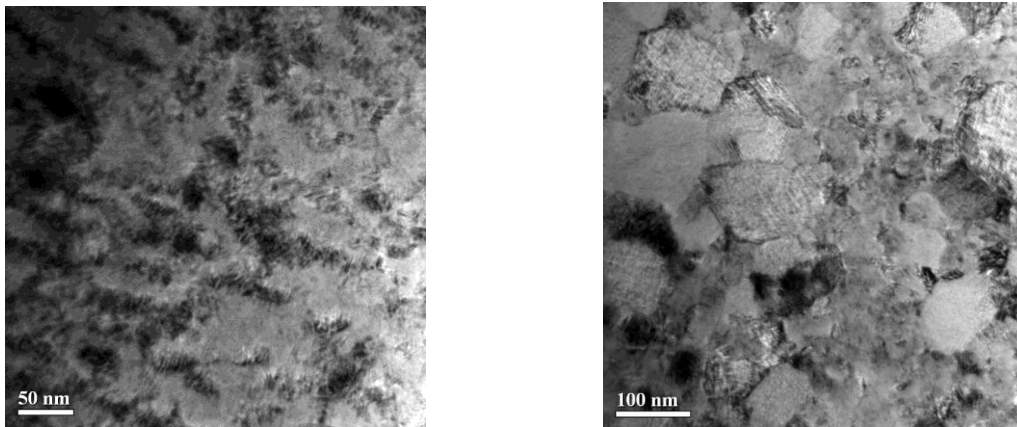
*a**б*

Рисунок 15 – Структура покриттів, отриманих з високоентропійного сплаву VNbTiHfZr: *a* – вакуумне напилення; *б* – в середовищі азоту

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішена актуальна науково-технічна задача розробки високоентропійних сплавів на основі системи Cr–Fe–Co–Ni і покриттів VNbTiHfZr, яка полягає у послідовному аналізі фазового складу, структури та механічних властивостей як у вихідному стані, так і після відпалів для керування їх структурою та властивостями.

1. Встановлено залежність між вмістом алюмінію у сплавах CrFeCoNiVAl_x та їх фазовим складом, мікроструктурою, мікротвердістю і модулем пружності в литому вихідному стані та досліджено вплив температури на фазовий склад сплавів після відпалів. Для сплаву CrFeCoNiVAl виявлено формування σ -фази типу FeCr у приповерхневому шарі зразка, границях зерен та вільних поверхнях при температурі 1073 К як в інертній атмосфері, так і під час відпалів у вакуумі.

2. Вперше визначено коефіцієнти термічного лінійного розширення методом високотемпературного рентгеноструктурного аналізу і розрахованих за правилом суміші для однофазних сплавів із B2, ОЦК та ГЦК кристалічними структурами. Для сплавів із B2 та ОЦК структурою дані значення відрізняються суттєво, в той час як для ВЕСу з ГЦК структурою практично не відрізняються.

3. Методом високотемпературної дифракції встановлено, що окиснення сплаву CrFeCoNiMn на повітрі в інтервалі температур 293–1273 К починається при температурі 873 К формуванням оксиду MnO, що обумовлено більшою хімічною спорідненістю Mn по відношенню до кисню у порівнянні з іншими елементами сплаву.

4. Досліджено вплив температури відпалу на двофазний сплав (ГЦК+С14) $\text{Cr}_{15}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{30}\text{Mo}_{10}\text{Ta}_5\text{Ti}_5$, запропонованого як жароміцний, та встановлено, що структура та механічні властивості зберігаються при відпалах до температури 1373 К протягом 1 год, що свідчить про термостабільність сплаву при вищезазначених умовах.

5. У двофазному сплаві $\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_{15}\text{Al}_{10}$ (ГЦК + В2) виявлено вплив деформації на фазовий склад та механічні характеристики. Встановлено, що деформація сплаву підвищує мікротвердість з 4,5 до 7,0 ГПа, при незмінному модулі пружності 157 ГПа.

6. Вперше встановлено вплив середовища напилення на фазовий склад покриття на основі сплаву VNbTiHfZr . Показано, що утворені нітридні покриття стабільні до температур 1273 К і характеризуються високими значеннями твердості (50–60 ГПа) та модуля пружності (більше 600 ГПа).

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ

Статті, що входять до наукометричних баз даних і розкривають основний зміст дисертації:

1. **Gorban' V. F.** Influence of deformation on the structure and the mechanical properties of a high-entropy $\text{Fe}_{25}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{10}\text{Mn}_{15}\text{Al}_{10}$ alloy / V. F. Gorban', V. A. Nazarenko, N. I. Danilenko, M. V. Karpets, N. A. Krapivka, S. A. Firstov, **E. S. Makarenko** // Russian Metallurgy (Metally). – 2014. – No. 1. – P. 773–777. <https://doi.org/10.1134/S0036029514100036> **(Q3)** *(Особистий внесок здобувача полягає у виконанні рентгеноструктурних досліджень та їх обробці, участь в дослідженні механічних властивостей, участь у написанні статті).*

2. **Firstov S. A.** Thermal stability of superhard nitride coatings from high-entropy multicomponent Ti–V–Zr–Nb–Hf alloy /S. A. Firstov , V. F. Gorban', N. I. Danilenko, M. V. Karpets, A. A. Andreev, **E. S. Makarenko** // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2014. – V. 52. – P. 560–566. <https://doi.org/10.1007/s11106-014-9560-z> **(Q3)** *(Особистий внесок здобувача полягає у дослідженні впливу відпалу на зміну фазового складу методом рентгенівської дифракції в досліджуваних покриттях, аналізі отриманих результатів, обговоренні отриманих результатів, участь у написанні статті).*

3. Карпец М.В. Высокотемпературное дифрактометрическое исследование особенностей окисления сплава FeCoNiMnCr / М.В.Карпец, **Е.С. Макаренко**, А.Н. Мысливченко, Н.А.Крапивка, В.Ф.Горбань, С.Ю. Макаренко // Металлофиз. Новейшие технол. – 2014. – Т. 36, № 6. – С. 829 – 840. <https://doi.org/10.15407/mfint.36.06.0829> **(Q3)** *(Особистий внесок здобувача полягає у дослідженні фазового складу, проведенні мікроструктурних досліджень, участі в обробці експериментальних даних, обговоренні експериментальних даних, написання статті).*

4. V.F. Gorban' Friction of high-entropy $\text{Fe}_{25}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_{15}\text{Co}_{10}\text{Al}_{10}$ alloy for 65G steel / V.F. Gorban', M.V. Karpets, **Ye.S. Makarenko**, A.D. Kostenko, N.I. Danylenko // Journal of Friction and Wear. – 2015. Vol. 36, No 4. – P. 342–345. <https://doi.org/10.3103/S1068366615040066> **(Q3)** (Здобувачем проведено рентгеноструктурні дослідження сплаву та дослідження на машині тертя, проаналізовано отримані результати, взята участь в обговоренні отриманих і розрахункових експериментальних даних, участь у написанні статті).

5. Karpets M.V. High-temperature phase transformations in multicomponent FeCoCrNiVAl alloy / Karpets M.V., **O. S. Makarenko**, V. F. Gorban', M. O. Krapivka, O. A. Rokitska, S. Yu. Makarenko // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2016. – V. **55**. – P. 361–368. <https://doi.org/10.1007/s11106-016-9814-z> **(Q3)**. (Особистий внесок здобувача полягає в участі дослідження фазового складу, проведенні мікроструктурних досліджень, в обробці експериментальних та розрахункових даних, обговоренні експериментальних даних, написання статті).

6. Karpets M.V. Feature of high-temperature oxidation of high-entropy $\text{AlCrFe}_3\text{CoNiCu}$ alloy / Karpets M.V., V. F. Gorban', O. A. Rokitska, M. O. Krapivka, **E. S. Makarenko**, A.V. Samelyuk // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2018. – V. **57**. – P. 221–228. <https://doi.org/10.1007/s11106-018-9972-2> **(Q3)**. (Особистий внесок здобувача полягає в участі дослідження фазового складу, проведенні мікроструктурних досліджень, в обробці експериментальних та розрахункових даних, обговоренні експериментальних даних, участь у написанні статті).

Тези доповідей в збірках матеріалів конференцій:

7. Макаренко О.С. Особливості фазового складу високоентропійного покриття TiZrVNbHf / **О.С. Макаренко** // Міжнародна науково-технічна конференція «Матеріали для роботи в екстремальних умовах-4», 20–21 грудня 2012 р. – Київ, ІФФ НТУУ „КПІ”, 2012. – С. 164–167. (Особистий внесок здобувача полягає в участі дослідження фазового складу, в обробці та обговоренні експериментальних даних і написанні тез) (очна участь).

8. Makarenko E.S. X-ray diffraction studies of system $\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_{15}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{20}\text{Al}_{10}$ high-entropy alloy / **E.S. Makarenko**, M.V. Karpets, R.I. Tsebrii, O.M. Myslyvchenko // Матеріали XIV Міжнародної конференції МКФТТІН - XIV «Фізика і технологія тонких плівок та наносистем», 20–25 травня 2013 р. – Івано-Франківськ, 2013. – С. 563. (Здобувачем одержано та проведено рентгеноструктурні дослідження сплаву, участь в обговоренні отриманих та розрахункових експериментальних даних і написанні тез) (заочна участь).

9. Карпец М.В. Рентгеноструктурний аналіз високоентропійного сплава $\text{Ni}_{30}\text{Cr}_{15}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{15}\text{Mo}_{10}\text{Ta}_5\text{Ti}_5$ / М.В. Карпец, С.А. Фирстов, В.Ф. Горбань, Н.А. Крапивка, **Е.С. Макаренко**, А.Н. Мьслівченко // 4я Международная

конференція HighMatTech, 7–11 октября 2013 г. – Киев, 2013. – С. 128. *(Здобувачем одержано та проведено рентгеноструктурні дослідження сплаву, участь в обговоренні отриманих даних і написанні тез)* (очна участь).

10. Карпец М.В. Высокотемпературный *in situ* рентгеноструктурный анализ тугоплавкого сплава NbCrMoVTa / М.В. Карпец, **Е.С. Макаренко**, А.Н. Мысливченко, Н.А. Крапивка, В.Ф. Горбань // IV Международная самсоновская конференция «Материалы тугоплавких соединений», 21–23 мая 2014 г. – Киев, 2014. – 2 CD. *(Особистий внесок здобувача полягає в дослідженні фазового складу, в обробці та обговоренні експериментальних даних і написання тез)* (очна участь).

11. Карпец М.В. Формування поверхневого шару на основі σ -фази в високоентропійному сплаві FeCoCrNiVAl / М.В. Карпец, **О.С. Макаренко**, О.М. Мисливченко, М.О. Крапівка, Р.І. Цебрий, С.Ю. Макаренко // Міжнародна науково-технічна конференція молодих учених та студентів «Актуальні задачі сучасних технологій», 19–20 листопада 2014 р. – Тернопіль, 2014. – С. 52–53. *(Особистий внесок здобувача полягає у проведенні рентгеноструктурних досліджень сплаву, в обробці та обговоренні отриманих даних, взята участь у дослідженні мікроструктури та написанні тез)* (заочна участь).

12. Карпец М.В. Фазовий склад високоентропійних сплавів системи FeCoCrNiVAl_x (x=0; 0,5; 1; 2; 3) / М.В. Карпец, **О.С. Макаренко**, М.О. Крапівка, О.А. Рокицька, І.Е. Балицька, А.Б.Харченко // Матеріали XIII Всеукраїнської науково-практичної конференції «Спеціальна металургія: вчора, сьогодні, завтра», 21 квітня 2015 р. – Київ: НТУУ КПІ, 2015. – 1 CD. *(Особистий внесок здобувача полягає у виборі матеріалу дослідження, проведенні рентгеноструктурних досліджень та їх обробці, обговоренні отриманих даних і написанні тез)* (заочна участь).

13. Karpets M.V. Formation of coating on high-entropy FeCoCrNiVAl alloy during annealing / M.V. Karpets, **E.S. Makarenko**, E.A. Rockitskaya, V.F. Gorban', N.A. Kravivka, R.I. Tsebrii, E.V. Kantsyr // Фізика і технологія тонких плівок та наносистем. Матеріали XV Міжнародної конференції, 11–16 травня 2015 р. – Івано-Франківськ, Україна, 2015. – С.102. *(Особистий внесок здобувача полягає у проведенні рентгеноструктурних досліджень та їх обробці, взята участь у дослідженні мікроструктури, обговоренні отриманих даних і написанні тез)* (заочна участь).

14. Карпец М.В. Влияние температуры на изменение фазового состава литого высокоэнтропийного сплава FeCoNiMnCr / М.В. Карпец, **Е.С. Макаренко**, В.Ф. Горбань, Н.А. Крапивка, Е.А. Рокицкая, Е.В. Канцыр, Р.И. Цебрий // V Международная научно-техническая конференция «Перспективные технологии, материалы и оборудование в литейном производстве», 21–25 сентября, 2015 г. – Краматорск, Украина, 2015. – С. 91. *(Особистий внесок здобувача полягає у проведенні рентгеноструктурних досліджень та їх обробці, обговоренні отриманих даних і написанні тез)* (заочна участь).

15. Karpets M.V. Effect of phase composition HEA FeCoNiCrVAl_x (x = 0; 0,5; 1; 2; 3) on mechanical properties / Karpets M.V., **Makarenko E.S.**, Rokitskaya E.A., Gorban' V.F., Krapivka N.A., Tsebrii R.I., Kantsyr E.V. // 5-th International conference HighMatTech, October 5–8, 2015 – Kiev, Ukraine, 2015. – P.89. *(Особистий внесок здобувача полягає у проведенні рентгеноструктурних досліджень та їх обробці, взята участь у дослідженні механічних властивостей, обговоренні отриманих даних і написанні тез)* (заочна участь).

16. Makarenko O. S. Effect of annealing on the phase composition and mechanical properties of high entropy alloy FeCoNiCrV / **O. S. Makarenko**, M.V. Karpets, O.A. Rokytska, V.F. Gorban, M.O. Krapivka, S. Yu. Makarenko // 6-th International conference HighMatTech-2019, October 28–30, 2019. – Kyiv, Ukraine, 2019. – P. 42. *(Особистий внесок здобувача полягає у виборі матеріалу дослідження, проведенні рентгеноструктурних досліджень та їх обробці, взята участь у дослідженні механічних властивостей, обговоренні отриманих даних і написанні тез)* (очна участь).

17. Макаренко О.С. Вплив відпалу на фазовий склад та механічні властивості високоентропійного сплаву FeCoNiCrVAl_{0,5} / **О.С. Макаренко**, М.В. Карпець, О.А. Рокицька, В.Ф. Горбань, М.О. Крапівка // Міжнародна наукова конференція Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 9, 18–19 грудня, 2019. – Київ, 2019. – С. 119–121. *(Особистий внесок здобувача полягає у виборі матеріалу дослідження, проведенні рентгеноструктурних досліджень та їх обробці, взята участь у дослідженні механічних властивостей, обговоренні отриманих даних і написанні тез)* (заочна участь).

18. Макаренко О.С. Фазовий склад та механічні властивості високоентропійного сплаву FeCoCrNiVAl / **О.С. Макаренко**, М.В. Карпець, О.А. Рокицька, А.В. Самелюк // Міжнародна наукова конференція Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 10, 10–11 грудня, 2020. – Київ, 2020. – С. 265–268. *(Особистий внесок здобувача полягає у виборі матеріалу дослідження, проведенні рентгеноструктурних досліджень та їх обробці, взята участь у дослідженні механічних властивостей і мікроструктури, обговоренні отриманих даних і написанні тез)* (заочна участь).

АНОТАЦІЯ

Макаренко О.С. Особливості структурно-фазових перетворень та термостабільність високоентропійних сплавів системи Cr–Fe–Co–Ni і покриттів VNbTiHfZr. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – Матеріалознавство (13 Механічна інженерія). – Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ, 2021.

Дисертація присвячена вирішенню науково-технічної задачі – розробці високоентропійних сплавів на основі системи Cr–Fe–Co–Ni і покриттів

VNbTiHfZr при дослідженні фазового складу та механічних властивостей як у вихідному стані, так і впливі температури (високотемпературна рентгенівська дифракція та відпали). Всі сплави в роботі обиралися із врахуванням концентрації валентних електронів на атом. Повнопрофільний аналіз картин рентгенівської дифракції від суміші полікристалічних фазових складових здійснювали із застосуванням програмного комплексу PowderCell 2.4.

Проведено комплексне дослідження фазових перетворень високоентропійних сплавів та покриттів з використанням методів рентгенівської дифрактометрії при температурах до 1273 К, растрової, трансмісійної та оптичної електронної мікроскопії, енергодисперсійного рентгенофлуоресцентного аналізу та мікроіндентування.

Ключові слова: високоентропійні сплави; високоентропійні покриття; рентгенівська дифрактометрія; тверді розчини; мікротвердість; коефіцієнт термічного розширення; фазовий склад; деформація.

АННОТАЦИЯ

Макаренко Е.С. Особенности структурно-фазовых превращений и термостабильность высокоэнтропийных сплавов системы Cr–Fe–Co–Ni и покрытий VNbTiHfZr. – Квалификационная научная работа на правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.02.01 – Материаловедение (13 Механическая инженерия). – Институт проблем материаловедения им. И.М. Францевича НАН Украины, Киев, 2021.

Работа посвящена решению научно-технической задаче – разработке высокоэнтропийных сплавов на основе системы Cr–Fe–Co–Ni и покрытий VNbTiHfZr при исследовании фазового состава и механических свойств как в исходном состоянии, так и при влиянии температуры (высокотемпературная рентгеновская дифракция и отжиги). Все сплавы в работе выбирались с учетом концентрации валентных электронов на атом. Полнопрофильный анализ картин рентгеновской дифракции от смеси поликристаллических фазовых составляющих выполняли, применяя комплекс программ PowderCell 2.4.

Проведено комплексное исследование фазовых превращений высокоэнтропийных сплавов и покрытий с использованием методов рентгеновской дифрактометрии (как при комнатной температуре, так и *in situ*), растровой, трансмиссионной и оптической электронной микроскопии, энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа и микроидентификации.

В работе исследовано влияние алюминия на фазовый состав, микроструктуру и механические свойства высокоэнтропийных сплавов CrFeCoNiVAl_x (x = 0; 0,5; 1; 2; 3), как в исходном состоянии, так и после отжигов (1073, 1173, 1273 и 1373 К на протяжении 2 ч в вакууме).

Высокотемпературной *in situ* рентгеновской дифракцией установлено изменение фазового состава ВЭСов с разной кристаллической структурой и определено изменение их коэффициента линейного термического расширения.

Исследовано износостойкость, а также влияние деформирования на механические свойства двухфазного ВЭСа $\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_{15}\text{Al}_{10}$, который кристаллизуется в твердые растворы с В2 и ГЦК решетками.

Установлено, что высокоэнтропийные однофазные нитридные покрытия VNbTiHfZr термостабильны после отжига при 1273 К на протяжении 1 ч. Модуль упругости – 530–670 ГПа, а микротвердость – 50–66 ГПа.

Ключевые слова: высокоэнтропийные сплавы; высокоэнтропийные покрытия; рентгеновская дифракция; твердые растворы; микротвердость; коэффициент термического расширения; фазовый состав; деформация.

ANNOTATION

Makarenko O.S. Features of structural-phase transformations and thermal stability of high-entropy alloys Cr–Fe–Co–Ni and VNbTiHfZr coatings. – The qualification scientific work as a manuscript.

The thesis for candidate degree of technical science on specialty 05.02.01 – Materials science (13 Mechanical engineering). – Frantsevich Institute for Problems of Materials Sciences, NAS of Ukraine, Kyiv, 2021.

The dissertation is devoted to solve of the urgent scientific and technical development problem of high-entropy alloys based on CrFeCoNi system and coatings VNbTiHfZr at the research of phase composition and mechanical properties both in the initial state, and influence of temperature (high-temperature X-ray diffraction (HT XRD) and annealing).

A comprehensive study of phase transformations of high-entropy alloys and coatings was performed using X-ray diffractometry (both at room temperature and *in situ*), scanning, transmission and optical electron microscopy, energy dispersive X-ray fluorescence analysis and microindentation.

The effect of aluminum on the phase composition, microstructure, physical and mechanical properties of the high-entropy CrFeCoNiVAl_x system (x = 0; 0.5; 1; 2; 3) both in the initial state and after annealing (1073, 1173, 1273 and 1373 K for 2 h in vacuum) was investigated.

Using high-temperature *in situ* X-ray diffractometry established a change in the phase composition of multicomponent HEAs with different structures and investigates a change in their coefficient of linear thermal expansion.

The influence of deformation on the physical and mechanical properties and wear resistance of the two-phase HEA $\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_{15}\text{Al}_{10}$, which crystallizes in solid solutions with B2 and FCC lattices was research.

It was found that high-entropy single-phase nitride VNbTiHfZr coatings are thermostable after annealing at 1273 K for 1 h. The modulus of elasticity is 530–670 GPa and microhardness 50–66 GPa.

Keywords: high-entropy alloys; high-entropy coatings; X-ray diffractometry; solid solutions; microhardness; coefficient of thermal expansion; phase composition; deformation.

Підписано до друку 10.08.2021 Формат 60×90/16.

Ум. друк. арк. 0,9. Обл.-вид. арк. 0,9

Тираж 100 прим. Зам. № 162

Дільниця оперативної поліграфії Інституту проблем матеріалознавства
ім. І. М. Францевича НАН України.
03142, Київ, вул. Кржижановського, 3.