

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

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

Макаренко Олена Сергіївна

УДК 539.26:669.017.15:620.178.152

ДИСЕРТАЦІЯ

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

Спеціальність 05.02.01 – Матеріалознавство
Технічні науки (13 Механічна інженерія)

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ О.С. Макаренко
(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий керівник: **Карпець Мирослав Васильович**, д. ф.-м. н., професор

Київ 2021

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.

Представлена дисертаційна робота присвячена вирішенню науково-технічної задачі розробки 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 з урахуванням концентрації валентних електронів на атом. Повнопрофільний аналіз картин рентгенівської дифракції від суміші полікристалічних фазових складових здійснювали із застосуванням комплексу програм PowderCell 2.4

Проведено дослідження зміни фазового складу та механічних властивостей в литій системі сплавів CrFeCoNiVAl_x (x=0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0) як у вихідному стані, так і після відпалів у вакуумі при температурах 1073, 1173, 1273 і 1373 К.

За допомогою високотемпературної *in situ* рентгенівської дифракції вперше досліджено зміну фазового складу та періодів ґратки однофазних високоентропійних сплавів зі структурами B2, ОЦК та ГЦК та встановлено значення коефіцієнта термічного розширення для сплавів із вищезазначеною структурою.

На прикладі двофазного сплаву з ГЦК і B2 структурою виявлено вплив деформації на фазовий склад сплаву та механічні властивості. Встановлено, що сплав витримує деформацію до 75 %.

Зокрема встановлено, що однофазні нітридні покриття зі сплаву VNbTiHfZr характеризуються високими значеннями твердості (50–60 ГПа) та модуля пружності (більше 600 ГПа), після відпалу при 1273 К протягом 1 год.

Наукова новизна отриманих 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: σ (FeCr)+ ГЦК \rightarrow В2 \rightarrow В2 + 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 $\text{Cr}_{15}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{30}\text{Mo}_{10}\text{Ta}_5\text{Ti}_5$ у вакуумі в інтервалі температур 1173–1373 К протягом 1 год не приводить до зміни фазового складу сплаву і механічних властивостей, що вказує на стабільність кристалічної структури в указаному інтервалі температур.

Ключові слова: високоентропійні сплави, високоентропійні покриття, рентгенівська дифрактометрія, кристалічна структура, твердий розчин, мікротвердість, модуль Юнга, коефіцієнт термічного розширення, фазовий склад, деформація, текстура, відпал.

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 presented dissertation is devoted to solving the urgent scientific and technical development problem of high-entropy alloys based on Cr–Fe–Co–Ni 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 and annealing).

All alloys in the work were chosen to take into account the valence electron concentration. Full-profile analysis of X-ray diffraction patterns from a mix of polycrystalline phase components was performed using the software package PowderCell 2.4.

The change in phase composition and mechanical properties in the cast alloys of CrFeCoNiVAl_x system ($x = 0; 0.5; 1; 2; 3$) both in the initial state and after annealing 1073, 1173, 1273 and 1373 K was investigated.

Using high-temperature *in situ* X-ray diffraction, the change of phase composition and lattice parameter of single-phase high-entropy alloys with B2, BCC and FCC structures were investigated for the first time and the value of thermal expansion coefficient for alloys with the above structure was established.

The effect of deformation on the phase composition of the alloy and mechanical properties was investigated on the example of a two-phase alloy with FCC and B2 structure. It was found that the alloy can withstand deformation up to 75 %.

In particular, it was found that single-phase nitride coatings from VTiZrNbHf alloy are characterized by high values of hardness (50–60 GPa) and modulus of elasticity (more than 600 GPa), after annealing at 1273 K for 1 hour.

Scientific novelty of the results:

1. In the alloys of the CrFeCoNiVAl_x system (where x = 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0) was studied the change of phase composition, microstructure and mechanical properties were studied in the initial and annealed states (at 1073–1373 K, in vacuum for 2 hours). It is shown that in the studied concentration interval the change of aluminum content in cast alloys the following change of phase composition occurs: σ (FeCr) + FCC \rightarrow B2 \rightarrow B2 + BCC. It is established that the alloy without aluminum has high thermal stability and remains two-phases σ (FeCr) + FCC in the temperature range 1073–1373 K. After annealing in alloys with aluminum content x = 0.5 and 1.0, in addition to the ordered B2 structure, a tetragonal σ -phase of the FeCr type was recorded, and in alloys with aluminum content x = 2 and 3, only B2 and BCC phases are formed.

2. It is shown that in the CrFeCoNiVAl alloy a tetragonal σ -phase of the FeCr type is formed in the near-surface layer of the annealed sample, at grain boundaries and free surfaces both at *in situ* study in an inert atmosphere and during annealing in vacuum.

3. For the first time, high-entropy alloys with different crystal structure – FCC, B2 and BCC were studied by the method of high-temperature X-ray diffraction and it was that the experimentally established by this method and theoretically calculated (according to the Vegard's rule) the values of the thermal expansion coefficient as for HEA with FCC structure practically do not differ, while for alloys with the BCC structure is marked a significant difference is associated with the density of these structures.

4. The method of high-temperature diffraction in the CrFeCoNiMn alloy revealed a change in the phase composition of the alloy during annealing in air: FCC \rightarrow FCC + MnO (873 K) \rightarrow FCC + MnO + Me₃O₄ (1073 – 1273 K). It was founded that after complete removal of the oxide film sample from the surface, the alloy is single-phase with a matrix FCC structure characteristic of the initial state of this alloy.

5. It was found that heat treatment of HEA Cr₁₅Fe₂₀Co₁₅Ni₃₀Mo₁₀Ta₅Ti₅ in vacuum in the temperature range 1123–1373 K for 1 h does not change the phase composition of the alloy and mechanical properties, which indicates the stability of the crystal structure in the specified temperature range.

Keywords: high-entropy alloys, high-entropy coatings, X-ray diffractometry, crystal structure, solid solution, microhardness, Young's modulus, coefficient of thermal expansion, phase composition, deformation, texture, annealing.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

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 Fe₂₅Cr₂₀Ni₂₀Co₁₀Mn₁₅Al₁₀ 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 Fe₂₅Cr₂₀Ni₂₀Mn₁₅Co₁₀Al₁₀ 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 AlCrFe₃CoNiCu 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 МКФТТПН - 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 сплаву $\text{Ni}_{30}\text{Cr}_{15}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{15}\text{Mo}_{10}\text{Ta}_5\text{Ti}_5$ / М.В. Карпец, С.А. Фирстов, В.Ф. Горбань, Н.А. Крапивка, **Е.С. Макаренко**, А.Н. Мысливченко // 4я Международная конференция 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. Мысливченко, М.О. Крапивка, Р.І. Цебрій, 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. Карпець М.В. Фазовий склад високоентропійних сплавів системи FeCoCrNiVAl_x (x=0; 0,5; 1; 2; 3) / М.В. Карпець, **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. Krapivka, 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).

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	17
ВСТУП	18
РОЗДІЛ 1 ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО ВИСОКОЕНТРОПІЙНІ СПЛАВИ	25
1.1 Основні фактори, які впливають на формування фаз у високоентропійних сплавах	25
1.2 Способи виготовлення високоентропійних сплавів і покриттів	30
1.2.1 Отримання з рідкого стану	30
1.2.2 Отримання з твердого стану.....	32
1.2.3 Методи отримання високоентропійних покриттів	34
1.2.4 Електрохімічне отримання	36
1.3 Особливості фазового складу ВЕСів	36
1.4 Фізико-механічні властивості ВЕСів.....	49
1.5 Коефіцієнт термічного розширення у ВЕСах	51
1.6 Вплив температури на фазовий склад ВЕСів	54
1.7 Можливе застосування високоентропійних сплавів	55
1.8 Постановка завдань дослідження.....	56
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ЕСПЕРИМЕНТУ.....	58
2.1 Вибір матеріалу та виготовлення зразків для дослідження	58
2.2 Дослідження методом дифракції рентгенівських променів.....	62
2.2.1 Рентгенівська дифракція при кімнатній температурі.....	62
2.2.2 Високотемпературна рентгенівська дифракція.....	65
2.3 Автоматичне ідентування	70
2.4 Випробування зносостійкості.....	71

2.5 Мікроструктурні дослідження.....	73
2.6 Енергодисперсійний рентгенфлуоресцентний елементний аналіз	75
2.7 Термічна обробка зразків.....	76
РОЗДІЛ 3 ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА ФАЗОВИЙ СКЛАД ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ СПЛАВІВ.....	77
3.1 Вплив алюмінію на фазовий склад, мікроструктуру та механічні властивості системи CrFeCoNiVAl _x	77
3.1.1 Зміна вихідного стану литих ВЕСів системи CrFeCoNiVAl _x (x = 0; 0,5; 1; 2; 3).....	78
3.1.2 Вплив відпалів на фазовий склад і механічні властивості системи CrFeCoNiVAl _x	87
3.1.3 Високотемпературне <i>in situ</i> рентгенівське дослідження сплаву CrFeCoNiVAl з B2 структурою.....	103
3.2 Високотемпературне <i>in situ</i> рентгенівське дослідження сплаву CrVMoTaNb з ОЦК структурою.....	114
3.3 Високотемпературне <i>in situ</i> рентгенівське дослідження сплаву CrFeCoNiMn з ГЦК структурою.....	116
3.4 Вплив термічної обробки на фазовий склад ВЕСу Cr ₁₅ Fe ₂₀ Co ₁₅ Ni ₃₀ Mo ₁₀ Ta ₅ Ti ₅	137
3.5 Висновки за розділом 3.....	140
РОЗДІЛ 4 ВЛАСТИВОСТІ ВИСОКОЕНТРОПІЙНОГО СПЛАВУ СИСТЕМИ Cr₂₀Fe₂₅Co₁₀Ni₂₀Mn₁₅Al₁₀.....	142
4.1 Вплив деформування на фазовий склад та механічні властивості ВЕСу Cr ₂₀ Fe ₂₅ Co ₁₀ Ni ₂₀ Mn ₁₅ Al ₁₀	143
4.2 Характеристики тертя високоентропійного сплаву Cr ₂₀ Fe ₂₅ Co ₁₀ Ni ₂₀ Mn ₁₅ Al ₁₀	148
4.3 Висновки до розділу 4.....	156

РОЗДІЛ 5 НІТРИДНІ ПОКРИТТЯ НА ОСНОВІ ВИСОКОЕНТРОПІЙНОГО СПЛАВУ VNbTiHfZr.....	158
5.1 Висновки до розділу 5.....	165
ВИСНОВКИ.....	166
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	168
ДОДАТКИ.....	189

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ВЕС – високоентропійний сплав

ВТ – високотемпературний

ВТД – високотемпературна *in situ* рентгенівська дифракція

КТР – коефіцієнт термічного розширення

ВЕС – валентна електронна концентрація

ГЦК – гранецентрована кубічна

ОЦК – об’ємоцентрована кубічна

РЕМ – растрова електронна мікроскопія

В2 – фаза на основі твердого розчину з ОЦК структурою впорядкованою по типу В2

КГ – кристалічна ґратка

ВСТУП

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, Cr₁₅Fe₂₀Co₁₅Ni₃₀Mo₁₀Ta₅Ti₅, Cr₂₀Fe₂₅Co₁₀Ni₂₀Mn₁₅Al₁₀, 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 Cr₂₀Fe₂₅Co₁₀Ni₂₀Mn₁₅Al₁₀ та встановити характеристики зносостійкості сплаву при терті.

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

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 $\sigma(\text{FeCr}) + \text{ГЦК}$ 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 B2 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, B2 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. Андреєвим 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 (Киев, Украина, 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” (Киев, Украина, 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.

РОЗДІЛ 1

ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО ВИСОКОЕНТРОПІЙНІ СПЛАВИ

Останнє десятиріччя інтенсивно досліджується та розробляється новий клас матеріалів, які мають унікальний склад, мікроструктуру та перспективні властивості. Вони отримали назву високоентропійних сплавів (ВЕСів) [1–4].

Поштовхом для дослідження цих сплавів стала концепція, висунута J.W. Yeh та його колегами, що зі збільшенням кількості елементів у сплаві ентропійний вклад у загальну вільну енергію подолає ентальпійний вклад і, тим самим, стабілізує металічні тверді розчини. Ними і була запропонована до цього класу матеріалів назва «високоентропійні сплави», що містять у своєму складі 5 або більше елементів у відносно високих концентраціях (5 – 35 ат. %) [1–3]. Іншими дослідниками була запропонована альтернативна назва для даних сплавів – багатокомпонентні сплави [5,6].

1.1 Основні фактори, які впливають на формування фаз у високоентропійних сплавах

Критерії формування фаз ВЕСів базуються на модифікованих правилах Юм-Розері та термодинамічних параметрах. Ідея полягає у виявленні граничних умов, що будуть визначати стабільність фаз у ВЕСах, шляхом аналізу значень параметрів та структур, що експериментально спостерігаються у ВЕСах.

Основні фактори, що впливають на формування фаз в ВЕСах наведені нижче.

Ентропія змішування сплавів:

$$\Delta S^{zm} = -R \sum_{i=1}^N x_i \ln x_i, \quad (1.1)$$

де x_i – мольна доля компоненту розплаву; R – універсальна газова стала.

Для п'ятикомпонентного еквіатомного сплаву будь-якого складу з рівняння (1.1) $\Delta S^{3M} = 13,4$ Дж/моль·К. Для еквіатомного сплаву великі значення ΔS^{3M} говорять про сильний стабілізуючий вплив ентропійного фактора і тенденцію формування термодинамічно стабільної однофазної структури металевого твердого розчину. Саме через великі значення ентропії змішування, сплави і були названі високоентропійними [7]. На рис. 1.1 схематично зображено розподіл всіх сплавів у залежності від величини ідеальної ентропії змішування (значення ΔS_{\max}^{3M} з розмірністю [Дж/моль·К], отримані відповідно (1.1)).

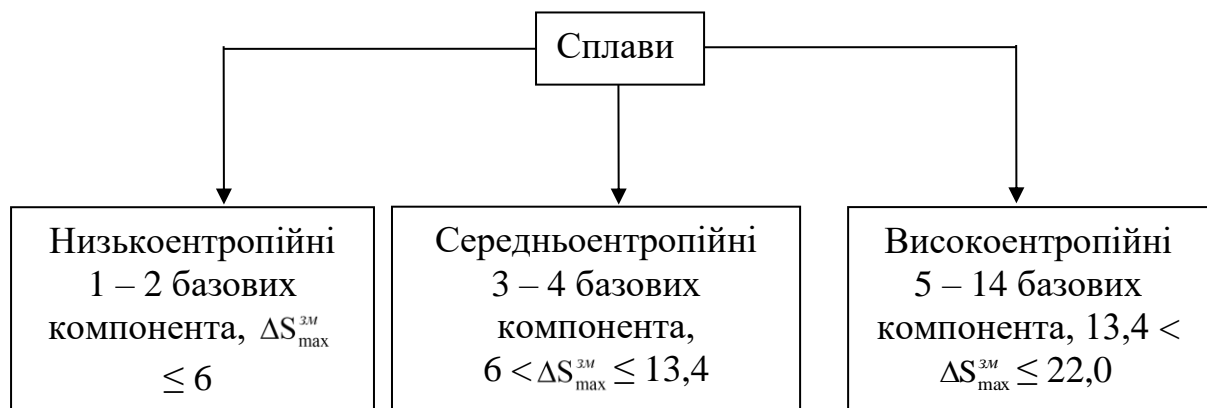


Рисунок 1.1 – Схема розподілу всіх сплавів у залежності від величини ідеальної ентропії змішування [7]

З даних [8–10] ентропія змішування сприяє зниженню енергії Гіббса:

$$\Delta G^{3M} = \Delta H^{3M} - T\Delta S^{3M}, \quad (1.2)$$

де T – температура; ΔS^{3M} – ентропія змішування компонентів; ΔH^{3M} – ентальпія змішування компонентів.

Автори [7] зазначають, що більша кількість елементів, відповідно, потенційно знизить енергію Гіббса змішування, особливо при високих температурах, внаслідок збільшення ΔS^{3M} . Також варто відмітити, що підвищене значення ΔS^{3M} не завжди забезпечує утворення твердих розчинів

через дуже велику хімічну несумісність елементів [11] і на характер поведінки кожної складової сплаву впливатимуть всі елементи сплаву, що, в свою чергу, позначатиметься на мікроструктурі та властивостях сплавів.

Оскільки ВЕСи включають в себе більше основних елементів, ніж звичайні сплави, то атоми цих компонентів мають однакову ймовірність зайняти ту чи іншу позицію в кристалічній ґратці (КГ). Таким чином, виникає спотворення КГ, викликане великою різницею атомних радіусів, при чому структура твердого розчину ВЕСу буде відрізнятися від чистого металу і звичайного сплаву (рис. 1.2) [12–14]. Таке спотворення може бути причиною того, що високоентропійні сплави володіють надвисокою міцністю [13].

На відміну від звичайних сплавів, у складі ВЕСів знаходиться більше основних елементів, атоми яких мають певну імовірність зайняти вузли КГ при формуванні твердого розчину. Таким чином, кожний елемент сплаву можна розглядати як атом розчиненої речовини, який разом із суттєвим спотворенням КГ, викликаним більшою різницею атомних радіусів великої кількості компонентів, робить структуру твердого розчину відмінною від чистих металів та звичайних сплавів [12]. Тому для опису комплексного ефекту різниці атомних радіусів було введено емпіричний параметр різниці атомних розмірів δ , який визначається за наступною формулою [8, 12, 15–17]:

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n x_i (1 - r_i / \bar{r})^2}, \quad (1.3)$$

де x_i – вміст i -го компонента в атомних відсотках; r_i – атомний радіус i -го компонента; \bar{r} – середній атомний радіус (розраховується наступним чином:

$$\bar{r} = \sum_{i=1}^n x_i r_i).$$

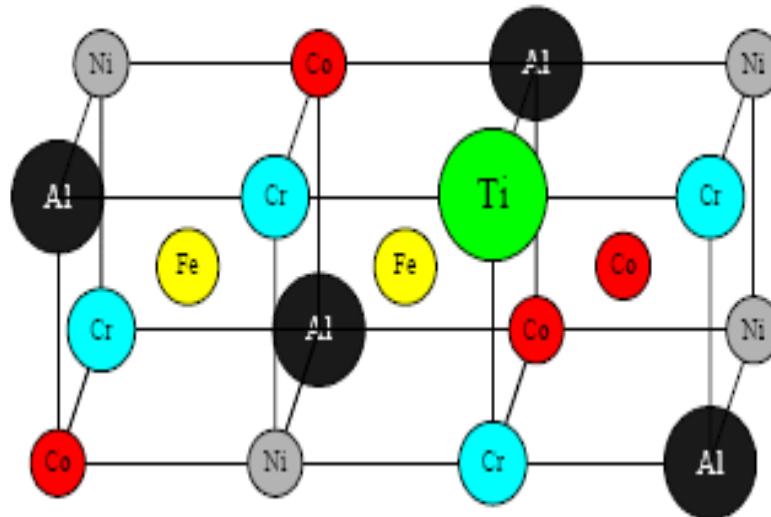


Рисунок 1.2 – Схематичне зображення об'ємоцентрованої кубічної кристалічної ґратки еквіатомного сплаву [12]

Формування твердого розчину буде можливим при $\delta < 9$ з даних [16].

Великий вплив на характер стабілізуючої фази спричиняє ентальпія змішування сплаву [7, 16, 18]. Значення даної функції повинні знаходитись в діапазоні $-15 \text{ кДж} < \Delta H^{3M} < 5 \text{ кДж}$. Обмеження, що накладаються на величину ентальпії змішування, зумовлені тим, що при значеннях $\Delta H^{3M} > 5 \text{ кДж}$ для майбутнього сплаву буде характерним протікання процесу сегрегації; при великих позитивних значеннях, можливе розшарування. В той же час при $\Delta H^{3M} < -15 \text{ кДж}$ переважним стає формування впорядкованих інтерметалідних фаз у структурі багатокомпонентного сплаву, а також при значних негативних величинах ΔH^{3M} сплав буде мати схильність до переходу у нерівноважний стан. Для приблизної оцінки ентальпії змішування багатокомпонентного сплаву використовують наступне рівняння:

$$\Delta H^{3M} = \sum_{i=1; j \neq 1} 4\Delta H_{ij}^{3M} x_i x_j, \quad (1.4)$$

де ΔH_{ij}^{3M} – ентальпія змішування двокомпонентного еквіатомного сплаву; x_i, x_j – мольні доли компонентів у відповідному бінарному сплаві.

Крім вищезазначених критеріїв, у роботах [16, 19] зустрічається поняття середньої кількості електронів на зовнішній орбіталі (англ. – VEC – valence electron concentration) елементів, які входять до складу високоентропійних сплавів. Під зовнішньою орбіталлю при розрахунку VEC мається на увазі зовнішня (s+d)-орбіталь для d-металів (V, Cr, Mn, Fe та ін.); (s+p) для p-металів (Al, Si, Ga, Ge та ін.); s-орбіталь для s-металів (K, Ca, Rb, Sr та ін.). Розрахунок VEC проводився за наступною формулою:

$$VEC = \sum_{i=1}^n x_i \cdot VEC_i, \quad (1.5)$$

де x_i – мольна частка i -го елемента, VEC_i – концентрація валентних (s+d) електронів i -го елемента на атом, n – кількість елементів у сплаві.

Межі VEC представлені у роботі [20]: $VEC < 7,2$ ел./ат., то утворюється фаза на основі твердого розчину з ОЦК структурою, при $7,2 < VEC < 8,2$ ел./ат. – фаза на основі твердих розчинів із ОЦК + ГЦК кристалічними ґратками, а при $VEC > 8,2$ ел./ат. – твердий розчин на основі фази із ГЦК-структурою. Також необхідно зазначити, що у залежності від швидкості кристалізації розплаву фіксується різний фазовий склад ВЕСів і його кількість, тому наведені вище концентраційні межі у роботах різних авторів можуть відрізнятися [16, 20, 21].

Усі вищезазначені критерії можуть бути корисними на початковому етапі вибору базових компонентів високоентропійного сплаву. Варто зазначити, що не існує на сьогоднішній день єдиного універсального параметра або їх поєднання, які дозволять з високою точністю передбачити формування як неупорядкованих твердих розчинів на основі тієї або іншої КГ, так і інтерметалідних фаз у багатокомпонентних сплавах. Тому розробку нових ВЕСів необхідно проводити з урахуванням емпіричних факторів.

1.2 Способи отримання високоентропійних сплавів і покриттів

На сьогоднішній день високоентропійні сплави отримують такими ж способами, як і звичайні сплави різними методами: плавки та литва (плавка в печах опору, індукційної плавки, гартуванням із розплаву), методами порошкової металургії, напилення, електролізу [4].

1.2.1 Отримання з рідкого стану

Найпоширенішим методом виготовлення із рідкого стану ВЕСів є дугова плавка. Температура дуги вакуумно-дугової печі може бути дуже високою (> 3000 °C); її можна контролювати шляхом регулювання електричної потужності. Таким чином, більшість тугоплавких елементів може бути змішана у рідкому стані за допомогою такого типу печей [22]. Проте, для елементів із низькою температурою плавлення, які легко випаровуються (наприклад, Mn, Mg, Zn) даний вид плавки не є кращим вибором, оскільки склад у даному випадку не контролюється. У такому випадку більш доцільним вибором можуть бути нагрів у печі опору або індукційний нагрів [12].

Однією з перешкод, з якими стикаються при використанні методу плавки та лиття, є неоднорідна мікроструктура, яка виникає внаслідок сегрегації через повільну швидкість кристалізації. Типову закристалізовану мікроструктуру ВЕСів отримують методом дугової плавки та лиття і нею є дендритна і міждендритна сегрегація [23].

Швидке охолодження запобігає формуванню вторинних фаз, призводячи до утворення переважно однофазних сплавів. Подібні однофазні структури можна отримати надшвидкою кристалізацією наступними методами: охолодження розбризуванням, надшвидке гартування із розплаву, лиття під тиском, лиття методом вакуумного всмоктування, крапельне лиття.

Більш високі швидкості охолодження сплавів з рідкого стану сприяють формуванню полікристалічних фаз із розміром у декілька нанометрів. Тим не менш, відносно низькі швидкості охолодження призводять до утворення типових дендритних і міждендритних мікроструктур у зв'язку з елементною сегрегацією [3].

З огляду на літературні дані встановлено, що для певних ВЕСів однофазний твердий розчин може бути сформований тільки при відносно високих швидкостях охолодження. Відпал при підвищених температурах або використання низьких швидкостей охолодження викликає формування декількох фаз (внаслідок різкого зниження ентропії змішування через елементний розподіл між цими фазами) [4].

Використовуючи вертикальний метод Бріджмена, були отримані сплави AlCoCrFeNi [24]. У даній роботі відмічено, що мікроструктура сплаву змінюється від плоскої до сотової і дендритної. Результати вищезазначеної роботи показують, що направлена кристалізація може призвести до дрібнозернистої дендритної структури зі зниженням різниці концентрації в дендритній і міждендритній областях через швидкий ріст та високотемпературні градієнти. Крім того, у роботі [25] для сплаву AlCoCrFeNi було встановлено, що мікроструктура, у залежності від методу виготовлення, змінюється від дендритної (кристалізація Бріджмена) до рівноосної (лиття на мідний кристалізатор).

Методом вакуумно-дугової плавки в роботі [26] досліджували вплив вуглецю на еволюцію фаз ВЕСу CoCrFeNiMn. У вихідному стані литий сплав кристалізується в ГЦК структуру. Утворення великих карбідів M_7C_3 спостерігається при додаванні вуглецю. Об'ємна частка карбідів зростає з 5% до 9,5% зі збільшенням вмісту вуглецю при $x = 0,175-0,25$. Відпал при 800 °C призвів до утворення нанокарбідів M_7C_3 .

1.2.2 Отримання з твердого стану

Дослідницька група Murty перша розробила наноструктуровані ВЕСи, отримані механічним легуванням [27]. Результати показали високу термічну стабільність і хороші механічні властивості таких сплавів. Однією з переваг механічного легування є його здатність отримувати відмінні однорідні сплави.

ВЕСи, отримані методом порошкової металургії, для досягнення щільності компонентів необхідно спікати. Звичайне спікання нанокристалічних порошоків сплаву може призвести до значного зростання зерна під час витримки порошоків при високих температурах протягом тривалого часу. Для того, щоб уникнути цього, нанокристалічні сплави, отримані механічним легуванням, як правило, консоліднують плазмово-іскровим спіканням (ПІС). ПІС передбачає застосування високого імпульсного струму (до 5000 А) через зразок, який, як правило, зберігається у графітовій матриці, одночасно застосовуючи тиск порядку 100 МПа. Час, відведений для зростання зерен у процесі ПІС дуже малий, що допомагає зберегти наноструктуру у механічнолегованих пресованих порошках. Збереження нанокристалічності у сплаві CoCrFeNi зберігалось навіть після відпалу при 700 °С протягом 25 днів із подальшою консолідацією за допомогою ПІС при 900 °С [4].

У роботі [28] досліджено вплив легування у сплавах AlCoCrCuFe та NiCoCrCuFe , синтезованих методом механічного легування та іскровим плазмовим спіканням. Авторами відмічено, що наноструктурні ВЕСи AlCoCrCuFe та NiCoCrCuFe були метастабільними, а стабільні структури спостерігалися при отриманні після ПІС при 900 °С. Під час МЛ спостерігалося часткове розчинення міді в AlCoCrCuFe з формуванням незначної кількості фази із ГЦК кристалічною структурою та в більшій кількості фази з ОЦК кристалічною структурою, і часткове розчинення хрому в сплаві NiCoCrCuFe із формуванням незначної кількості ОЦК та

більшої долі ГЦК. Після ІПС у сплаві AlCoCrCuFe виділяється збагачена міддю фаза, ОЦК перетворюється в упорядковану по типу B2, а також у незначній кількості формується σ -фаза. Авторами було відмічено, що сплав має дуже високу твердість за рахунок нанокристалічної впорядкованої B2 структури.

В роботах Юркової О.І. та співавторів [29, 30] представлено результати механічного легування (яке проводилося в планетарному млині) ВЕСів. Так, методом МЛ були отримані сплави AlCoFeCrVNi і AlCoFeCrVTi, які знаходяться у наноструктурному стані та складаються із метастабільних твердих розчинів заміщення з ГЦК + ОЦК та ОЦК структурами, відповідно [31]. У вищезазначеній роботі зазначається, що після спікання у вакуумі дані сплави складаються із ГЦК твердих розчинів, інтерметалідних і карбідних фаз. Автори також зазначають, що після спікання під високим тиском (5 ГПа) відбуваються фазові перетворення із формуванням більш термодинамічно стабільних твердих розчинів із ОЦК та ГЦК структурами, при цьому вміст ГЦК твердого розчину, у порівнянні із ОЦК складовою, збільшується. У роботі відмічено, що спікання під високим тиском сприяє збереженню наноструктурного стану сплавів, який сформувався в процесі механічного легування, а також сплави після спікання під високим тиском мають високу мікротвердість (HV: $11,7 \pm 1$ та $13,7 \pm 1,1$ ГПа, відповідно).

Також у роботі [32] представлено результати синтезу ВЕСу AlCoNiFeCrTi методом короткочасного механічного легування (1–3 год) у високоенергетичному планетарному млині та наступного відпалу при 1200°C протягом 1 години. Синтезовані високоентропійні сплави AlCoNiFeCrTi в залежності від часу МЛ складаються із ОЦК та ГЦК твердих розчинів, інтерметалідних сполук AlTiCo₂, Cr_{0,99}Fe_{1,01} (σ -фаза) і карбіду титана TiC. Авторами встановлено, що після МЛ сплав складається із твердого розчину з ОЦК кристалічною структурою, який зі збільшенням часу МЛ до 3 год стає нанокристалічним. Високі значення мікротвердості

сплаву забезпечуються твердорозчинним і наноструктурним зміцненням після МЛ і додатково дисперсійними частинками інтерметалідних і карбідних фаз після відпалу.

Використовуючи методи порошкової металургії, було розроблено еквіатомний сплав TiCrFeNiCu [33]. Авторами зазначеної роботи встановлено, що гаряче штампування розмелених порошків призводить до переважного формування твердого розчину заміщення на базі ґратки із ГЦК структурою у поєднанні з Ni_3Ti і σ -фази типу CrFe .

1.2.3 Методи отримання високоентропійних покриттів

Найбільш популярними методами модифікування поверхні газовим способом є магнетронне напилення [34–38] і плазмове азотування [39]. Для покращення корозійної стійкості, стійкості до окислення та зносостійкості дослідники виготовляли тонкі плівки або шари ВЕСів на різних поверхнях підкладки (м'які сталі, алюмінієві сплави) [4, 34, 40, 41].

У роботі [40] для кращого контролю товщини поєднали магнетронне напилення із плазмовою іонною імплантацією та отримали нітрид на основі WESu ZrTaNbTiW . Було відзначено, що таке поєднання допомагає в поліпшенні адгезії покриття з підкладкою.

У роботах [41, 42] наведено результати досліджень сплавів, отриманих наплавкою вольфрамом в атмосфері інертного газу. Показано, що сплави, отримані даним способом, мають високу твердість після старіння при 700°C протягом 4 год [43] та підвищену зносостійкість [41]. У роботі [43] на низьковуглецеву сталь газоелектричною наплавкою вольфрамовим електродом нанесено AlCoCrFeMoNiSi . Виявлено, що стійкість до зносу наплавленого шару в чотири рази більше, ніж підкладки.

В роботі [44] автори використали лазерну наплавку для нанесення покриття TiVCrAlSi на підкладку Ti-6Al-4V і було встановлено, що покриття мають поліпшену стійкість до окислення сплаву при 800°C , а

також зафіксовано високі значення твердості (1108 HV для силіциду та 628 HV для матриці). Також зафіксовано поліпшену зносостійкість [45].

У роботі [46] представлено результати дослідження покриттів, виготовлених з ВЕСів різного складу. Зазначається, що технологічні фактори суттєво впливають на фізико-механічні властивості покриттів із ВЕСів – підвищення негативної напруги зсуву постійного струму на підкладці сприяє переходу від стовпчастої структури до однорідної, що супроводжується підвищенням твердості. Зокрема, вплив параметрів осадження на наноструктуру та морфологію поверхні тонкої плівки представлено в роботі [4].

У роботі [47] авторами досліджено вплив ванадію на формування структури, фазового складу та мікротвердості високоентропійних покриттів AlCoNiFeCrTiV_x , отриманих електронно-променевим наплавленням на сталеву підкладку у вакуумі. Авторами встановлено наступне: покриття AlCoNiFeCrTiV складаються із двох ОЦК твердих розчинів з різними періодами кристалічної ґратки і невеликої кількості інтерметалідної σ -фази. Збільшення вмісту ванадію змінює фазовий склад покриттів і вони складаються з одного ОЦК твердого розчину та σ -фаз різного складу. При цьому об'ємна частка σ -фаз зростає, що сприяє збільшенню мікротвердості з 8,4 ГПа до 11 ГПа.

Дослідження ВЕСів у вигляді плівок розпочалися нещодавно, а процес їх виготовлення ще не сформований, тому застосування плівок із ВЕСів надзвичайно обмежено. В даний час вони застосовуються лише для невеликих і дорогих пристроїв (застосувань), зокрема таких, як швидкорізальні інструменти. Удосконаливши процес отримання тонких плівок із ВЕСів і додавання мікроелементів, а також подальша термічна обробка, поліпшать їх властивості, зменшать виробничі витрати, таким чином, широкомасштабне застосування тонких плівок з ВЕСів із часом може бути реалізовано.

1.2.4 Електрохімічне отримання

Використовуючи електрохімічний метод, авторами [48] було виготовлено високоентропійні плівки складу BiFeCoNiMn , які отримано шляхом потенціостатичного електроосадження в органічній системі N , N -диметилхлоридній (DMF) – CH_3CN . Використовуючи рентгеноструктурний аналіз, виявлено, що плівка $\text{Bi}_{19.3}\text{Fe}_{20.7}\text{Co}_{18.8}\text{Ni}_{22.0}\text{Mn}_{19.2}$ складається з фази на основі твердого розчину із ГЦК структурою. Крім того, за допомогою диференційного термічного аналізу (ДТА), було підтверджено, що плівка кристалізувалася при термообробці при 762 К. Автори публікації повідомили, що осажені плівки демонструють магнітом'які властивості, а після відпалу плівок спостерігається жорстка магнітна анізотропія. Даний спосіб виготовлення забезпечує інноваційний підхід до розробки нових ВЕСів із унікальними властивостями.

Отже, проаналізувавши літературні дані, можна зробити висновок, що найбільш вживаним методом отримання ВЕСів є вакуумно-дугова плавка, а інші методи застосовуються рідше через їх технологічну складність та якість отриманого матеріалу.

1.3 Особливості фазового складу ВЕСів

Фазовий склад сплавів відіграє значну роль для конструювання, виготовлення та застосування готових виробів. Тому в даній частині розділу буде розглянуто можливий фазовий склад ВЕСів. Як зазначалося вище, ВЕСи кристалізуються в наступні кристалічні структури: ОЦК, ГЦК, ГЦУ, ОЦК + ГЦК, ОЦК + інтретметалід, ГЦК + інтерметалід, ОЦК + ГЦК + інтерметалід, інтерметалід. Нижче представлено аналіз кристалічних структур, які найчастіше зустрічаються у ВЕСах.

Фаза зі структурою типу В2. При визначених стехіометричних співвідношеннях твердий розчин може переходити в упорядкований стан із

правильним розташуванням атомів. Якщо число атомів А та В однакове, то в ОЦК гратці всі атоми А можуть розташовуватися у вузлах елементарної комірки, а всі атоми В – в її середині. Найбільш розповсюджені сполуки, які мають цю структуру – CsCl, CuZn та NiAl називаються фазами зі структурою типу В2 (символ Пірсона cP2) (рис. 1.4) [49].

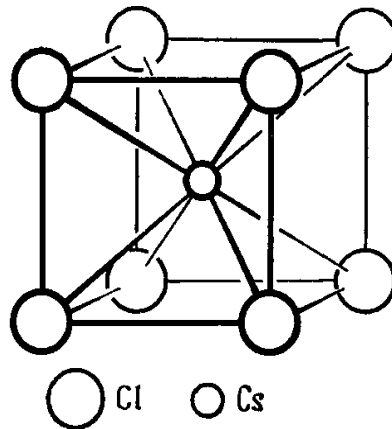


Рисунок 1.4 – Структура В2 типу CsCl [49]

Фаза типу В2 у ВЕСах фіксується або в якості основної фази [25, 50–53], або в невеликій кількості [42, 54, 55]. Майже в усіх випадках, коли фіксувалась фаза типу В2, сплави містили 3d перехідні елементи (Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) разом із алюмінієм. Дослідження показали, що в складових багатокомпонентних сплавах зі структурою типу В2 присутні три елементи (Fe, Co та Ni) разом із алюмінієм. До цих пір в літературі по ВЕСам не повідомлялось про фазу типу В2 без наявності вищезазначених елементів. Крім того, через велику кількість елементів, очікується, що параметр упорядкування буде низьким в ряді випадків, а інтенсивність надструктурних максимумів низька, через що можна зробити хибний висновок, що утворилася фаза на основі твердого розчину із ОЦК граткою, замість того, щоб розглядати дану фазу як впорядковану В2 структуру [4].

Сплави, що містять мідь, крім В2 фази також формують фазу на основі твердого розчину з ГЦК структурою, збагачену міддю [56]. Дослідження сплаву $Al_{0.5}CoCrCuFeNiTi_x$ із різним вмістом титана [57] показують, що при

$x=0,5$ формуються дві фази – ОЦК і В2. Між значеннями $x = 0,8$ та $1,2$ у цьому сплаві формується фаза подібна CoCr , у той час як включення Ti_2Ni формуються при $x=1,22$. Мікроструктура сплаву також залежить від кількості титана. Високий вміст останнього викликає сегрегацію міді у міждендритній області через більш негативну ентальпію змішування з іншими елементами. Голкоподібні частинки присутні у міждендритній області мають низький вміст титана, у той час як при більшому вмісті титана вони спостерігаються у вигляді наночасток.

Зокрема було помічено, що спосіб отримання сплавів також впливає на майбутню структуру. Наприклад, сплав AlCoCrCuNi виготовлений методом дугової плавки та лиття показав, що кількісно фази типу В2 більше, ніж фази з ГЦК структурою [9]. У порівнянні з цим же сплавом, виготовленим подібною технологією у роботі [58], ОЦК-фази більше, ніж В2. Сплав AlCoCrFeNi при різних методах виготовлення [25, 53] представляв собою впорядковану В2 структуру.

Фаза на основі твердого розчину з ОЦК структурою. Крім ВЕСів із впорядкованою В2 структурою також дослідниками фіксувалися сплави з ОЦК кристалічною структурою [13]. ВЕСи з ОЦК ґраткою можна використовувати як високоміцні матеріали, оскільки вони показують кращі механічні властивості, наприклад, більш високу межу плинності, ніж ВЕСи з ГЦК структурою. Формуванню ОЦК структури сприяє те, що більшість бінарних пар в сплаві кристалізується в ОЦК ґратку [4].

Сплав AlCoCrCuFeNi , виготовлений нерівноважними методами, такими як охолодження розбризкуванням [59], магнетронним напиленням [58, 60] та механічним легуванням [61], представив собою однофазну ОЦК структуру. Коли даний сплав виготовлявся більш менш рівноважними методами, наприклад дуговою плавкою та литтям [62], індукційною плавкою та литтям [63, 64] та вакуумним литтям [65], спостерігалася сегрегація міді в міждендритній області внаслідок її позитивної ентальпії змішування з іншими складовими елементами.

Були також досліджені тугоплавкі ВЕСи [66, 67]. Повідомлено, що сплави NbMoTaW та VNbMoTaW мають ОЦК структуру без формування будь-яких складних фаз чи інтерметалідів. Формування однієї фази пояснюється відповідністю окремих пар елементів правилам Юм-Розері. Всі складові сплавів мають подібні атомні радіуси, валентність та ОЦК кристалічну структуру.

Фірстовим С.О. та ін. [68] були наведені результати дослідження однофазних ВЕСів, які представляють собою тверді розчини з ОЦК ґраткою (AlTiVNbCrMo, TiZrVNbTa, TiZrVNbMo, TiZrVNbRe, VTaCrMoW). Майже всі елементи сплавів мають ОЦК кристалічну ґратку (крім Al, який має ГЦК ґратку, і при деяких умовах у складі ВЕСу здатний формувати впорядковану ОЦК ґратку типу CsCl; а також Re, який має ГЦК ґратку). Авторами було зазначено, що наявність тугоплавких металів IV, V та VI груп Періодичної системи елементів призводить до високих значень твердості: AlTiVNbCrMo – 8,1, TiZrVNbTa – 6,3, TiZrVNbMo – 6,4, TiZrVNbRe – 6,0, VTaCrMoW – 13,0 ГПа.

З усього вищесказаного можна зробити висновок – окремими елементами, що сприяють формуванню ОЦК фази є Al (хоч і має ГЦК структуру), Cr, Fe, Ti, Mo, Nb, Ta, V і W. Було представлено результати, де показано, що алюміній стабілізує ГЦК структуру, коли його концентрація менша, ніж 11 ат. %, та сприяє формуванню ОЦК структури, коли він присутній у більшій кількості [54]. Це пов'язано з тим, що алюміній хоч і має ГЦК структуру, більшість бінарних сполук із алюмінієм (AlTi, AlFe, AlCo, AlNi) кристалізується в ОЦК ґратці у зв'язку з формуванням d–p гібридної орбіталі. Cr, Fe, Mo, Nb, Ta, V та W мають ОЦК структуру при кімнатній температурі і, таким чином, стабілізують структуру ОЦК у ВЕСах. При кімнатній температурі Ti представляє собою ГЦУ структуру, але при більш високих температурах – ОЦК і має велику розчинність в багатьох стабілізуючих ОЦК елементах (Al, Ta, Nb, W), сприяючи формуванню ОЦК структури у високоентропійних сплавах [68].

Фаза на основі твердого розчину з ГЦК структурою. ВЕСи з фазою на основі твердого розчину з ГЦК структурою, в порівнянні з ОЦК ґраткою, краще підходять для високотемпературного застосування. Формуванню фази на основі твердого розчину з ГЦК ґраткою сприяє те, що більшість бінарних пар в сплаві кристалізується в ГЦК структуру.

Було встановлено, що сплав CoCrFeMnNi [69–72] кристалізується в однофазний твердий розчин з ГЦК структурою. Всі складові елементи цього сплаву мають подібні атомні розміри, валентність та електронегативність. Як зазначалося раніше, унікальність ВЕСів полягає у тому, що навіть елементи із різною кристалічною структурою формують однофазний твердий розчин.

Крім високоентропійних сплавів, які представляють собою однофазні тверді розчини, зустрічаються також сплави на основі декількох твердих розчинів й інтерметалідних сполук. Зокрема, дані сплави можуть містити фазу Лавеса типу C14, σ -, μ - та інші фази, які представляють собою фактично багатокомпонентні інтерметаліди, кожний з яких включає всі елементи шихтового складу, але в іншому кількісному співвідношенні, ніж тверді розчини з ОЦК та ГЦК кристалічними ґратками [68].

У більшості ВЕСів, отриманих в рівноважних умовах (дугова плавка та плавка в печі), формуються більше, ніж дві фази. Швидкість кристалізації в цих процесах повільна та тривала для різних фаз і за рахунок цього може бути елементна сегрегація.

Фаза на основі твердого розчину з ГЦУ кристалічною структурою. Проаналізувавши літературні дані, встановлено, що невелика кількість ВЕСів кристалізується в ГЦУ структуру. Так, наприклад, у роботі [73] методом рентгеноструктурного аналізу встановлено, що у сплаві TiCrZrNb зафіксовано дві фази: з ГЦУ структурою (СЕМ аналізом встановлено, що це міждендритна область) та ОЦК-структурою з $a = 0,298$ нм (дендритна область). Зокрема, у даній роботі встановлено, що швидкість осадження тонких плівок TiCrZrNbN_x зменшується при

збільшенні швидкості потоку N_2 , оскільки швидкість потоку Ar зменшується, а мішень стравлюється азотом. Дослідження твердості та модуля Юнга показали, що плівки $TiCrZrNbN_x$ більш м'які, ніж металеві плівки $TiCrZrNb$.

В роботі [74] наведені результати дослідження мікроструктури та механічних властивостей литих сплавів $Mg_x(AlCuMnZn)_{100-x}$ ($x=20; 33; 43; 45,6$ та 50). В роботі зафіксовано, що сплав $Mg_{20}(AlCuMnZn)_{80}$ закристалізувався у ГЦУ-структуру та $Al-Mn$ ікосаедричну квазікристалічну фазу, в той час як інші сплави крім вищезазначених фаз містили Mg та Mg_7Zn_3 . У сплавах також зафіксовано високу міцність на стиск ($500-400$ МПа), пластичність ($3,29-4,83$ %), високу твердість ($431-178$ HV). Варто відмітити, що квазікристалічна фаза в цьому сплаві кристалізується без великих швидкостей охолодження.

В міждендритних областях сплавів $Al_{0,3}CoCrFeNiTi_{0,1}$ [75] і $CoCrFeNiTi_{0,3}$ [76] зафіксована фаза з ГЦУ структурою. Оскільки в роботі [76] зазначається, що ГЦУ структура збагачена нікелем та титаном, можна припустити, що саме ці елементи сприяють формуванню ГЦУ структури.

Крім того, були представлені результати про наявність фази з ГЦУ структурою у високоентропійному покритті $CrTiVZrY$, отриманому магнетронним напиленням [77] (крім того, фіксувався твердий розчин зі структурою типу $NaCl$). Фаза з ГЦУ структурою у високоентропійному покритті була віднесена авторами до ГЦУ структури трьох з п'яти елементів (Ti, Zr, V) цього сплаву.

Як зазначалося вище, у фазовому складі ВЕСів крім фаз на основі твердих розчинів можуть бути інтерметалідні сполуки. Розглянемо деякі з сполук, які утворюються у ВЕСах.

Також варто відмітити про формування в литих сплавах $DyErGdHoLuScTbY$ та $DyGdHoLaTbY$ (отриманих у вакуумно-дуговій печі в атмосфері високочистого аргону) фаз з ГЦУ та ГЦК структурами, у той час як у сплаві $ErGdHoLaTbY$ зафіксовано тільки одну фазу з ГЦУ

структурою. Фази з ГЦК структурою в даній роботі були визначені як рідкісноземельні оксиди (РЗО), проте їх присутність ігнорують через забруднення. Мікроструктура оксиду в сплаві DyGdHoLaTbY – дендритна. Автори зазначають, що формування РЗО вздовж границь зерен та всередині зерна, яке спостерігається у DyErGdHoLuScTbY, вказує на деякий ступінь забруднення в цій ГЦУ структурі ВЕСу у порівнянні з іншими двома досліджуваними в даній роботі ВЕСами. Значення межі текучості для ВЕСів ErGdHoLaTbY, DyGdHoLaTbY і DyErGdHoLuScTbY, отримані в результаті випробувань на стиск при кімнатній температурі, становлять 245, 205 та 360 МПа, відповідно [78].

Фаза Лавеса. Фази Лавеса мають стехіометрію AB_2 і утворюються, коли різниця атомних розмірів знаходиться між 1,05 та 1,67. Фази Лавеса постійного складу утворюються при великій різниці атомних діаметрів компонентів (близько 20 %) та не підпорядковуються законам валентності. Фази Лавеса кристалізуються в трьох споріднених типах структур: кубічної $MgCu_2$ (C15) та гексагональної $MgZn_2$ (C14) та $MgNi_2$ (C36) симетрії [49]. Їх компоненти можуть належати до будь-якої групи елементів таблиці Менделєєва. Вони можуть бути простими та перехідними металами, причому в різних сполуках один і той самий метал може займати позиції компонентів меншого або більшого діаметра (наприклад, $BiAu_2$ і KBi_2 , $MgCu_2$ і $CaMg_2$, $AgBe$ і $CaAg_2$). Наявність таких сполук, як KNa_2 , $BaMg_2$, $TiCr_2$, $CaMg_2$, $SrMg_2$ та ін., компоненти яких стоять дуже близько або навіть поряд в одній групі або в одному періоді, вказує на те, що помітна хімічна відмінність компонентів, що утворюють фази Лавеса, не обов'язкова. Більшість фаз Лавеса плавиться неконгруентно, по перетектичній реакції.

Незалежно від типу сполук постійного складу, які утворюються, серед них зустрічаються напівпровідники із чітко вираженим ковалентним зв'язком і сполуки з металічною провідністю [79].

Утворенню гексагональної фази Лавеса C14 зі структурою типу $MgZn_2$ (відношення осей ґратки $c/a = 1,6$) у сплавах сприяють, як відомо

[80], поєднання елементів із співвідношенням атомних радіусів, рівним 1,23. Вони утворюються як з рідкого, так і з твердого станів і мають вузькі області гомогенності. Міжатомні відстані в них коротші, ніж в металах, які їх утворюють. Вони характеризуються щільноупакованою структурою.

Фаза Лавеса типу C14 у складі ВЕСів представляє собою багатокомпонентну інтерметалідну фазу, яка містить всі елементи шихтового складу у співвідношеннях, які задовольняють умовам її утворення.

Фірстовим С.О. та ін. [68] була досліджена двофазна група високоентропійних сплавів (табл. 1.1), в яких одна з фаз є твердим розчином на основі ОЦК або ГЦК ґратки, інша – фазою Лавеса типу C14 з гексагональною кристалічною ґраткою типу $MgZn_2$. Кількість фази на основі твердого розчину з ОЦК ґраткою в сплавах 1–5 (табл. 1.1) міститься порядку 65–87 мас. %, а фаза Лавеса C14 зі структурою типу $MgZn_2$ розташовується в міждендритному об’ємі фази на основі твердого розчину з ОЦК структурою в кількості 18-35 мас. %.

Таблиця 1.1 – Шихтовий, фазовий склад і механічні характеристики високоентропійних однофазних сплавів [68]

№ п/п	Шихтовий склад сплаву	Фазовий склад		H_{IT} , ГПа	E^* , ГПа	H/E^*
		Структура	мас. %			
1	TiZrVNbTaMo	ОЦК	87	5,8	105	0,055
		C14	13			
2	TaAlTiVCrZrNbMoSnRe	ОЦК	85	6,3	119	0,053
		C14	15			
3	MoTiZrVNiCuAl	ОЦК	82	9,1	139	0,065
		C14	18			
4	VTiZrCrNiFe	ОЦК	71	8,6	136	0,063
		C14	29			
5	MoTiZrNbCr	ОЦК	65	6,6	93	0,071
		C14	65			
6	FeCoNiCuNbCr	ОЦК	39	7,6	137	0,055
		C14	61			
7	FeCoNiCuCrTa	ОЦК	41	5,9	106	0,056
		C14	59			

У вищезазначеній роботі відмічено, що якщо у сплавах цієї групи містяться такі елементи як Co, Ni, Cu, які кристалізуються в ГЦК ґратці, це призводить до того, що фазою, яка представляє собою твердий розчин заміщення всіх присутніх елементів, є фаза із ГЦК ґраткою (сплави 6–7 табл. 1.1). При цьому її кількість знаходиться на рівні 40 мас. %, відповідно, кількість фази Лавеса – 60 мас. %, тобто більше половини, чому сприяє „сприятливе” співвідношення атомних радіусів елементів Fe, Co, Cr по відношенню до Nb і Ta.

Значення характеристик механічних властивостей (табл.1.1) у вищезазначеній роботі визначалися не тільки складом елементів і їх загальним вмістом у фазі, як це має місце в однофазних сплавах, а і вмістом іншої фази – фази Лавеса С14. При цьому автори відмічають, що при дещо більш високому рівні твердості у порівнянні з однофазними сплавами спостерігається більш низький рівень контактного модуля пружності, а, отже, більш високий рівень має величина пружної деформації (тобто величина H/E^*).

Горбанем та ін. [81] проаналізовано вплив атомів із різною кристалічною ґраткою, електронною концентрацією, температурою плавлення та атомним радіусом на формування кристалічної ґратки та фізико-механічні властивості ВЕСів. Ними було встановлено, що для утворення 100 % високоентропійної фази Лавеса необхідна наявність: сумарної негативної теплоти змішування сплаву на рівні -7 кДж/моль та нижче; пари з відмінністю у розмірах атомів більше 12 %; наявність у сплаві двох елементів із теплотою змішування менше -30 кДж/моль, усереднена електронна концентрація атомів у сплаві повинна знаходитись в області 6–7 ел./ат..

Авторами [82] було досліджено сплави $CoCrFeNiTi_x$ ($x=0, 0,3$ та $0,5$), виготовлені методом дугової плавки. В даній роботі повідомлено про формування у вищезазначених сплавах із вмістом титану $x = 0,5$ фази Лавеса

збагаченої (Ti, Co), яка стехіометрично відповідає $(Co, Fe, Ni, Cr)_2Ti$. Автори зазначають, що твердорозчинне зміцнення ГЦК матриці та формування твердих вторинних фаз (R, σ і Лавеса) були двома основними факторами, що сприяли зміцненню сплаву.

Наявність фази Лавеса типу Ti_2Co спостерігалась в литих зразках сплаву $TiCuFeCoNi$ в молярному співвідношенні $(Ti/Cu) = 9/11, 1, 11/9$ та $3/2$ [83].

У роботі [84] досліджено сплав $CrMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr$ в литому та відпаленому станах. Авторами було зафіксовано, що у виплавленому стані сплав представляє собою два твердих розчини з ОЦК структурою та впорядковану кубічну фазу Лавеса, збагачену Cr. Як при гарячому ізостатичному пресуванні, так і при подальшому відпалі фіксувалися всі вищезазначені фази, проте змінювалося їх кількісне співвідношення.

В усіх вищезазначених сплавах формування фази Лавеса спостерігається при наявності Ti у вихідному сплаві разом з іншими перехідними елементами. Також фаза Лавеса спостерігалася в Nb-місткому ВЕСі [85]. В сплавах $AlCoCrFeNiNb_x$ при $x = 0,25; 0,5$ і $0,75$ була зафіксована фаза Лавеса типу $(Co,Cr)Nb$ разом із фазою на основі твердого розчину з ОЦК структурою. При меншому вмісті ніобію спостерігалась тільки фаза з ОЦК структурою.

σ -фаза. σ -фази в дво- та трикомпонентних системах утворюються при певному поєднанні перехідних металів і виявлені у багатьох подвійних системах, наприклад, Cr – Mn, V – Mn, Mo – Mn, Cr – Fe, U – Fe, Mo – Fe, W – Fe, Cr – Co, V – Co, Mo – Co, W – Co, а також у потрійних системах, які включають ці подвійні. Вони феромагнітні при низьких температурах. Точка Кюрі σ -фаз різного складу знаходиться при температурі від -70 до -220 °C. Ґратка σ -фази має шарувату тетрагональну елементарну комірку, що містить 30 атомів (співвідношення осей $c/a=0,52$). Ця фаза утворюється як при кристалізації з рідкого стану, так і в твердому стані; має широкі області гомогенності. Вона дуже схожа на Ґратку β -урану [85, 86].

В одних системах σ -фаза стійка до плавлення, в інших вона при нагріві дисоціює та перетворюється в твердий розчин, наприклад у системі залізо – хром. В цій системі та багатьох інших область σ -фази на діаграмі рівноваги широка по осі складів. Очевидно, співвідношення атомних діаметрів грає певну роль в утворенні σ -фаз. В більшості випадків різниця атомних діаметрів не перевищує 8 %. Винятком є σ -фази в системах Fe – Mo (10 %), W – Fe, W – Co (12 %). При відмінностях більш ніж на 10 % спостерігається тенденція до появи σ -фази, стабільної тільки при високій температурі, що розпадається при охолодженні по евтектоїдній реакції.

Співставлення подвійних σ -фаз показує, що один з їх компонентів має ОЦК ґратку, інший – ГЦК ґратку хоча б в одному зі своїх алотропічних різновидів. Деякі автори відносять σ -фази до електронних сполук, приписуючи їм концентрацію електронів $d+s$ на один атом, рівну 7 [79]. У ВЕСах формується багатоконпонентна інтерметалідна σ -фаза, яка містить всі елементи сплаву.

Nsu та ін. [86] досліджували сплави $AlCo_xCrFeMo_{0,5}Ni$ з різним вмістом кобальту. Зі збільшенням вмісту кобальту фазові складові сплаву змінюються від ОЦК + σ при $x = 0,5$ до ОЦК + ГЦК + σ при $x = 2,0$. Автори зазначають, що виникнення фази на основі твердого розчину з ГЦК структурою вказує на стабілізаційну природу кобальту. Зі збільшенням вмісту кобальту зменшується твердість через зменшення кількості σ -фази. Автори вважають σ -фазу розчином фаз CoCr, FeCr, FeMo та NiMo.

З рентгеноструктурного аналізу і даних СЕМ та ЕДС в роботі [87] у системі $CoCrFeNiMo_x$ встановлено зміну фазового складу наступним чином: ГЦК, ГЦК + σ , ГЦК + σ та ГЦК + σ + μ при $x=0, 0,3, 0,5$ і $0,85$, відповідно. Авторами виявлено, що σ -фаза, збагачена (Cr, Mo), яка стехіометрично відповідає складу (Cr, Mo)(Co, Fe, Ni) і μ -фаза, збагачена (Mo, Cr), яка стехіометрично відповідає $(Mo,Cr)_7(Co,Fe,Ni)_6$.

Хром – важлива складова ВЕСів. Він стабілізує ОЦК структуру та сприяє формуванню σ -фази, особливо при наявності Fe, Co та Ni. Автори у

роботі [88] побудували в першому наближенні фазову діаграму для сплаву $\text{AlCoCr}_x\text{FeMo}_{0.5}\text{Ni}$ (рис. 1.5) в залежності від різного вмісту хрому на основі експериментальних результатів ДТА, високотемпературного рентгеноструктурного аналізу та мікроскопічного аналізу. Вони вказують, що σ -фаза формується при різному вмісті хрому разом із фазою типа B2. При більш високих температурах при вмісті хрому менше, ніж 20 ат. % формується фаза на основі твердого розчину з ГЦК ґраткою. Варто відмітити, що σ -фаза присутня також, коли $x = 0$; що вказує на те, що виключно хром не несе відповідальність за формування σ -фази, хоча він, безумовно, прискорює процес.

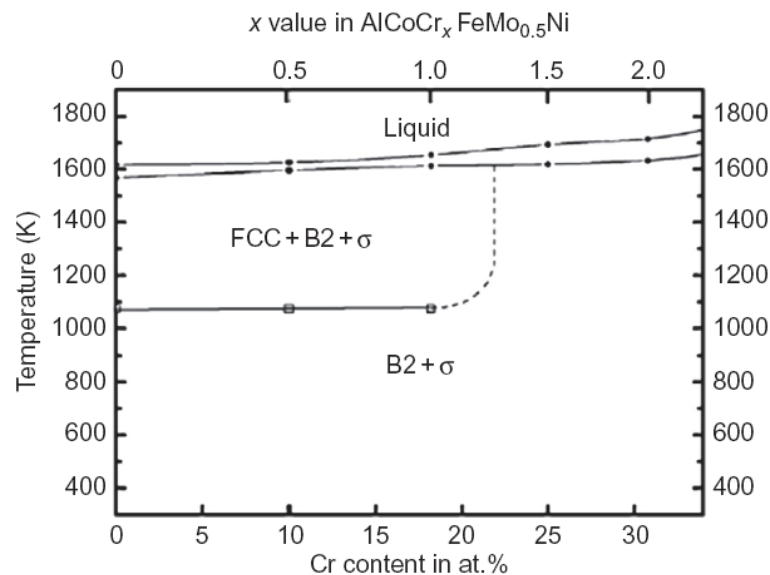


Рисунок 1.5 – Можлива фазова діаграма сплаву $\text{AlCoCr}_x\text{FeMo}_{0.5}\text{Ni}$ при різному вмісті Cr [88]

Фірстовим і співавт. [68] досліджено двофазні сплави, при цьому однією з фаз на основі твердого розчину є ОЦК чи ГЦК структура, другою – σ -фаза з тетрагональною ґраткою. Ними становлено, що найбільшу кількість σ -фази (85 мас. %) при наявності 15 мас. % фази на основі ОЦК твердого розчину містить сплав FeCoNiVMo (табл.1.2). Крім цього, даний сплав має найбільші значення твердості та модуля пружності. Зменшення

кількості σ -фази у сплавах, які містять фазу із ГЦК структурою, призводить до зниження твердості (табл.1.2).

Авторами [68] встановлено, що ВЕСи, які містять σ -фазу, містять велику кількість елементів (6–10), але тугоплавких металів у кожному зі сплавів знаходиться в меншій кількості. Крім того, ними також встановлено, що для виявлення 100 % високоентропійної σ -фази необхідною умовою є те, що всі елементи, що входять у склад високоентропійного сплаву, повинні утворювати σ -фазу в двокомпонентних сплавах у різноманітному сполученні, а також електронна концентрація сплаву повинна знаходитись у межах 6,7–7,3 ел./ат. Співвідношення c/a для високоентропійних та двокомпонентних фаз Лавеса та σ -фаз близькі за величиною.

Таблиця 1.2 – Шихтовий, фазовий склад і механічні характеристики високоентропійних однофазних сплавів [68]

№ п/п	Шихтовий склад сплаву	Фазовий склад		H_{IT} , ГПа	E^* , ГПа	H/E^*
		Структура	мас. %			
1	FeCoNiVMo	ОЦК	15	9,3	200	0,047
		σ	85			
2	FeCoNiCrMo	ГЦК	30	7,1	130	0,055
		σ	70			
3	FeCoNiCrV	ГЦК	54	5,2	146	0,033
		σ	46			
4	FeCoNiCuCrV	ГЦК	69	5,0	135	0,037
		σ	31			

μ -фаза. В табл. 1.3 наведені дані двофазних ВЕСів, досліджених Фірстовим та співавторами у роботі [68], які представляють собою фазу на основі ОЦК твердого розчину та μ -фазу з гексагональною ґраткою (склад 1, табл. 1.3).

У порівнянні з однофазним високоентропійним сплавом даний сплав має значно вищий контактний модуль пружності. Крім того, ними представлені результати трьохфазних сплавів, які крім вищезазначених фаз мають у своєму складі і фазу основи твердого розчину з ГЦК ґраткою. Як

видно з табл. 1.3, найбільше значення твердості та модуля пружності спостерігається у сплаві, який містить тугоплавкі елементи VI групи Cr, Mo, W.

Таблиця 1.3 – Шихтовий, фазовий склад і механічні характеристики високоентропійних однофазних сплавів [68]

№ п/п	Шихтовий склад сплаву	Фазовий склад		H _{ГТ} , ГПа	E*, ГПа	H/E*
		Структура	мас. %			
1	FeCoNiMoW	ОЦК	44	6,5	130	0,050
		μ	56			
2	FeCoNiCrMoW	ОЦК	45	7,6	190	0,0440
		ГЦК	15			
		μ	40			
3	FeCoNiCrW	ОЦК	74	6,5	130	0,050
		ГЦК	9			
		μ	17			

1.4 Фізико-механічні властивості ВЕСів

В залежності від складових елементів високоентропійних сплавів, їх властивості можуть бути різними. Для високоентропійних сплавів тип структури – основний фактор для контролю міцності та твердості [13]. ВЕСи з ОЦК структурою зазвичай мають високу міцність та низьку пластичність, тоді як ВЕСи із ГЦК структурою мають низьку міцність та високу пластичність [89]. В роботі [89] зазначається, що з точки зору твердості/міцності найбільш критичними факторами у ВЕСах є: твердість/міцність кожної складової фази у сплаві; відносне співвідношення кількості кожної фази; морфологія/розподіл складових фаз.

У роботі [90] значення межі плинності при стисненні сплаву HfMoTaTiZr при кімнатній температурі та при 800, 1000 і 1200 °С становлять 1600, 1045, 855 і 339 МПа, відповідно; значення межі плинності для сплаву HfMoNbTaTiZr – 1512, 1007, 814 і 556 МПа, відповідно. Крім

того, авторами встановлено, що зі збільшенням температури межа плинності сплавів зменшується, тоді як значення пластичної деформації збільшуються. Встановлено, що при всіх температурах експерименту поєднання міцності та пластичності для сплаву HfMoNbTaTiZr краще, ніж у сплаву HfMoTaTiZr. У порівнянні з основним сплавом HfNbTaTiZr, міцність двох модифікованих сплавів при підвищених температурах помітно вища.

Крім того, у багатьох роботах по ВЕСам досліджують вплив легуючого елементу на мікроструктуру та властивості сплавів [28, 51, 52, 55]. Так, наприклад, у роботі [28] продемонстровано, що сплав AlCoCrCuFe показує дуже високу твердість 770 ± 10 HV за рахунок нанокристалічної впорядкованої B2 структури. Сплави в даній роботі, які містили хром, мали вищу твердість (через наявність σ -фази), ніж ті сплави, які не містили в своєму складі останнього.

У роботі [91] зазначено, що мікротвердість, межа плинності та пластичність сплаву CoCrFeMnNi становили, відповідно, 135 HV, 230 МПа і більше 75%, а відповідні властивості сплаву CoCrFeMnNiV склали 636 HV, 1660 МПа і 0,5 %.

Автори в роботі [87] зазначають, що зі збільшенням вмісту молібдену у сплаві CoCrFeNiMo_x твердість, межа плинності та міцність на стиск зростають, а пластичність зменшується. Зазначається, що твердорозчинне зміцнення ГЦК матриці та формування σ або $\sigma + \mu$ фаз є двома основними факторами, що сприяють зміцненню сплаву.

Щодо деформації ВЕСів, то в роботі [92] автори показують, що сплави (Ti₂₅Zr₂₅Hf₂₅Nb_{12,5}Ta_{12,5}; CrMnFeCoNi₂Cu; CrMnFeCoNi) схильні до деформації прокаткою при кімнатній температурі на 90% та вище, не дивлячись на високі характеристики міцності у литому стані. Також ними встановлено, що ВЕСи на основі ГЦК ґратки здатні до суттєвого зміцнення при деформації, що проявляється в значному рості характеристик міцності.

Крім того, авторам вдалося підвищити межу міцності сплаву CrMnFeCoNi з 350 до 1600 МПа.

1.5 Коефіцієнт термічного розширення у ВЕСах

Коефіцієнт термічного розширення – це тенденція матеріалу змінювати свою форму, площу та об’єм у відповідь на зміну температури. Температура – це монотонна функція середньої молекулярної кінетичної енергії. При нагріванні речовини кінетична енергія її молекул збільшується. Відносне розширення (так звана деформація), поділене на зміну температури, називається коефіцієнтом термічного розширення матеріалу і, як правило, змінюється залежно від температури. Зміна довжини вимірювань об’єкта внаслідок теплового розширення пов’язана зі зміною температури за допомогою «коефіцієнта термічного лінійного розширення» (α_1). Лінійне теплове розширення можна описати як $\Delta L/L_0 = (L - L_0)/L_0$ (L – довжина зразка при температурі T , а L_0 – довжина зразка при температурі навколишнього середовища). КТР відіграють важливу роль у застосуванні металевих сплавів. Тому нижче представлено деякі дані, які зустрілися при пошуку інформації про зміну КТР у ВЕСах. Варто відмітити, що досліджень КТР, визначеного методом високотемпературної дифракції, для високоентропійних сплавів незначна.

Так, у роботі [93] представлено температурні залежності $\Delta L/L_0$ для сплавів NbTiVZr, Nb_{0.5}TiVZr та NbTiV. У досліджуваному авторами діапазоні температур від 25 до 100 °C показано, що $\Delta L/L_0$ має нелінійну залежність. У даній роботі значення КТР вищезазначених сплавів порівнювали з КТР чистих металів (Ti, Zr, V, Nb), ВЕСом CoCrFeMnNi та Ni-місним суперсплавом Inconel 718. Так, нижче 600 °C сплав Nb_{0.5}TiVZr показує найнижчі значення α_1 , а сплав CoCrFeMnNi найвище значення α_1 . При температурі вище 600 °C значення α_1 різко зростає. Значення α_1 для сплавів NbTiVZr і NbTiV відносно стабільні та нижчі за значення α_1 сплаву

CoCrFeMnNi та суперсплаву Inconel 718 до 750 °С. У даній роботі помічено, що КТР сплавів зростають із підвищенням температури, що пояснюється розширенням елементарних комірок та збільшенням вузлів кристалічної ґратки з підвищенням температури. КТР пов'язані з середньою відстанню між атомами в КГ. Коливання ґратки посилюється зі збільшенням температури, середня відстань між атомами всередині ґратки збільшується, що призводить до збільшення КТР. КТР зазвичай зменшуються зі збільшенням енергії зв'язку, що також впливає на температуру плавлення твердих речовин; відповідно, матеріали з високою температурою плавлення частіше виявляють низький КТР. Температура плавлення сплаву NbTiVZr (1978 °С) нижча, ніж сплавів Nb_{0,5}TiVZr і NbTiV (1906 і 2018 °С відповідно), що вказує на те, що значення α_1 сплаву NbTiVZr менше, ніж у сплавів Nb_{0,5}TiVZr і NbTiV.

Так, у роботі [94] представлено дослідження модуля пружності та коефіцієнту теплового розширення середньоентропійних підсистем ВЕСу CrMnFeCoNi. В зазначеній роботі визначення КТР визначалося відносною довжиною зразка як функція температури. Так, потрійні сплави, що містять марганець (MnFeNi та MnCoNi) мають найбільші значення КТР ($\alpha \sim 21\text{--}23 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при 673 К), що вказує на те, що марганець найбільше сприяє тепловому розширенню. За сплавами, що містять марганець слідують сплави CrFeCoNi та CrFeNi з подібними значеннями КТР ($\alpha \sim 17 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при 673 К), сплави CrCoNi та CoNi ($\alpha \sim 15 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) і, нарешті FeCoNi, який має найнижчий КТР ($\alpha \sim 12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Також за правилом суміші в даній роботі розраховано КТР середньоентропійних сплавів за даними чистих металів, що входять до сплаву. Автори помітили хорошу якісну узгодженість між експериментальними та розрахованими КТР, за винятком випадку CoNi та FeCoNi, які є єдиними сплавами, які є феромагнітними при кімнатній температурі і на які впливає магнітострикція, тоді як всі інші сплави – парамагнітні. Однак навіть у випадку парамагнітних сплавів CrFeCoNi, CrCoNi, CrFeNi, MnCoNi та MnFeNi розрахункові значення α при

низьких температурах систематично нижчі за експериментальні значення. Ця розбіжність, ймовірно, пов'язана з тим, що з п'яти складових елементів (Cr, Mn, Fe, Co та Ni) лише Ni має ГЦК структуру при низьких температурах, що робить застосування правила сумішей проблематичним. Невідповідність зменшується при високих температурах, коли чистий Cr є єдиним елементом, який не має структури ГЦК на своїй фазовій діаграмі.

У роботі [95] показано, що зміна довжини зразка теплового розширення відображає нелінійну особливість зростання з підвищенням температури. Максимальне значення КТР ВЕСу NiFeCoCrCu досягає $1,71 \cdot 10^{-2}$ при 1223 К, тоді як для ВЕСу NiFeCoCrAl складає лише $1,42 \cdot 10^{-2}$. Проте довжина зразка NiFeCoCrAl демонструє різні характеристики розширення, тобто з'являється повільний діапазон зростання між температурним інтервалом 860–912 К. КТР збільшується лише з $7,2 \cdot 10^{-3}$ до $7,8 \cdot 10^{-3}$, а потім швидко зростає зі збільшенням температури.

Методом високотемпературної *in situ* рентгенівської дифракції було досліджено термостабільність тонких плівок із високоентропійного сплаву AlCoCrCuFeNi [70]. В зазначеній роботі термостабільність плівок досліджувалася при температурах 110 – 810 °С. Високоентропійні тонкі плівки осаджували магнетронним напиленням на мозаїчні мішені. Зразок А мав структуру поліедричних зерен з розміром 100 – 200 нм, а зразок В – сферичні зерна розміром 10 – 20 нм. У вихідному стані методом рентгенівської дифракції встановлено, що зразок А представляє собою два твердих розчини з ОЦК (110) та ГЦК (111) структурами, а зразок В – однофазний на основі твердого розчину з ГЦК (111) структурою. Для зразка В не спостерігалось ніякої еволюції кристалічної структури до температури порядку 510 °С.

У роботі [54] за допомогою високотемпературної рентгенівської дифракції досліджено високоентропійну систему сплаву $Al_xCoCrFeNi$ ($x=0\sim 1$), яка була виготовлена методом вакуумно-дугової плавки та лиття.

Автори роботи [54] класифікували еволюцію мікроструктури в залежності від температури наступним чином:

- 1) $Al_0 - Al_{0,3}$: ГЦК структура;
- 2) $Al_{0,5} - Al_{0,7}$: суміш структур (ГЦК + спінодальна $A_2 + B_2$) \rightarrow ГЦК + B_2 структура;
- 3) $Al_{0,9} - Al_{1,2}$: спінодальна $A_2 + B_2$ структура ($<873K$) \rightarrow ГЦК + σ + B_2 структура ($\geq 873K$) \rightarrow ГЦК + B_2 структура ($\geq 1235K$);
- 4) $Al_{1,5} - Al_{1,8}$: спінодальна $A_2 + B_2$ структура $\rightarrow B_2$.

В даній роботі також було встановлено коефіцієнти пластичності вищезазначених сплавів.

1.6 Вплив температури на фазовий склад ВЕСів

Більшість ВЕСів досліджено в литому стані, тоді як цей стан не є термодинамічно рівноважним. Тому доцільно дослідити фазові перетворення, які можуть відбуватися у сплавах під час високотемпературного відпалу.

У роботі [96] наведено результати дослідження сплаву $Al_{0,5}CoCrCuFeNi$ в різних станах (литому, зістареному, гомогенізованому, прокатаному та відпаленому). Даний сплав у литому стані має просту дендритну структуру, яка складається з ГЦК дендритної області та збагаченою міддю міждендритною ГЦК з подібними періодами ґратки. Під час охолодження в печі після гомогенізації ОЦК фаза осаджувалася поміж дендритною та міждендритними областями, а Відманштеттові голчасті включення, збагаченої міддю фази утворювалися в дендриті.

В роботі [97] представлені результати досліджень злитку великого розміру багатоконпонентного сплаву $CoCrFeNiTi_{0,5}$, виготовленого за допомогою індукційної плавильної печі середньої частоти. Автори досліджували вплив температури відпалу вищезазначеного сплаву на мікроструктуру та властивості (при 600 °С, 700 °С, 800 °С і 1000 °С,

протягом 6 год). Впливу на кристалічну структуру та розподіл елементів зразків при температурі нижче 1000 °С практично не було виявлено. Кристалічна структура сплаву $\text{CoCrFeNiTi}_{0.5}$ відпаленого при 600 °С, 700 °С, 800 °С складалася переважно з матриці на основі ГЦК твердого розчину та у меншій кількості σ -фази типу FeCr , фази Лавеса типу Co_2Ti та R-фази типу $\text{Ni}_{2.67}\text{Ti}_{1.33}$. При відпалі при 1000 °С фаза Лавеса зникала. Таке перетворення підтвердило покращену високотемпературну стабільність R-фази, збагаченої (Ni, Ti) та σ -фази, збагаченої (Fe, Cr). Обробка відпалом при температурі нижче 1000 °С мало впливає на мікроморфологію та елементний розподіл.

Отже, як видно з представлених вище даних, дослідження впливу температури на структуру сплавів є актуальним завданням.

1.7 Можливе застосування високоентропійних сплавів

Високоентропійні сплави мають великий потенціал в широкому діапазоні застосувань як функціональних, так і структурних матеріалів. В роботі [3] підсумовано кілька перспективних можливостей застосування ВЕСів:

1. ВЕСи можна використовувати як перехідний шар між двома типами сплавів;
2. ВЕСи можуть виявляти чудові суперпарамагнітні, феромагнітні та м'які магнітні властивості;
3. використання в ядерній промисловості – через їх надвисоку стійкість до опромінення та високу корозійну стійкість;
4. ВЕСи можуть використовуватися як термостійкі та зносостійкі покриття;
5. вогнетривкі металеві ВЕСи можуть використовуватися як теплоізоляційні покриття, що потребує (на даному етапі розвитку) додаткових досліджень;

6. високоентропійні карбіди та нітриди – потенційно можуть бути використані як дифузійні бар'єри та як тверді покриття на інструментальних або швидкорізальних сталях; як біомедичні покриття [98];

7. легковагові ВЕСи можуть бути використані як корпуси для мобільних приладів, акумуляторних анодних матеріалів і транспортної промисловості.

Таким чином, аналіз літературних джерел дозволяє припустити, що перспективні властивості ВЕСів роблять їх потенційно придатними для застосування як інструментів, прес-форм, штамів, механічних частин і деталей печей, які вимагають високої міцності, термостійкості, опору окисненню та зносу. Також вони володіють гарною корозійною стійкістю та можуть бути використані як антикорозійні високоміцні матеріали на хімічних заводах, у ливарних і навіть застосовуватися як трубопроводи та деталі насосів, що експлуатуються в морській воді.

1.8 Постановка завдань дослідження

З літературного огляду встановлено, що ВЕСам зі структурою твердих розчинів властиві покращені механічні характеристики. Завдяки тому, що вони мають у своєму складі багато елементів, є можливість варіювати складом і підбирати необхідну структуру (враховуючи такі складові як електронна будова, тип кристалічної ґратки, різниця атомних розмірів, швидкість охолодження сплавів, ідеальну ентальпію змішування сплавів, електронегативність). Фазовий склад сплавів відіграє значну роль для їх майбутнього застосування, а інформація про зміну фазового складу дозволяє оптимізувати режими подальшої експлуатації виробів на їх основі.

Виходячи з проведеного літературного огляду, сформульовано наступні **завдання** для дослідження:

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.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ЕСПЕРИМЕНТУ

2.1 Вибір матеріалу та виготовлення зразків для дослідження

Основною системою для дослідження обрано групу елементів Cr, Fe, Co, Ni, які часто використовуються для конструювання сплавів. Варіюючи хімічним складом сплавів, із урахуванням концентрації валентних електронів, отримано сплави з різною кристалічною структурою. Для вирішення поставлених задач в роботі були використані сплави, склади яких представлені в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Склад досліджених сплавів, ентропія змішування, концентрація валентних (s+d) електронів на атом і фазовий склад вихідних сплавів

№ п/п	Склад сплаву	S_{mix} , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	VEC, ел./ат.	Фазовий склад вихідного сплаву, (мас. %)
1	CrFeCoNiMn	13,4	8,0	ГЦК (100)
2	CrCoNiAlCuFe ₃	13,9	7,88	B2 + ГЦК (68+32)
3	CrFeCoNiV	13,4	7,68	σ + ГЦК (53 + 47)
4	Cr ₁₅ Fe ₂₀ Co ₁₅ Ni ₃₀ Mo ₁₀ Ta ₅ Ti ₅	14,4	7,45	ГЦК + C14 (60 + 40)
5	Cr ₂₀ Fe ₂₅ Co ₁₀ Ni ₂₀ Mn ₁₅ Al ₁₀	14,4	7,45	ГЦК+ B2 (66+34)
6	CrFeCoNiVAl _{0.5}	14,7	7,18	B2 (100)
7	CrFeCoNiVAl	14,9	6,85	B2 (100)
8	CrFeCoNiVAl ₂	14,5	6,28	B2 + ОЦК (92 + 8)
9	CrFeCoNiVAl ₃	13,9	5,87	B2 + ОЦК (90 + 10)
10	CrVMoTaNb	13,4	5,4	ОЦК (100)
11	VNbTiHfZr	13,4	4,3	ОЦК (100)

Таблиця 2.3 – Характеристики металів, які використовувались для виготовлення досліджуваних сплавів [80, 100, 101]

№	Метал	Група	Електронна будова	VEC, ел./ат.	Атомний радіус, нм	Тип ґратки	Період ґратки, нм	Електро-негативність	Модуль Юнга, ГПа	T _{пл.} , К	КТР, T=300 К
1	Al	III	3s ³ 3p ¹	4	0,143	ГЦК	0,4049	1,61	70	933	23,3
2	Ti (β)	IV	3d ² 4s ²	4	0,146	ОЦК	0,3307	1,54	110	1941	8,6
3	Zr (β)	IV	4d ² 5s ²	4	0,158	ОЦК	0,3609	1,33	100	2128	5,7
4	Hf (β)	IV	5d ² 6s ²	4	0,157	ОЦК	0,352	1,3	135	2495	6,0
5	V	V	3d ² 4s ²	4	0,132	ОЦК	0,3028	1,63	140	2223	7,8
6	Nb	V	4d ⁴ 5s ¹	5	0,143	ОЦК	0,3301	1,6	115	2741	7,1
7	Ta	V	5d ³ 6s ²	5	0,143	ОЦК	0,3303	1,5	185	3269	6,6
8	Cr	VI	3d ⁵ 4s ¹	6	0,125	ОЦК	0,2884	1,66	250	2148	5,00
9	Mo	VI	4d ⁵ 5s ¹	6	0,136	ОЦК	0,3147	2,16	310	2893	5,3
10	Mn (δ)	VII	3d ⁵ 4s ²	7	0,130	ОЦК, T=1407K	0,3081	1,55	194	1517	22,0
11	Fe (α)	VIII	3d ⁶ 4s ²	8	0,124	ОЦК	0,2866	1,83	210	1183	12,0
12	Co (β)	VIII	3d ⁷ 4s ²	9	0,125	ГЦК	0,3544	1,88	200	1766	12,2
13	Ni	VIII	3d ⁸ 4s ²	10	0,125	ГЦК	0,3524	1,91	200	1726	13,0

Вихідними матеріалами слугували: Fe карбонільний (99,5 %), Co катодний (99,99 %), Ni катодний (99,9%), Mn (99,5 %), Cr електролітичний рафінований в водні (99,9 %), V зонно плавлений (99,9 %), Al марки АЛ1000 (99,99 %), Mo марки МЧ (99,9 %), Ta (99,999 %), Ti йодидний (99,99 %).

Високоентропійні сплави CrFeCoNiMn , $\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_{15}\text{Al}_{10}$, CrFeCoNiVAl_x , CrCoNiAlCuFe_3 , CrVMoTaNb та $\text{Cr}_{15}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{30}\text{Mo}_{10}\text{Ta}_5\text{Ti}_5$ були отримані в аргонно-дуговій печі МІФІ-9 із використанням невитратного вольфрамового електроду. Всі вихідні матеріали – комерційно чисті (99,9 %). Невитратний вольфрамовий електрод дозволяє перемішувати дугою розплав, який утворився, для рівномірного розподілу легуючих компонентів по об'єму злитку. Перед плавленням шихти, для поглинання домішок кисню, які є в аргоні, розплавляється титановий чи цирконієвий гетер. Після переплавки та охолодження гетеру плавиться шихта, яка представляє собою шматочки чистих компонентів (у нашій роботі шихта була масою 100 або 50 г). Для переплавки зворотного боку, неохолоджений зразок підхоплюється та перевертається електродом і знову проплавляється – дану процедуру повторювали для досягнення однорідності хімічного складу (5 – 10 разів). По завершенню процесу плавки відбувається контроль хімічного складу за втратою маси при плавленні, яка в більшості випадків була невеликою та не перевищувала 0,3 мас. %.

Для дослідження сплавів з 100 г злитку за допомогою електроду виплавляли шайби діаметром 30–40 мм та 10 мм або стовпчики 60x10x10 мм. Для певних досліджень застосовувалися шайби діаметром 10 мм, а для високотемпературної рентгенівської дифракції у зв'язку з тим, що зразки мають бути певної форми, з отриманого матеріалу вирізався паралелепіпед розміром 20x10x2 мм за допомогою електроіскрової установки з імпульсним генератором ЭХ 1331.

Прокатку ВЕСу $\text{Fe}_{25}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{10}\text{Mn}_{15}\text{Al}_{10}$ здійснювали на стані ДУО-500 при кімнатній температурі зі ступенем деформації за один прохід порядку 15 %.

Щодо високоентропійних покриттів, то мішені для вакуумно-дугового напилення виготовляли з високоентропійного сплаву VNbTiHfZr методом аргонно-дугової плавки на мідній водоохолоджуваній подині в середовищі високочистого аргону з використанням невитратного електроду. Швидкість охолодження злитків складала порядку 10^2 К/с. Литі зразки представляли собою потовщені диски діаметром 60 мм та висотою 50 мм, в вершині яких нарізалася різьба заданого кута конусності для закріплення катоду у вакуумно-дуговому випарнику. Напилення проводили в удосконаленій установці „Булат – 6” [102]. Як підкладку використовували поліровані пластини розмірами 20x20x3 мм із нержавіючої сталі 12Х18Н9Т. Після відкачування вакуумної камери до тиску $P=0,001$ Па на підкладки подавали негативний потенціал, проводили очистку та активацію їх поверхні бомбардуванням іонами металів, що містилися в сплаві, який випаровувався, протягом 3–4 хв. Потім проводили осадження покриттів в умовах подачі на підкладку постійного негативного потенціалу 40–200 В при струмі дуги 85 А, тискові залишкових газів 0,0066 Па та тискові азоту 0,05–0,66 Па. Швидкість осадження – близько 5,3 мкм/год.

2.2 Дослідження методом дифракції рентгенівських променів

Рентгенівська дифракція дозволяє отримати тривимірну структурну інформацію на атомарному рівні, крім того даний метод дозволяє отримати точні кількісні дані (міжатомна відстань, кути відбиття). Оскільки властивості матеріалів тісно пов'язані з їх структурами, структурна інформація є важливою для розуміння взаємозв'язку структура-властивості.

2.2.1 Рентгенівська дифракція при кімнатній температурі

Фазовий склад сплавів досліджували на дифрактометрі Ultima IV (RIGAKU, Японія) в монохроматичному Cu K_α випромінюванні. Як

монохроматор використовували монокристал графіту, встановлений на дифрагованому пучку, що дозволяє одержувати дифрактограми зі зниженим рівнем фону, що спрощує обробку отриманих даних. Зйомку проводили в кутовому інтервалі $2\theta = 18\text{--}98^\circ$ із кроком сканування $0,05^\circ$ та часом експозиції у точці 2с.

Дослідження при кімнатній температурі також проводилися на дифрактометрі ДРОН-УМ1, принцип роботи якого заснований на дифракції рентгенівських променів, для яких кристал є дифракційною ґраткою.

Дифракція рентгенівських променів від кристалу підпорядковується закону Вульфа-Брегга:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta, \quad (2.1)$$

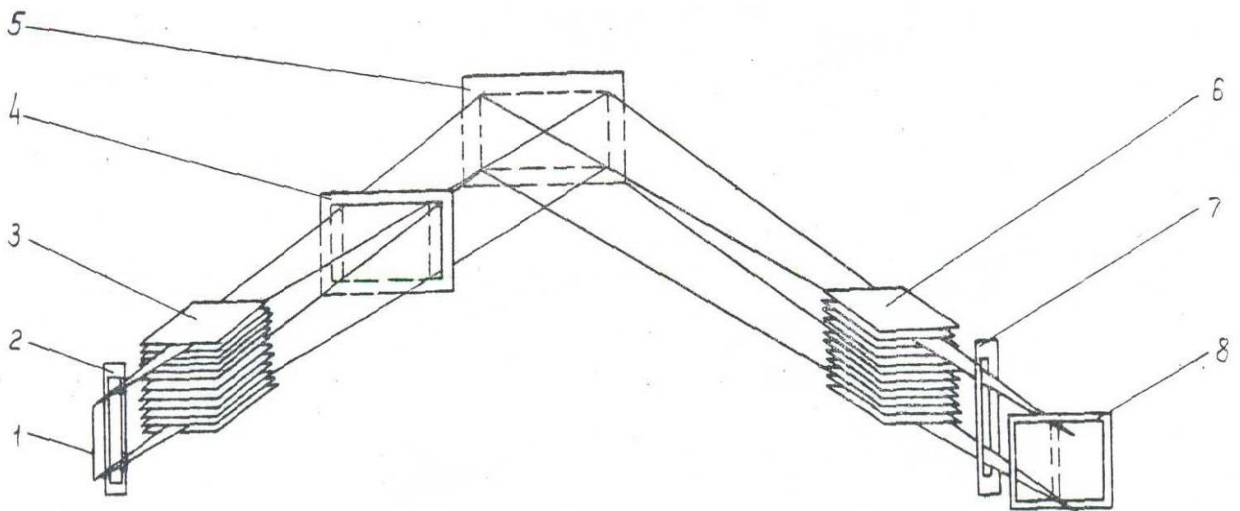
де λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання, нм; θ – кут відбиття, град; d – міжплощинна відстань, нм; n – порядок відбиття.

Монохроматизація випромінювання забезпечується застосуванням монохроматорів на первинному та дифрагованому рентгенівському випромінюванні.

Крім того, в рентгенооптичній схемі використовується монокристал із вигнутим кристалом – фокусуючим монохроматором – на дифрагованому рентгенівському випромінюванні. Фокусуючий монохроматор служить для монохроматизації дифрагованого рентгенівського випромінювання, що дозволяє звільнитися від власного (недифрагованого) випромінювання зразка. Рентгенооптична схема приладу зображена на рис. 2.1.

При такому фокусуванні рентгенівське випромінювання від джерела 1, яке знаходиться на колі фокусування, через систему щілин Соллера 2, які формують систему щілин 3 та 4, що обмежують розбіжність рентгенівського випромінювання у горизонтальному та вертикальному напрямку (в подальшому «щілина 3» та «щілина 4»), попадає на досліджуваний зразок 5, площа якого стосується фокусуючого кола. Дифраговане випромінювання від досліджуваного зразка через систему щілин Соллера 6,

аналітичну щілину з горизонтальною розбіжністю 7, яка знаходиться на фокусуєму колі (в подальшому «щілина 7»), та обмежуючу рентгенівське випромінювання у вертикальному напрямку щілина 8 (у подальшому регульована «щілина 8») попадає у блок детектування, в якому кванти рентгенівського випромінювання перетворюються в електричні імпульси.



1 – фокус рентгенівської трубки; 3,7 – щілини вертикальні, які обмежують горизонтальну розбіжність пучка рентгенівського випромінювання; 2,6 – щілини Соллера; 4,8 – щілини горизонтальні, які обмежують вертикальну розбіжність пучка рентгенівського випромінювання; 5 – зразок

Рисунок 2.1 – Рентгенооптична схема ДРОН-УМ1

Імпульси рентгенівського випромінювання із блоку детектування поступають у блок реєстрації керуючого комплексу, підсилюються та піддаються в одноканальний дискримінатор, який може обмежувати імпульси, які відповідають енергії квантів характеристичного випромінювання.

Після дискримінатора імпульси можуть бути направлені у модуль підрахунку імпульсів рентгенівського випромінювання керуючого комплексу. Обчислювальний комплекс забезпечує підрахунок та реєстрацію імпульсів за обраний проміжок часу (метод таймеру) або час, за який

набрано визначену кількість імпульсів (метод набору постійного числа імпульсів).

Положення дифракційних відбиттів визначається за шкалою гоніометру. В автоматичному режимі керування гоніометром відбувається керуючим комплексом.

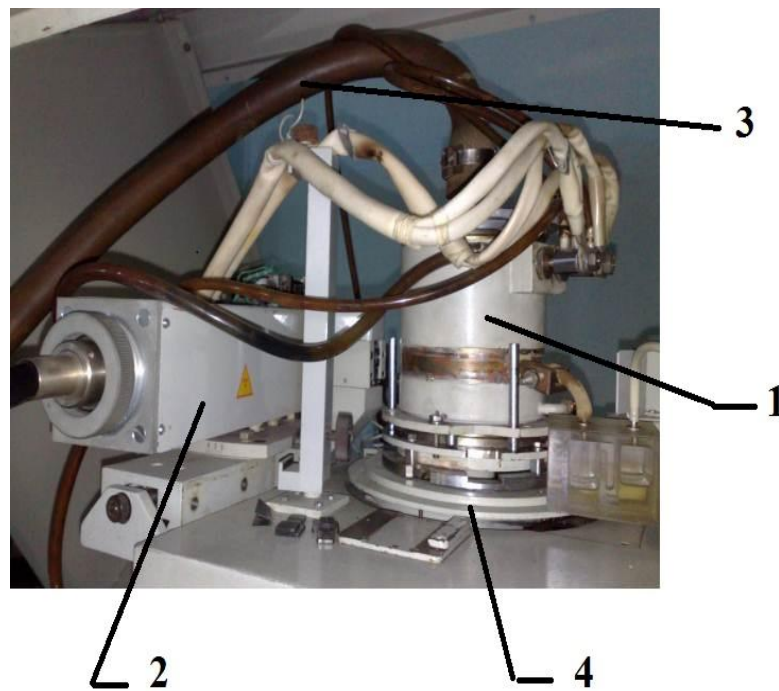
2.2.2 Високотемпературна рентгенівська дифракція

Фазові перетворення сплавів в інтервалі температур від кімнатної до 1273 К досліджувалися методом *in situ* на дифрактометрі Дрон-УМ1 у монохроматичному CuK_α випромінюванні при $U = 35$ кВ та $I = 35$ мА із використанням високотемпературної приставки УВД-2000 в атмосфері гелію (рис. 2.2) методом „на відбиття” у кутовому інтервалі $2\theta = 18\text{--}98^\circ$ із кроком сканування $0,05^\circ$.

Приставка дозволяє проводити дослідження полікристалічних зразків у вигляді порошку та шліфів із робочою поверхнею $15 \times 12 \times 2$ мм та при температурі від кімнатної до 1773 К у вакуумі, від кімнатної до 1573 К в атмосфері інертного газу та від кімнатної до 1473 К на повітрі.

Основна частина установки-приставки встановлюється у центрі гоніометра. В середині приставки розташовується нагрівальний елемент і система теплових екранів, що забезпечує можливість непрямого нагрівання досліджуваного зразка до необхідної температури.

Вимірювання температури та підтримка її у робочому об'ємі з вакуумною приставкою здійснюється термопарою ПП-1, яка є датчиком для системи автоматичного регулювання, робочий спай якої розташований поблизу досліджуваного зразка. Кінці термопари виведені з приставки на клемми і далі спеціальним кабелем підключені до вимірювального входу. При роботі на повітрі вимірювання температури здійснюється термопарою ПП-1.



1 – приставка рентгенівська високотемпературна вакуумна; 2 – рентгенівська трубка; 3 – трубопровід; 4 – підставка

Рисунок 2.2 – Високотемпературна вакуумна приставка УВД 2000

Відкачка робочого об'єму вакуумної приставки здійснюється відкачним постом ПОРА-1М через спеціальний трубопровід із сільфоном, що забезпечує рухливе стикування відкачаної системи з приставкою, можливість юстування останньої на гоніометрі та можливість рентгенографування зразків.

При дослідженні зразків приставка обертається навколо головної осі гоніометра і здійснюється зйомка у межах кутів дифракції, які забезпечуються дифрактометром. Для усунення ефекту великокристалічності застосовується коливання зразка в інтервалі 2° навколо осі гоніометра з частотою 60 коливань у хвилину.

Нагрів зразків здійснюється електричною піччю, яка представляє собою окремо збираний та легко установлюваний вузол, який складається із керамічного каркасу, у каналах якого вкладена спіраль нагрівача, верхньої та нижньої керамічних кришок і чотирьох теплових екранів. Всі теплові екрани мають вікна, розташовані проти вікон корпусу приставки та

керамічного каркасу. Для більшої концентрації тепла поблизу зразка вікна два найбільш віддалені від зразка екрани закриті фольгою.

Деталі електричної печі (у тому числі спіраль нагрівача), екрани та тримач зразків для роботи у вакуумі виготовлені з молібдену. Теплові екрани електричної печі, яка призначена для роботи на повітрі та в атмосфері інертного газу, виготовлені з нікелю, спіраль нагрівача – із платинородієвого сплаву, а корпус тримача зразків та кювета зі спеціального жаростійкого сплаву.

Обробку даних дифрактометричного експерименту проводили з використанням програми для повнопрофільного аналізу рентгенівських спектрів від суміші полікристалічних фазових складових PowderCell 2.4. У деяких випадках зафіксовані дифракційні спектри свідчили про наявність текстури у фазових складових. Наявність текстури проявляється у невідповідності експериментальних інтенсивностей дифракційних максимумів їх теоретично розрахованим величинам в припущенні нетекстурованості фаз. Тому при повнопрофільному аналізі дифракційних картин проводили врахування текстури по текстурній моделі March-Dollase [103].

Поправка в інтенсивність будь-якого максимуму hkl у моделі March-Dollase відбувається введенням ефективного множника повторюваності M_{hkl} :

$$M_{hkl} = \sum_{i=1}^m (\tau^2 \cdot \cos^2 \varphi_i + \tau^{-1} \cdot \sin^2 \varphi_i)^{-3/2}, \quad (2.2)$$

де τ – коефіцієнт текстури; m – кристалографічний множник повторюваності даного сімейства еквівалентних площин $\{hkl\}$, φ – найменше значення кута з нормаллю до даної площини $(hkl)_i$ та заданим вектором текстури.

Відповідно виразу (2.2), при відсутності текстури $\tau = 1$, при $0 < \tau < 1$ значення $M_{hkl} > 1$ та інтенсивність максимуму hkl стає більшою у порівнянні

з нетекстурованим зразком, а при $\tau > 1$ значення $M_{hkl} < 1$ та інтенсивність максимуму $M_{hkl} < 1$ стає меншою у порівнянні з нетекстурованим зразком.

Крім того, значення періодів кристалічних ґраток фаз, отриманих при розрахунку дифракційних спектрів були уточнені методом Рітвельда. Вперше даний метод був запропонований у 1969 р. для аналізу нейтронного експерименту полікристалів [104].

Суть методу Рітвельда полягає у порівнянні повної експериментальної дифрактограми із теоретично розрахованим спектром суміші певної кількості полікристалічних фаз.

Вихідними даними для розрахунку теоретичної дифрактограми слугують періоди ґраток і координати атомів у конкретній просторовій групі симетрії для всіх фазових складових. При відсутності таких даних у літературі, вихідні величини повинні описувати стартову модель кристалічної структури і при розрахунку підлягають уточненню. Для кожної із фаз необхідно вибрати якою функцією (Гауса, Лоренца, Пірсона, Войхта чи інших) апроксимувати профілі та зміну півширини її піків від кута дифракції. При необхідності слід вказати можливий тип текстури із конкретним напрямом чи площиною текстурованості. Як загальні вихідні дані для уточнення беруться параметри фону, загальний тепловий фактор, величина зсуву зразка з осі гоніометра та нульове положення детектора. Як константи при розрахунку задаються параметри експерименту – довжина хвилі випромінювання, наявність в спектрі K_{α} -дублету, співвідношення інтенсивностей ліній дублету та геометрія експерименту [105].

Головна проблема методу Рітвельда – вибір відповідної функції форми. Зазвичай у програмах для аналізу рентгенограм закладено до десятка аналітичних видів функцій, починаючи від функції Гауса.

Для отримання достовірних результатів уточнення структури методом Рітвельда (визначення параметрів елементарної комірки, профільних та структурних даних, кількість вмісту домішкових фаз), важливим є:

- 1) ретельна настройка та юстування рентгенівського дифрактометру (визначається за рентгенівським і структурним параметром стандартного зразка);
- 2) коректна вихідна модель;
- 3) попереднє уточнення параметрів елементарної комірки;
- 4) визначення домішкових фаз, які присутні у зразку, а також знання їх атомно-кристалічної будови;
- 5) оптимальний порядок етапів уточнення.

На відміну від уточнення структури за монокристальними даними, де уточнюються тільки структурні параметри, в методі Рітвельда уточнюються ще й профільні параметри та параметри кристалічної ґратки.

До головних складнощів методу відносяться: коректне індексування відображень, вибір функції профілю, правильність обліку фону і часта текстурованність зразка.

Співпадіння теоретичних та експериментальних спектрів після уточнення заданих параметрів служить критерієм достовірності.

Дифракційний метод досить зручний і ефективний для визначення коефіцієнта термічного розширення: через малі розміри зразка легко підтримувати однакову температуру в усьому об'ємі. Цей метод дозволяє неперервно реєструвати зміну параметрів ґратки по мірі зміни температури. Вплив теплових полів вплине на зсув дифракційних ліній, тобто на зменшення або збільшення міжплощинних відстаней [106].

Тому в даній роботі було обрано визначати коефіцієнт термічного розширення за формулою:

$$\alpha = \frac{1}{\Delta T} \cdot \frac{\Delta a}{a_0}, \quad (2.3)$$

де $\Delta T = T_1 - T_0$ – різниця температур, $\Delta a = a_1 - a_0$ – різниця періодів ґратки при вказаних температурах, a_0 – період ґратки при температурі T_0 .

2.3 Автоматичне індентування

Визначення мікротвердості та модуля Юнга проводили на приладі «Мікрон-гамма». Даний прилад призначений для тестування поверхні різних за властивостями матеріалів шляхом вимірювання фізико-механічних характеристик у мікро- та нанооб'ємах методами неперервного вдавлювання та сканування алмазного індентору.

Основні переваги даного методу: багатофункціональність; робота в реальному масштабі часу; мала вага та габарити; безконтактний електромагнітний навантажувач; диференційний вимірювач глибини вдавлювання індентора відносно поверхні зразка.

Метод локального індентування заснований на автоматичній реєстрації в процесі вдавлювання навантаження на індентор (P) та глибини його проникнення (h) у досліджуваній матеріал. Результати представляються у вигляді діаграми навантаження $P = f(h)$, обробка яких дозволяє проводити випробування на мікротвердість, вивчати особливості мікродеформації матеріалів по кінетиці вдавлювання індентора, реєструвати мікроповзучість і вимірювати модуль пружності матеріалів.

Дослідження ВЕСів проводили при навантаженні до $P = 0,2$ Н алмазною пірамідкою Берковича з кутом заточки 65° , із автоматично виконуваними навантаженням і розвантаженням протягом 30 секунд. Одночасно проводився запис діаграми навантаження, витримки та розвантаження у координатах $P-h$. Точність визначення навантаження P складала 10^{-3} Н, глибина вдавлювання h індентору $\pm 2,5$ нм. Значення характеристик P_{max} (повне навантаження), h_{max} (глибина вдавлювання індентора по досягненні максимального навантаження P_{max} співпадає із глибиною відбитку у матеріалі, в якому відбулася пружна та пластична деформації, а також можливе руйнування), h_f (глибина вдавлювання індентора, яка залишилася після повного його розвантаження ($P=0$)) та h_c , H , E^* визначалися, обчислювалися та фіксувалися автоматично за даними

двох тисяч точок на діаграмі інденування. Визначення таких характеристик матеріалу як твердість (H_{IT}) та приведений модуль пружності (E_r) проводили у відповідності з ISO 14577-1:2002. [107]

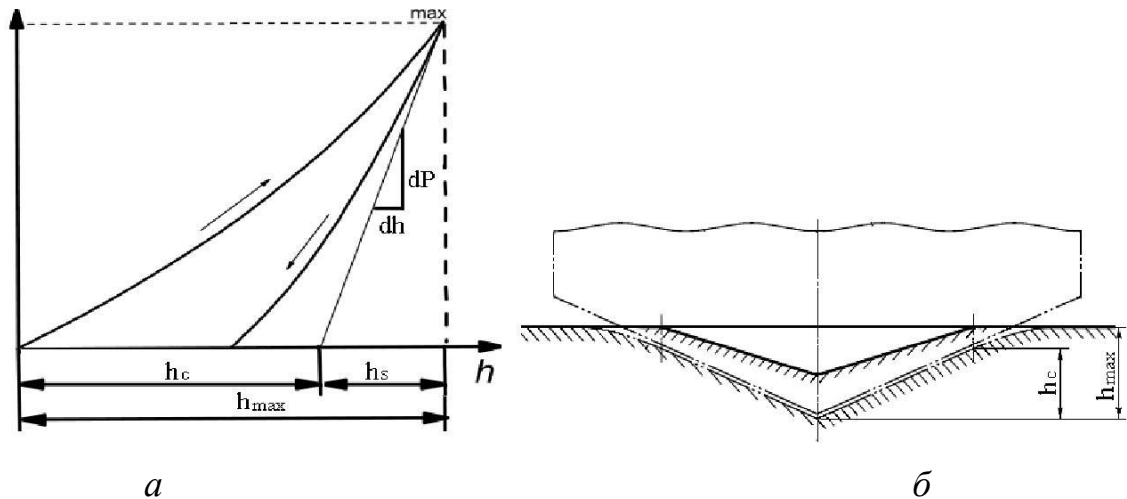


Рисунок 2.3 – Схеми: а) – діаграми автоматичного інденування; б) – взаємодії індентора з матеріалом [108]

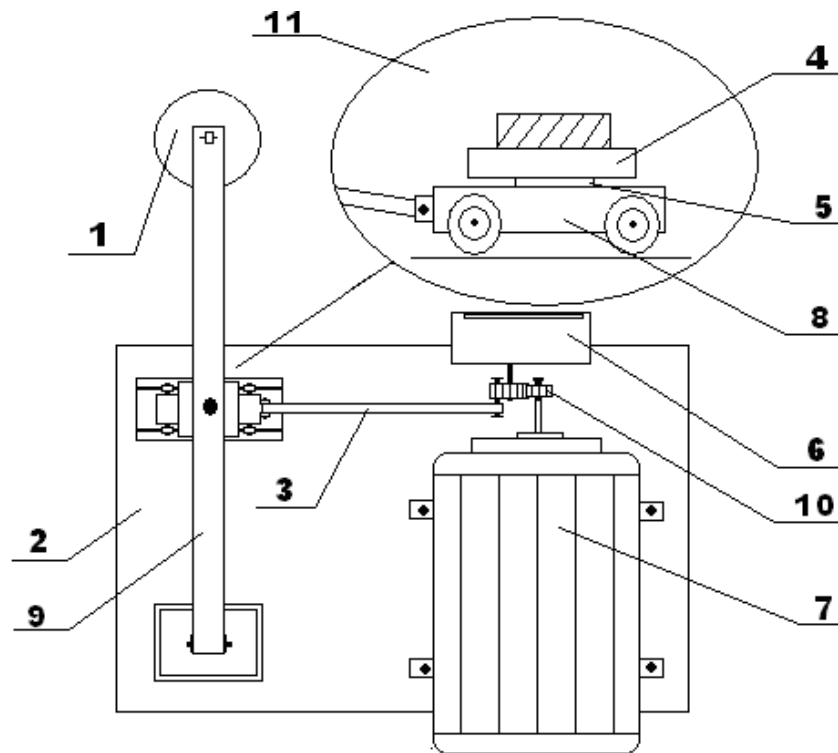
2.4 Випробування зносостійкості

Випробування зносостійкості проводили на машині тертя. Основною частиною установки є вузол тертя 11 (рис. 2.4), розташований на станині (2) установки.

Робота здійснюється наступним чином. Обертання від двигуна постійного струму (7) передається за допомогою зубчастої передачі (10) на шатун (3) та одночасно на датчик для реєстрації обертів (6). Шатун переміщує за зворотно-поступальним механізмом рухома платформу (8). Вона рухається на шарнірах по направляючих. На платформі знаходиться фіксуючий механізм, в який поміщається зразок для випробування (5). Зразок контактує з контртілом (4) за допомогою навантажувального механізму, що складається з важіля (9) та гирі (1). Контртіло фіксується на важеліві.

У дослідженні як матеріал контртіла використана сталь 65Г,

випробуванню підлягали зразки сплаву $\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_{15}\text{Al}_{10}$ розміром $10 \times 20 \times 5 \text{ мм}$.



1 – гиря; 2 – станина; 3 – шатун; 4 – контртіло; 5 – зразок; 6 – датчик для реєстрації обертів; 7 – електродвигун; 8 – платформа; 9 – важіль; 10 – зубчата передача, 11 – вузол тертя

Рисунок 2.4 – Схема машини тертя

Величину зносу оцінювали ваговим методом, зважуванням зразка до та після випробування. Зважування здійснювали на аналітичних терезах ВАЛ– 200 г через кожні 10–15 хв зношування. Час зношування для даного зразка – 300 хв.

Крім того, триботехнічні характеристики сплаву при роботі на повітрі без мастила проводили на машині тертя МТ – 68 М за схемою вал (контртіло з сталі 65Г з твердістю HRC 55–57) – вкладиш при тискові 0,5 та 1,0 МПа та швидкостях ковзання 6–12 м/с.

2.5 Мікроструктурні дослідження

Мікрошліфи виготовлялись методом механічного полірування, який заснований на процесі поступового вирівнювання поверхні зразка, шляхом послідовного шліфування та полірування абразивами різної зернистості. Шліфовка зразків проводилася на папері різної зернистості з поступовим переходом від більш грубого до більш дрібного зерна. Після закінчення шліфування зразок промивався водою для усунення часток абразиву. Наступним етапом підготовки шліфа є полірування. Мета поліровки – отримання дзеркальної поверхні, яка не має мікроподряпин. Шліфи полірувалися на полірувальних сукняних кругах з окислом хрому. Після полірування шліфи промивалися водою, протиралися спиртом та сушилися фільтрувальним папером.

Метод растрової електронної мікроскопії (РЕМ) використовує енергетичний і просторовий розподіл електронів, емітованих із приповерхневого шару матеріалу зразка під дією сфокусованого електронного пучка.

Для отримання в РЕМ інформації пучок електронів, сформований освітлювальною системою, фокусується у певному місці зразка. Він характеризується трьома основними параметрами: діаметр ($d = 5 \text{ нм} - 1 \text{ мкм}$), сила струму ($i = 10^{-12} - 10^{-16} \text{ А}$) і кут його розходження ($\alpha = 10^{-4} - 10^{-2} \text{ ст.рад.}$), які тісно пов'язані між собою і входять в основні співвідношення растрової мікроскопії.

В області взаємодії пучка електронів із речовиною відбувається пружна і непружна взаємодія, яка спричиняє генерацію різних випромінювань (або сигналів для детекторів): пружні, вторинні, поглинуті й ті, що пройшли зразок, електрони; характеристичне і гальмівне (безперервне) рентгенівське випромінювання та катодолюмінісцентне випромінювання. Фіксуючи величину (інтенсивність) цих сигналів, можна визначити певні характеристики об'єкта дослідження: локальну

топографію, хімічний склад, енергетичні властивості напівпровідникового зразка і т.д. Для дослідження зразка по всій поверхні здійснюється сканування пучка вздовж осей X і Y за допомогою електромагнітних котушок.

Сучасний РЕМ дозволяє працювати у широкому діапазоні збільшень – приблизно від 10 крат (тобто еквівалентно збільшенню дуже сильної ручної лінзи) до 1 000 000 крат, що приблизно в 500 разів перевищує межу збільшення найкращих оптичних мікроскопів [109].

Мікроструктури високоентропійних сплавів досліджували за допомогою растрового електронного мікроскопу REM-106I, який призначений для дослідження мікрорельєфу та елементного складу масивних об'єктів у твердій фазі методом рентгенівського мікроаналізу за енергіями квантів характеристичного рентгенівського випромінювання із гарантованою точністю – 1 % (відносна частка). Крім цього, даний мікроскоп оснащений системою енергодисперсійного аналізу (EDS), що дозволяє провести аналіз у діапазоні атомних номерів від 11 (Na) до 92 (U) з локальністю до 1мкм із застосуванням прискорюючої напруги 20кВ, при цьому пучок електронів проникає у матеріал на глибину до 2 мкм. Керування мікроскопом здійснюється за допомогою комп'ютера, який керує вакуумною та електронно-оптичною системами, механізмом переміщення об'єктів, забезпечує візуалізацію та збереження зображень і спектрів.

Також електронно-мікроскопічні дослідження проводилися за допомогою мікроскопу JEM-2100F із розподільною здатністю порядку 0,1 нм. Даний прилад оснащений електронною пушкою з польовою емісією катоду (FEG), яка дає пучок високої яскравості та набагато стабільніша.

Для виявлення мікроструктури зразки піддавали хімічному травленню розчинами кислот. Після травлення зразки промивалися проточною водою та сушилися. Після цього мікроструктури досліджували за допомогою горизонтального металографічного мікроскопу MIM-8, який призначений для дослідження мікроструктури металів і інших непрозорих

об'єктів у світлому полі при прямому та косому освітленні, а також у темному полі та у поляризованому світлі.

2.6 Енергодисперсійний рентгенфлуоресцентний елементний аналіз

Контроль концентрації хімічних елементів у зразках сплавів проводили за допомогою мультиелементного прецизійного експрес-аналізатору хімічного складу сплавів «EXPERT 3L», який призначений для прямого вимірювання масової частки (концентрації) хімічних елементів у зразках металевих сплавів методом неруйнівного енергодисперсійного рентгенофлуоресцентного аналізу (ЕДРФА) без використання еталонів. Даний експрес-аналізатор забезпечує кількісне визначення елементів від 12 (Mg) до 92 (U) у будь-яких типах сплавів (як стандартних, так і нестандартних) і у зразках будь-якого складу та довільної форми при виконанні більшості вимірювальних завдань металургії та машинобудівництва, в однорідних монолітних зразках (злитки, фольги, дроти, деталі).

Принцип дії методу полягає у збудженні атомів об'єкту, контролю зовнішнім джерелом іонізуючого випромінювання та наступній реєстрації характеристичного рентгенівського випромінювання атомів. Енергія характеристичного рентгенівського випромінювання однозначно пов'язана зі структурою рівнів атому конкретного хімічного елемента.

Для якісного аналізу достатньо за допомогою рентгенівського спектрометра визначити енергії ліній характеристичного рентгенівського випромінювання від об'єкту та за їх значенням ідентифікувати наявні елементи. Кількісний аналіз базується на твердженні пропорційності між інтенсивністю випромінювання елемента та його вмістом в об'єкті контролю.

У приладі як зовнішні джерела застосовано малопотужний пристрій на рентгенівській трубці, а для зменшення часу отримання повного спектра характеристичного рентгенівського випромінювання – всехвильовий рентгенівський спектрометр на кремнієвому напівпровідниковому PIN-детекторі з термоохолоджувачем.

Досягнення довготермінової стабільності метрологічних характеристик установки забезпечують дві апаратурні мікропроцесорні системи стабілізації та реалізований у програмному забезпеченні верхнього рівня метод апостеріорної корекції дрейфів параметрів спектрометричного тракту. Даний прилад за одне вимірювання проводить одночасне виявлення усіх присутніх у зразку хімічних елементів із діапазону виявлення [110].

Перевага даного методу перед іншими – повне збереження об'єкту аналізу від пошкоджень.

2.7 Термічна обробка зразків

У роботі застосовано високотемпературну термічну обробку зразків високоентропійних сплавів і покриттів. Високотемпературна обробка являла собою відпал протягом 2 год при 1073 К та 1273 К для сплаву CrFeCoNiVAl у вакуумі; протягом 1 год при 1123 К, 1273 К, 1373 К, 1473 К та 1673 К для сплаву Cr₁₅Fe₂₀Co₁₅Ni₃₀Mo₁₀Ta₅Ti₅ у вакуумі; відпал при 1273 К протягом 1 год та при 1373 К протягом 10 год покриттів VNbTiHfZr у вакуумі; при 1073 К, 1173 К, 1273 К та 1373 К протягом 2 год у вакуумі для сплавів CrFeCoNiVAl_x (x=0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0) і виконувалася в камерній печі опору СШВ – 1,25/25ІІ з вольфрамовим нагрівачем. Контроль температури проводився прямим методом за допомогою хромель-алюменевої термопари.

РОЗДІЛ 3

ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА ФАЗОВИЙ СКЛАД ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ СПЛАВІВ

Проаналізувавши літературні дані, було встановлено, що сплави на основі системи Cr–Fe–CoNi є найбільш цікавими за рахунок того, що додавання до чотирьохкомпонентного сплаву інших елементів призводить до формування різних кристалічних структур, оскільки ентропійний фактор у даних сплавах відіграє важливу роль саме в зміні кристалічної структури, а також можна зпрогнозувати формування тієї чи іншої кристалічної структури ВЕСів за рахунок концентрації валентних електронів на атом [51, 61, 75, 85, 91, 97, 111–114]. Відомо, що використання сплавів при високих температурах призводить до зміни фазового складу та властивостей матеріалу. Під впливом температури відбуваються перетворення у кристалічній структурі, що відображаються на зміні фазового складу [26, 32, 56, 97]. З аналізу літературних даних встановлено, що хоч у вихідному стані ВЕСи найчастіше представляють собою однофазні тверді розчини, проте температура суттєво впливає на зміну їх фазового складу. Таким чином, дослідження зміни фазового складу багатоконпонентних сплавів у залежності від температури є доцільним. Зразки для даного дослідження виготовляли методом аргонно-дугової плавки і підбирали виходячи з даних концентрації валентних електронів.

Досліджені в даному розділі сплави – представлено в табл. 2.1 (№ п/п 1–4 та 6–10).

3.1 Вплив алюмінію на фазовий склад, мікроструктуру та механічні властивості системи CrFeCoNiVAl_x

Як зазначалося у літературному огляді, вплив одного легуючого елемента відіграє значну роль на фазовий склад, мікроструктуру та

властивості у ВЕСах. Вплив алюмінію на фазовий склад у ВЕСах досліджувався досить широко [17, 51, 52, 112, 114]. Для подальшого перспективного використання ВЕСів нами досліджено високоентропійну систему CrFeCoNiVAl_x .

У табл. 2.1 розділу 2 вказані розраховані ентропії змішування та ВЕС сплавів у залежності від кількості алюмінію. З наведених розрахункових даних видно, що ВЕС вищезазначеної системи сплавів змінюється від 7,68 до 5,87 ел./ат. зі збільшенням кількості алюмінію. Для зручності позначимо досліджувані сплави наступним чином: $\text{CrFeCoNiV} - \text{Al}_0$; $\text{CrFeCoNiVAl}_{0,5} - \text{Al}_{0,5}$; $\text{CrFeCoNiVAl} - \text{Al}$; $\text{CrFeCoNiVAl}_2 - \text{Al}_2$; $\text{CrFeCoNiVAl}_{3,0} - \text{Al}_3$.

3.1.1 Зміна вихідного стану литих ВЕСів системи CrFeCoNiVAl_x ($x = 0; 0,5; 1; 2; 3$)

Хімічний склад ВЕСів системи CrFeCoNiVAl_x після виплавки на поду аргонно-дугової печі, визначений ЕДРФА, представлено в табл. 3.1. Також у таблиці наведено теоретично розраховані різниці атомних радіусів сплавів за [12]. Різниця атомних радіусів сплаву закономірно збільшується при введенні алюмінію.

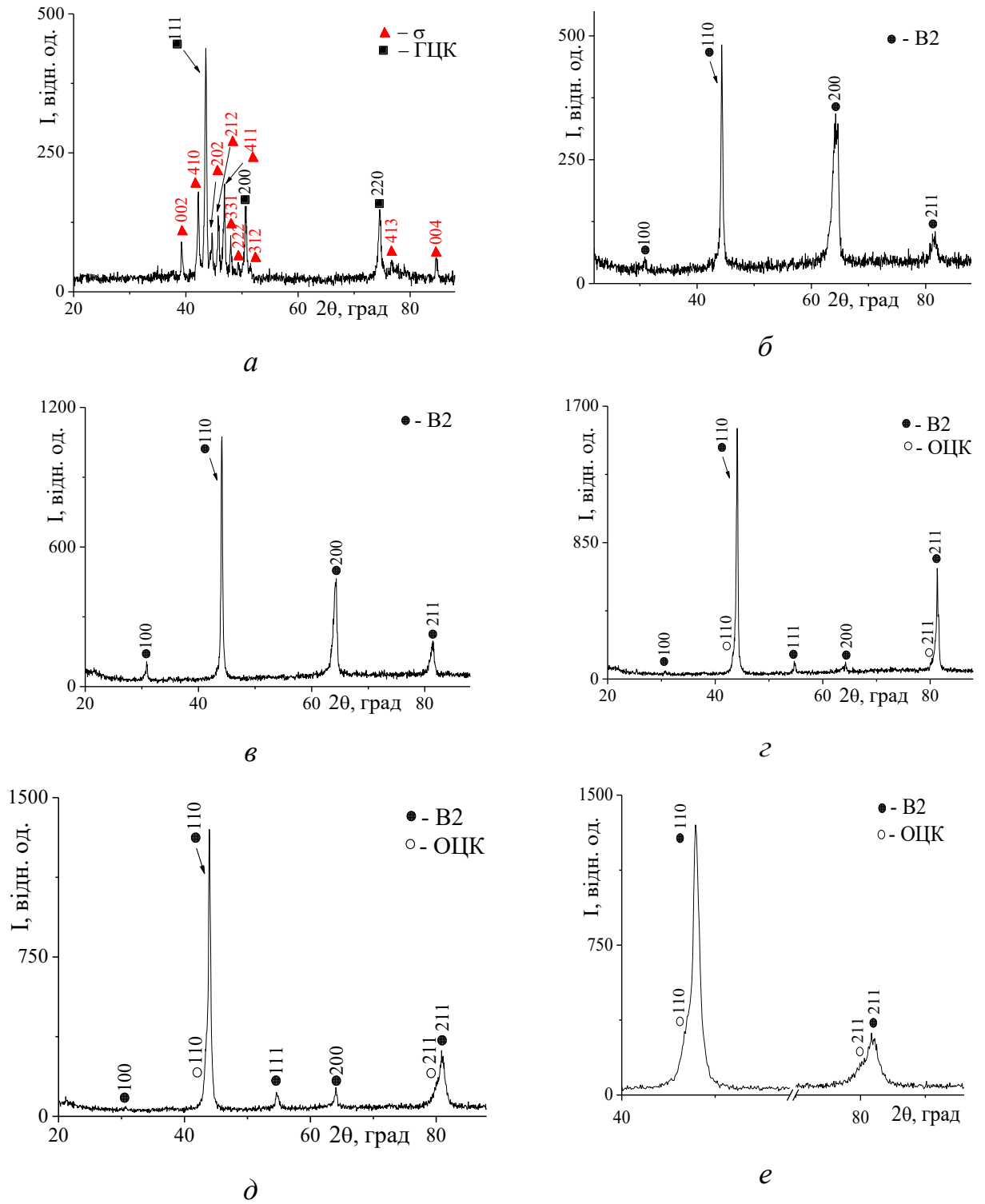
Таблиця 3.1 – Хімічний склад сплавів CrFeCoNiVAl_x і параметр різниці атомних радіусів (δ) після отримання в аргонно-дуговій печі

Склад сплаву	Вміст елементів, ат. %						δ , %
	Fe	Co	Ni	Cr	V	Al	
Al_0	20	21	21	19	19	-	2,27
$\text{Al}_{0,5}$	18	19	19	17	18	9	4,35
Al	17	17	17	16	17	16	5,21
Al_2	15	15	15	14	14	27	6,03
Al_3	13	13	13	12	12	37	6,39

На рис. 3.1 наведено експериментальні дифрактограми серії сплавів системи CrFeCoNiVAl_x у литому стані. За результатами розрахунків отриманих дифракційних спектрів нами встановлено, що у вихідному стані сплав Al_0 є двофазним і містить твердий розчин на основі ГЦК кристалічної структури ($a = 0,3599$ нм) та σ -фази типу CrFe ($a = 0,8831$, $c = 0,4581$ нм), що має тетрагональну кристалічну структуру. При цьому кількість кожної фази становить 47 та 53 мас. %, відповідно (рис. 3.1, *a*, табл. 3.2) [115, 116]. Крім того, у фазі на основі твердого розчину з ГЦК кристалічною структурою спостерігається текстура в напрямку $[220]$.

Збільшення вмісту алюмінію до $x = 0,5$ призводить до суттєвої зміни кристалічної структури сплаву $\text{Al}_{0,5}$. Так, рентгенографічно було встановлено, що даний сплав у литому стані є однофазним із впорядкованою B2 структурою (табл. 3.2, рис. 3.1, *б*) з текстурою у напрямку $[200]$. Про впорядкування атомів по кристалографічним позиціям по типу B2 свідчить реєстрація надструктурних максимумів, зокрема найінтенсивніших із них дифракційних піків $[100]$ та $[111]$. Також варто зазначити, що формування B2 структури очікуване, оскільки утворення вищезазначеної структури відбувається при наявності в складі трьох 3d перехідних елементів (Fe, Co та Ni) разом із Al [4]. Така радикальна зміна фазового складу сплаву пов'язана з тим, що ентальпія змішування алюмінію і нікелю має досить велике від'ємне значення, що і призводить до початку впорядкування.

При підвищенні вмісту алюмінію до $x = 1$ спостерігається незначне зменшення періоду кристалічної ґратки B2-фази (у четвертому знаку, що знаходиться в межах похибки) (табл. 3.2, рис. 3.1, *в*), також рентгенографічно фіксується текстура в напрямку $[200]$ (табл. 3.2). Оскільки впорядкування відбувається у твердій фазі в певному інтервалі температур, цей процес досить чутливий до швидкості охолодження і при високих швидкостях охолодження можливо запобігти утворення B2 фази.



а) $x=0$, б) $x=0,5$, в) $x=1,0$, г) $x=2,0$, д) $x=3,0$, е) $x=3,0$, дифракційні максимуми [110] та [211]

Рисунок 3.1 – Дифракційні спектри литих високоентропійних сплавів системи CrFeCoNiVAl_x

Таблиця 3.2 – Фазовий склад, експериментальні та теоретично розраховані періоди ґраток, коефіцієнт текстури та усереднений атомний радіус сплавів CrFeCoNiVAl_x

Сплав	Фазовий склад		τ^*	$a_{теор}$, нм	$r_{сер}^{**}$, нм
	Тип структури та її кількість	Період ґратки, нм			
Al ₀	σ (CrFe) 53 мас. %	0,8831 0,4581	-	0,3509	0,126
	ГЦК 47 мас. %	0,3599	(0,48) ₂₂₀		
Al _{0,5}	B2	0,2896	(0,38) ₂₀₀	0,2878	0,128
Al	B2+сліди ОЦК	0,2895	(0,50) ₂₀₀	0,2922	0,129
Al _{2,0}	B2 92 мас. %	0,2891	(0,44) ₂₁₁	0,2927	0,131
	ОЦК 8 мас. %	0,292	-		
Al _{3,0}	B2 90 мас. %	0,2908	-	0,2959	0,133
	ОЦК 10 мас. %	0,294			

Еквіатомний шестикомпонентний сплав CrFeCoNiVAl також досліджувався у роботі [31], проте він був отриманий методом механічного легування та наступного спікання. Одержаний таким методом сплав є двофазним і містить ОЦК твердий розчин (після 10 год МЛ $a=0,2898$ нм) та невелику кількість ГЦК фази (період ґратки якої не вдалося вирахувати через малу інтенсивність та сильне розмиття дифракційних максимумів). Варто відмітити, що хоч фазовий склад сплаву CrFeCoNiVAl у роботі [31] та нашому дослідженні відрізняється, проте період ґратки ОЦК твердого розчину знаходиться у межах похибки.

Специфічною особливістю цього сплаву є зменшення періоду ґратки при збільшенні вмісту елемента з великим розміром атома. Це особливо помітно при порівнянні експериментального періоду ґратки з теоретичним. Таке ущільнення ґратки можливо або за рахунок збільшення сил

міжатомного зв'язку, або зменшення радіусів різних сортів атомів деяких елементів. Крім того, що алюміній має великий розмір атомів, він має досить низький модуль Юнга і не може сприяти посиленню міжатомному зв'язку. Ретельне дослідження інтервалу електронних концентрацій на великій кількості високоентропійних сплавів у роботі [117] показало, що при значеннях VEC близьких до 6 ел./ат. значно зростає модуль Юнга, що і призводить до зменшення періоду ґратки.

Збільшення вмісту алюмінію до $x = 2$ і 3 призводить до зміни фазового складу сплавів. На дифракційних картинах (рис. 3.1 *г, д, е*) нами зафіксовано асиметрії максимумів $[110]$ та $[211]$ зі сторони менших кутів. Це свідчить про те, що крім фази із впорядкованою B2 структурою фіксується неупорядкована фаза з ОЦК структурою з більшим, ніж у фази з B2 структурою, періодом кристалічної ґратки.

У сплаві CrFeCoNiVA1_2 відбувається зменшення періоду кристалічної ґратки фази з B2 структурою (в кількості 92 мас. %) та спостерігається текстура в напрямку $[211]$ (рис. 3.1, *г*). Як видно з табл. 3.2, кількість неупорядкованої фази з ОЦК структурою складає 8 мас. %, а період ґратки даної структури – $a = 0,292$ нм. Для цього сплаву збільшується різниця між реальним періодом ґратки та теоретичним. При цьому концентрація великорозмірних атомів алюмінію досягає 25 %, що повинно призвести до суттєвого збільшення періоду ґратки. Невелика різниця у періодах ґраток впорядкованої і неупорядкованої фаз не призводить до подвоєння піків на дифрактограмі, але, як зазначалося вище, спостерігається асиметрія дифракційних максимумів $[110]$ та $[211]$.

Збільшення вмісту алюмінію до $x = 3$ також не призводить до появи нових фаз, але на відміну від попередніх сплавів, спостерігається зростання періоду ґратки фази з ОЦК структурою і збільшення різниці в періодах ґраток впорядкованої і неупорядкованої фаз, про що свідчить подвоєння піка $[211]$. Справа в тому, що у цьому сплаві з'являється надмірна кількість

атомів алюмінію, які не беруть участі у впорядкуванні і збагачують неупорядковану ОЦК фазу.

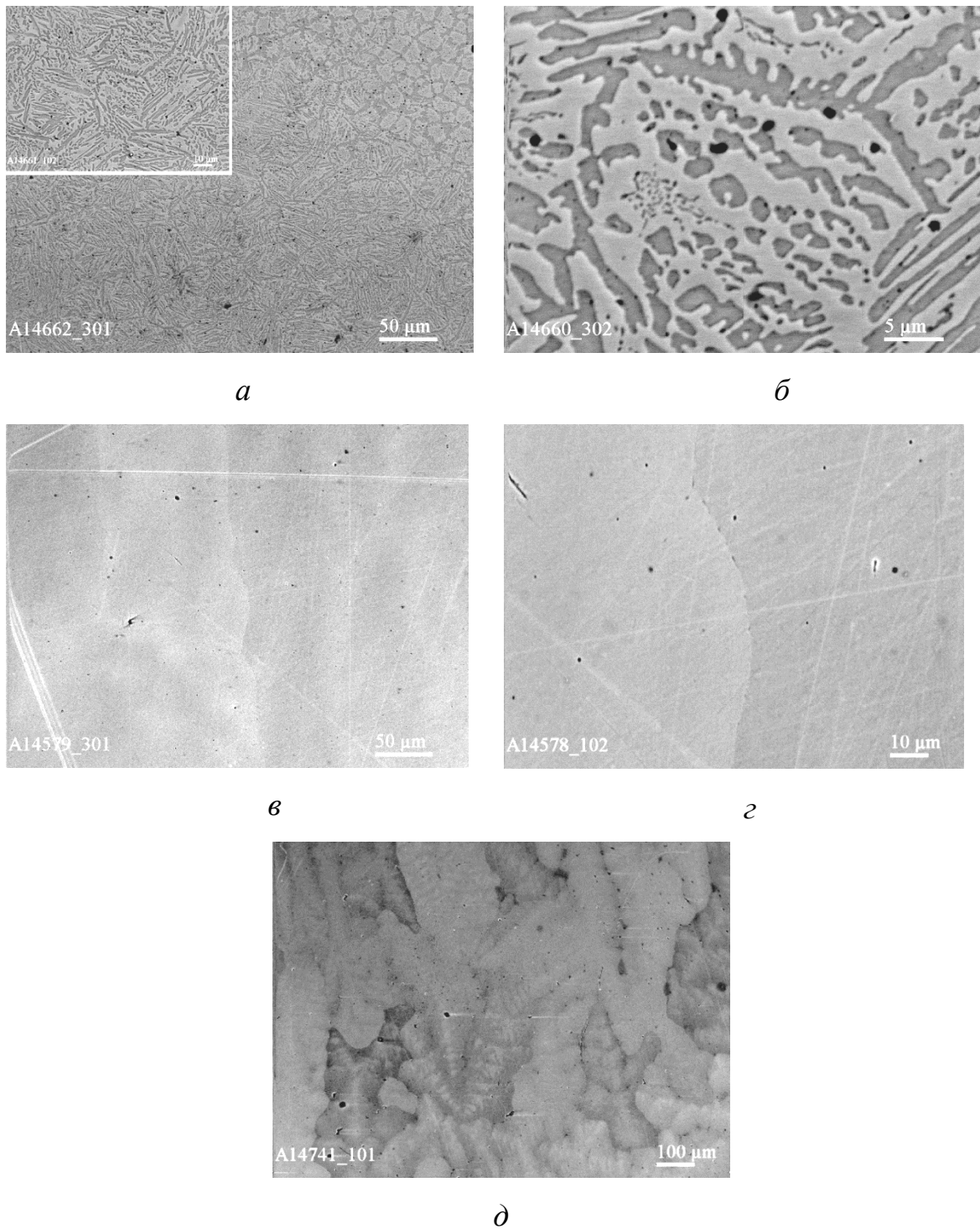
Отже, на основі отриманих даних кількісного рентгеноструктурного аналізу (табл. 3.2) можна зробити висновок, що алюміній в сплавах CrFeCoNiVAl_x сприяє утворенню фази з ОЦК структурою.

Крім того, за законом Вегарда розраховано теоретичні періоди кристалічних ґраток утворених фаз (табл. 3.2). У роботі та довідниках [49,80,100,118] враховано те, що метали, які володіють поліморфізмом, мають різні значення атомного радіуса в залежності від типу кристалічної ґратки. При розрахунку періодів ґраток виходили з міркувань поліморфних перетворень алюмінію, нікелю, заліза, хрому та ванадію та екстраполяцією значень періоду ГЦК ґратки кобальту із урахуванням його лінійного коефіцієнта термічного розширення. Як видно з табл. 3.2, значення теоретично розрахованих періодів ґратки суттєво відрізняються від експериментальних, як у меншу, так і в більшу сторону. Розбіжність цих значень може бути пов'язана, наприклад, зі зміною електронної структури або з іншими властивостями твердих розчинів, які не досліджуються в даній роботі.

На рис. 3.2 представлено мікроструктури досліджених сплавів. Так, сплав без вмісту алюмінію має характерну структуру двофазних сплавів, які містять велику кількість σ -фази. Дослідження структури методом растрової мікроскопії показало (рис. 3.2, *а, б*), що фаза із підвищеним Z -контрастом асоціюється із σ -фазою й містить у собі підвищену кількість тугоплавких елементів, оскільки відомо, що вона формується не лише у системі Fe-Cr, але і в інших бінарних сплавах Co-V, Co-Cr та Ni-V.

Сплав із вмістом алюмінію $x = 0,5$ має типову структуру однофазного твердого розчину – крупних поліедричних зерен з тонкими границями (рис. 3.2, *в*). Структура навіть попередньо травлених зразків растровою мікроскопією практично не виявляється, що свідчить про високу

гомогенність даного сплаву. Аналогічну мікроструктуру однофазного твердого розчину має і сплав Al (рис. 3.2, *з*).

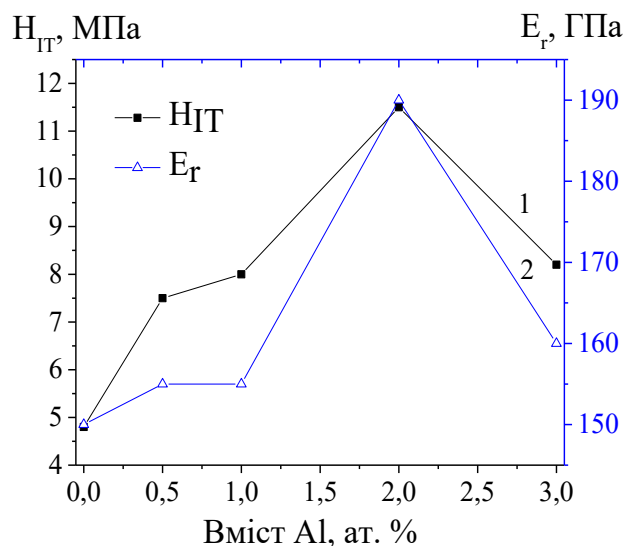


a), б) – $x=0$; *в)* $x=0,5$; *з)* $x=1,0$; *д)* – $x=3,0$, растрова мікроскопія

Рисунок 3.2 – Мікроструктури литих високоентропійних сплавів системи CrFeCoNiVAl_x

Проте, підвищення вмісту алюмінію до $x = 3$ призводить до суттєвих змін у мікроструктурі сплаву (рис. 3.2, δ) – спостерігається явище дендритної ліквідації, що може свідчити про формування двох твердих розчинів з близьким значеннями періоду ґратки.

Методом автоматичного індентування проведено дослідження зміни механічних властивостей сплавів у залежності від зміни вмісту алюмінію (рис. 3.3). Варто відмітити, що серед всіх компонентів, які містяться у сплаві, найменший модуль пружності в алюмінію (70 ГПа), в той час як найбільший у хрому (250 ГПа). З рис. 3.3 видно, що сплав без вмісту алюмінію має найменше значення модуля пружності. При вмісті алюмінію $x = 0,5-2$, фіксується поступове збільшення мікротвердості та модуля пружності. Так, при вмісті алюмінію $x = 2$, спостерігаються найвищі значення мікротвердості – 11,5 ГПа та модуля Юнга – 190 ГПа, що добре узгоджується з даними рентгеноструктурного аналізу – в цьому випадку зафіксовано найменшу кількість фази з ОЦК структурою. Збільшення вмісту алюмінію до $x = 3$ призводить до зниження значень як H_{IT} , так і E_r .



H_{IT} – мікротвердість; E_r – модуль Юнга

Рисунок 3.3 – Залежність механічних властивостей від вмісту алюмінію для сплавів CrFeCoNiVAl_x

Розраховано теоретичні модулі пружності для досліджуваних сплавів, які визначалися, як середньоарифметичне значення модулів металів, що входять до сплаву [117]. Дані значення наступні –200, 186, 179, 162 і 151 ГПа, відповідно до сплавів із вмістом алюмінію $x = 0, 0,5, 1, 2$ і 3 . Теоретичні значення модуля пружності зі збільшенням вмісту алюмінію зменшуються, що закономірно, оскільки серед елементів сплаву алюміній має найменше значення модуля пружності. Якщо співставити теоретично розраховані дані з отриманими експериментально, то видно, що розраховані значення, вищі для сплавів із вмістом алюмінію $x = 0-1$ і менші для сплавів із вмістом алюмінію $x = 2$ і 3 , для останніх це свідчить про незначний вклад ослаблення сил зв'язку між атомами сплаву.

У табл. 3.3 представлено показники пружних властивостей сплавів системи CrFeCoNiVAl_x. З табл. 3.3 видно, що показники пружної деформації (ϵ_{es}) та межі плинності (σ_{es}) у сплавах досліджуваної системи зростають пропорційно збільшенню у них вмісту алюмінію, проте при вмісті алюмінію $x = 3$ спостерігається їх суттєве зменшення. Ймовірніше за все, зниження властивостей пов'язано зі зростанням у сплаві кількості фази з ОЦК структурою.

Таблиця 3.3 – Показники пружних властивостей литих сплавів системи CrFeCoNiVAl_x

Пружні властивості	Al ₀	Al ₀	Al	Al _{2,0}	Al _{3,0}
$\sigma_{es}, \%$	1,473	2,363	2,578	3,529	2,455
$\epsilon_{es}, \text{ГПа}$	1,12	1,71	2,03	2,32	1,88
H_{IT}/E_T	0,032	0,048	0,052	0,06	0,052

На нашу думку, збільшення пружних характеристик (як модуля Юнга, так і мікротвердості) пов'язане зі зростанням міжатомного зв'язку, на що вказує зменшення періоду ґратки. Подальше зниження властивостей

ймовірніше за все пов'язано з пересиченням впорядкованого твердого розчину алюмінієм (який має найбільший атомний радіус (0,143 нм) [49]), що веде до збільшення періоду ґратки та послаблення сил міжатомного зв'язку.

Щодо характеристики нормованої твердості H_{IT}/E_r , яка є показником структурного стану матеріалу, то з табл. 3.3 видно, що у сплаві без вмісту алюмінію цей показник найменший, і з даних [119] сплав не наноструктурний. Зі збільшенням вмісту алюмінію до $x=0,5-2$ цей показник зростає до значень, які свідчать про наноструктурний стан сплавів [119], а при вмісті алюмінію $x=3$ – H_{IT}/E_r знижується, проте до значень, які вказують, що сплав наноструктурний.

3.1.2 Вплив відпалів на фазовий склад і механічні властивості системи $CrFeCoNiVAl_x$

У цьому розділі наведено дослідження впливу ізотермічного відпалу (при 1073, 1173, 1273 і 1373 К протягом 2 год у вакуумі) на фазовий стан і механічні властивості литих сплавів $CrFeCoNiVAl_x$ ($x = 0; 0,5; 1; 2; 3$).

Як зазначалося раніше, сплав $CrFeCoNiV$ у вихідному стані – двофазний (σ -фаза типа $FeCr$ та фаза з ГЦК-структурою) [120]. Зокрема, дані про саме такий фазовий склад литого сплаву підтверджено в роботі [121]. Значення періодів ґратки у вищезазначеній роботі наступні – 0,3595 нм для ГЦК та $a = 0,8823$, $c = 0,4577$ нм для σ -фази. Кількісне співвідношення фаз у даній роботі не представлено. Відмінність у значеннях періодів ґраток нашої та вищезазначеної робіт пов'язані, ймовірніше за все, різною швидкістю кристалізації сплавів.

Так, у роботі [122] зазначається, що σ -фаза у $BECo$ х утворюється, якщо концентрація валентних електронів знаходиться у межах 6,88–7,84 ел./ат.. У нашому випадку це значення складає 7,7 ел./ат., і дійсно фіксується вищезазначена фаза. Також необхідною умовою формування σ -

фази є наступне [123] – кожен елемент сплаву має утворювати σ -фазу в двокомпонентній системі з іншим елементом у сплаві (у досліджуваному нами сплаві σ -утворюючими парами є Fe-Cr, Fe-V, Co-Cr, V-Ni, V-Co).

Подвійні діаграми стану, в яких присутні σ -фази, як правило, володіють достатньо широкими областями гомогенності. Температурний інтервал стабільності σ -фази в подвійній системі Fe-Cr відповідає 713–1093 К. У системі Co-Cr σ -фаза спостерігається при 600–1283 К. σ -фаза у системі Ni-V існує в області температур 923–1475 К. Існування σ -фази у подвійній діаграмі стані Fe-V простягається у широкій області гомогенності – від 45 до 73 % V в області температур 300–1500 К. Щодо існування σ -фази в системі V-Co, то її існування лежить у температурних межах 510–1250 К. Таким чином, проаналізувавши вищезазначені дані, очікувати формування σ -фази можна вже при 600 К.

Фазовий склад і періоди ґраток фаз сплаву CrFeCoNiV після відпалів наведено у табл. 3.4.

Після відпалу двофазного сплаву CrFeCoNiV при 1073 К (у порівнянні з вихідним литим зразком) зміни фазового складу сплаву нами не було зафіксовано, проте зареєстровано зменшення обох фазових складових і невелике збільшення кількості фази з ГЦК структурою, проте з урахуванням текстури σ -фази, ця зміна незначна (рис. 3.4) [120]. Після відпалу при 1173 К зафіксовано збільшення кількості σ -фази до 60 мас. % (табл. 3.4, рис. 3.4), коефіцієнт текстури в напрямку [220] – 0,56; періоди ґраток обох фаз залишаються меншими, у порівнянні з вихідним зразком. Відпал при температурі 1273 К призводить до зменшення кількості σ -фази – до 51 мас. % (коефіцієнт текстури в напрямку [212] – 0,52) і збільшення кількості твердого розчину з ГЦК структурою – до 49 мас. % у порівнянні з вихідним станом (рис. 3.4).

Варто відзначити, що у роботі [121] проведено гомогенізаційний відпал при 1273 К протягом 24 год і сплав також мав після відпалу дві фази – ГЦК ($a = 0,3595$ нм) та σ ($a = 0,8823$, $c = 0,4577$ нм).

Таблиця 3.4 – Фазовий склад, періоди ґратки, коефіцієнт текстури, характеристики нормованої твердості та показники пружних властивостей сплаву CrFeCoNiV у відпаленому стані (1073, 1173, 1273 і 1373 К протягом 2 год у вакуумі)

Т, К	Тип структури	Мас. %	Період ґратки, нм	τ	H_{IT}/E_T	Пружні властивості	
						$\epsilon_{es}, \%$	$\sigma_{es}, \text{ГПа}$
1073	σ	49	0,8804 0,4558	$(0,75)_{200}$	0,046	1,40	2,450
	ГЦК	51	0,3578	-			
1173	σ	60	0,8821 0,4569	$(0,56)_{220}$	0,051	1,57	2,669
	ГЦК	40	0,3589	-			
1273	σ	51	0,8817 0,4569	-	0,052	1,59	2,702
	ГЦК	49	0,3589	-			
1373	σ	45	0,8823 0,4571	$(0,53)_{212}$	0,046	1,41	2,471
	ГЦК	55	0,3592	-			

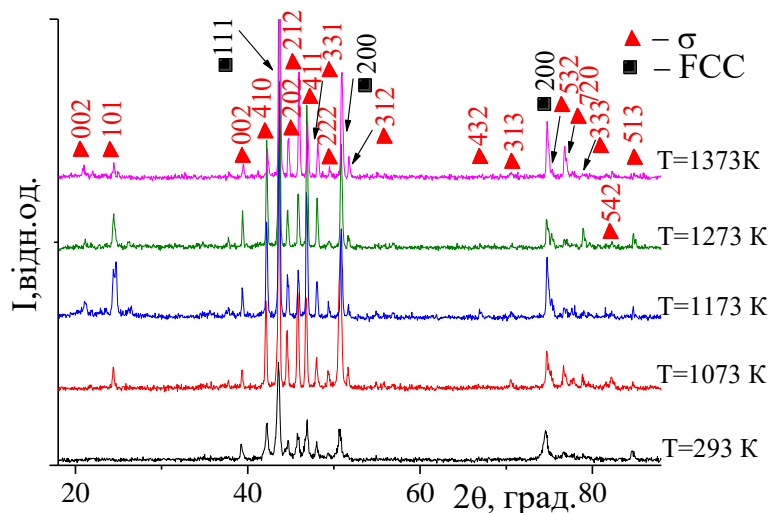
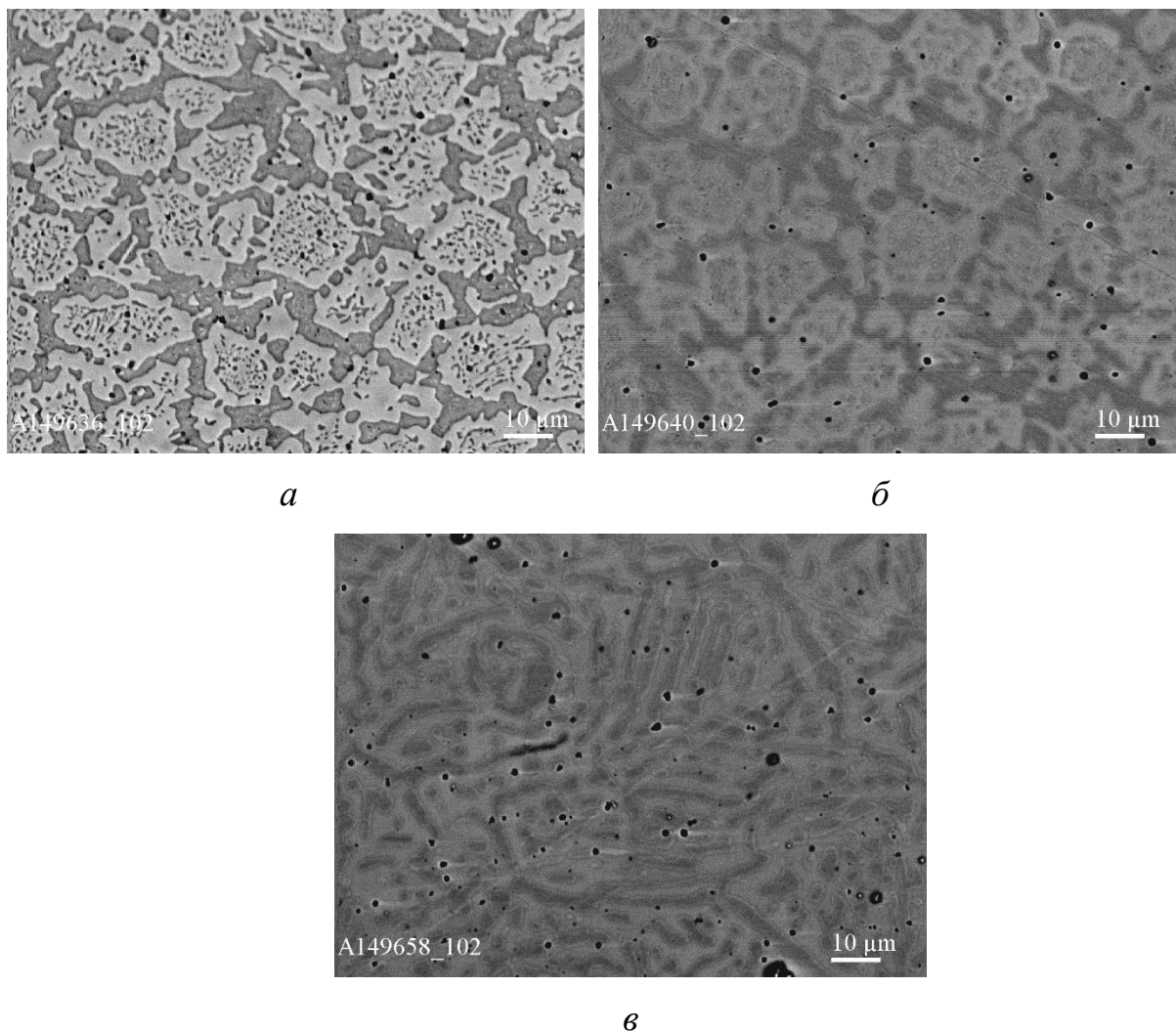


Рисунок 3.4 – Дифракційні спектри ВЕСу CrFeCoNiV у вихідному стані та після відпалів при 1073 К, 1173, 1273 і 1373 К протягом 2 год

Після відпалу зразка при 1373 К появи нових піків на дифрактограмі нами не виявлено, проте зафіксовано перерозподіл фазових складових. Після даної температури відпалу зареєстровано найменшу кількість σ -фази (45 мас. %) (рис. 3.4, табл. 3.4). Періоди ґраток обох виявлених фаз менші, ніж у вихідному стані. Зменшення періодів ґраток імовірно за все пов'язано з перерозподілом атомів у кристалічній ґратці, а також зниженням внутрішніх напружень.

На рис. 3.5 представлено мікроструктури сплавів після відпалів.

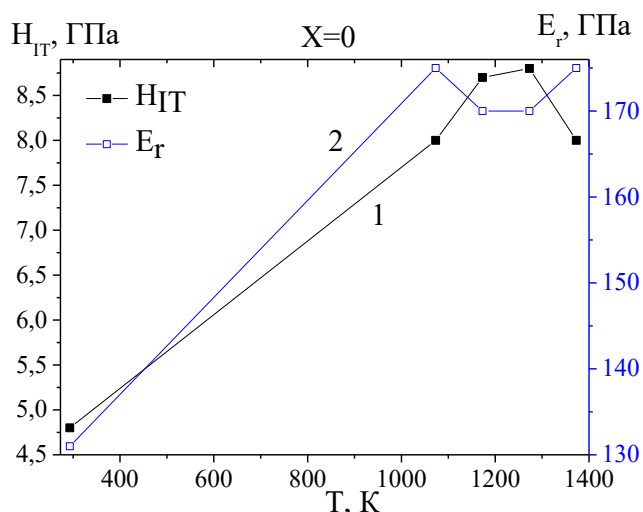


a – 1173 К, *б* – 1273 К; *в* – 1373 К

Рисунок 3.5 – Мікроструктури сплаву CrFeCoNiV після відпалу у вакуумі протягом 2 год

Так, з рис. 3.5 спостерігається виділення σ -фази та матриця, яка асоціюється з твердим розчином на основі фази з ГЦК структурою (рис. 3.5, *a-b*). Виділення σ -фази після відпалу при 1173 К, на нашу думку, рівномірно розподілені у матриці сплаву та мають середній розмір приблизно 20–30 мкм (рис. 3.5, *a*). Відпал при 1273 К сплаву CrFeCoNiV суттєво не змінив морфологію структури, в той час як після відпалу при 1373 К зміна суттєва – зникають округлі включення σ -фази (рис. 3.5, *b*).

Також нами досліджено механічні властивості сплаву після відпалів (рис. 3.6) – виявлено, що мікротвердість сплаву після відпалу зростає до 1273 К, а при 1373 К фіксується її зниження. Модуль пружності в усьому інтервалі температур відпалу знаходиться у межах похибки. Зниження мікротвердості при 1373 К можливо пов'язано зі зменшенням кількості σ -фази та зі зміною морфології мікроструктури. У табл. 3.4 наведено показники пружної деформації і межі плинності у залежності від температури відпалу для сплаву CrFeCoNiV, вони досягають свого максимуму після відпалу при 1273 К.



H_{IT} – мікротвердість; E_T – модуль Юнга

Рисунок 3.6 – Залежність механічних властивостей від температури відпалу ВЕСу CrFeCoNiV

Як зазначалося раніше (п. 3.1.1), при вмісті алюмінію $x = 0,5$ (який має найбільший атомний радіус (0,143 нм) серед складових сплаву та найменший модуль пружності (70 ГПа)) у вихідному сплаві CrFeCoNiV, суттєво змінюється кристалічна структура сплаву, оскільки він має 3 ел./ат. на своїй орбіталі, що знижує VEC – сплав кристалізується у впорядковану B2 структуру (табл. 3.2). Відпал при 1073 К протягом 2 год у вакуумі призводить до зміни фазового складу сплаву – крім B2 структури в кількості 21 мас.% фіксується σ -фаза (79 мас. %). Період кристалічної ґратки фази з B2 структурою, у порівнянні із вихідним станом, зменшується, при чому фіксується текстура у напрямку [200] (рис. 3.7, табл. 3.5) [124].

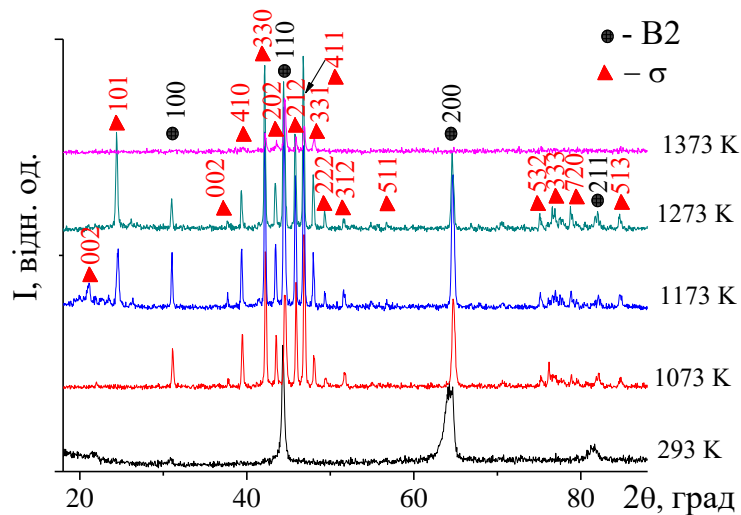


Рисунок 3.7 – Дифракційні спектри ВЕСу CrFeCoNiVAl_{0,5} у вихідному стані та після відпалів при 1073, 1173, 1273 і 1373 К протягом 2 год у вакуумі

Відпал при температурі 1173 К не змінює фазового складу сплаву, проте відбувається перерозподіл між B2 та σ -фазами (рис. 3.7, табл. 3.5). Періоди ґраток обох фаз зменшуються, а також у напрямку [200] фази з B2 структурою фіксується текстура. Подальші рентгенографічні дослідження зразка після відпалу при 1273 К дозволили зафіксувати перерозподіл у фазових складових сплаву – 77 мас. % σ -фази; періоди ґраток обох фазових

складових збільшилися несуттєво (у порівнянні зі сплавом після відпалу при 1173 К) з урахуванням текстури. Після відпалу при 1373 К зафіксовано 100 мас. % σ -фази з текстурою в напрямку [202].

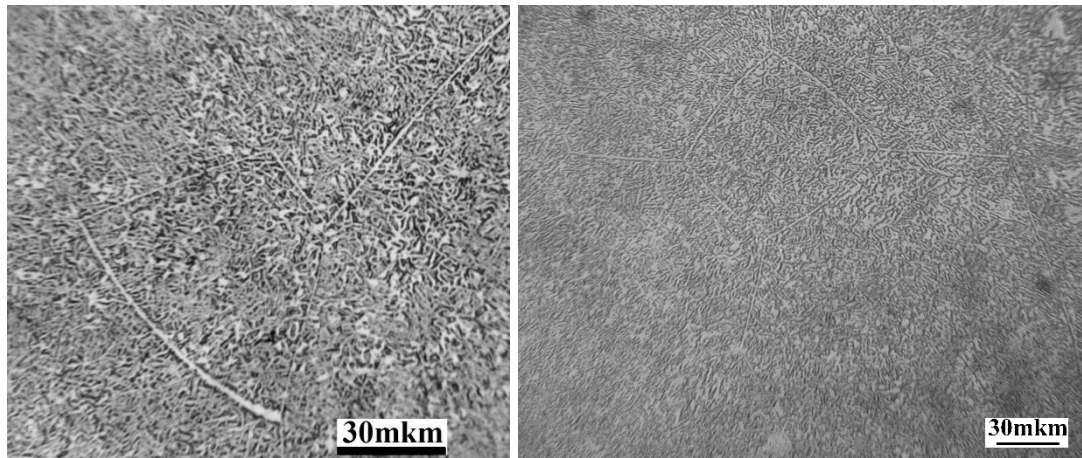
Таблиця 3.5 – Фазовий склад, періоди ґраток, коефіцієнт текстури, характеристики нормованої твердості та показники пружних властивостей сплаву CrFeCoNiVAl_{0,5} у відпаленому стані (1073, 1173, 1273 і 1373 К протягом 2 год у вакуумі)

Т, К	Тип структури	Мас. %	Період ґратки, нм	τ	H_{IT}/E_r	Пружні властивості	
						ϵ_{es} , %	σ_{es} , ГПа
1073	B2	21	0,2884	-	0,058	1,78	3,384
	σ	79	0,8841 0,4578	-			
1173	B2	30	0,2882	(0,42) ₂₀₀	0,06	1,84	3,684
	σ	70	0,8831 0,4574	-			
1273	B2	23	0,2883	(0,48) ₂₀₀	0,061	1,88	3,377
	σ	77	0,8836 0,4576	-			
1373	σ	100	0,8791 0,4567	(0,27) ₂₀₂	0,065	1,99	3,991

На рис. 3.8 представлено мікроструктури сплаву CrFeCoNiVAl_{0,5} після відпалу при 1173 та 1273 К у вакуумі протягом 2 год. Як видно з рис.3.8, дані сплави мають великі зерна світлого кольору, що асоціюються з фазою по типу B2, а подрібнені включення всередині зерна – σ -фаза.

На рис. 3.9 представлено залежність механічних властивостей сплаву CrFeCoNiVAl_{0,5} від температури відпалу. Встановлено, що відпал призводить до збільшення (у порівнянні із вихідним станом) як мікротвердості, так і модуля пружності до 1173 К – при цих значеннях фіксується найбільший вміст (серед відпаленого стану зразків) B2 фази – 30 мас. %. При температурі 1273 К зафіксовано зниження значень як мікротвердості, так і модуля пружності, що на нашу думку, пов'язано зі

зменшенням кількості фази із В2 структурою та подрібненням мікроструктури, а при 1373 К спостерігається найбільше значення мікротвердості, при якому фіксується 100 % σ -фази.

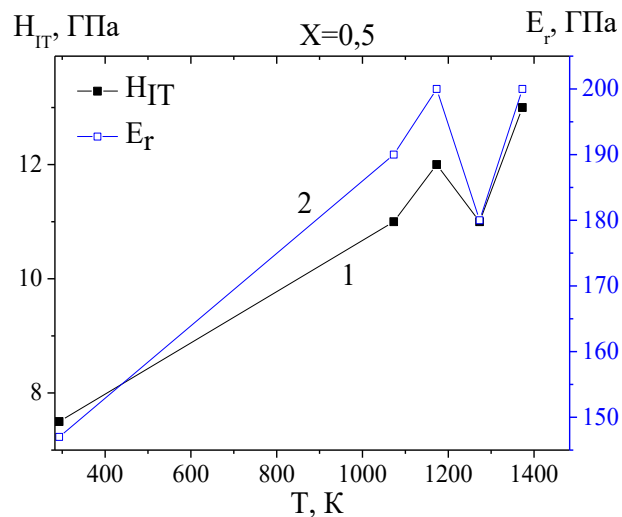


a

б

a – 1173 К, *б* – 1273 К

Рисунок 3.8 – Мікроструктури сплаву $\text{CrFeCoNiVAl}_{0,5}$ після відпалу у вакуумі протягом 2 год



H_{IT} – мікротвердість; E_T – модуль Юнга

Рисунок 3.9 – Залежність механічних властивостей від температури відпалу ВЕСу $\text{CrFeCoNiVAl}_{0,5}$

У табл. 3.5 представлено показники пружної деформації і межі плинності в залежності від температури відпалу для сплаву $\text{CrFeCoNiVAl}_{0,5}$

– прослідковується їх пропорційне збільшення і вони досягають свого максимуму після відпалу при температурі 1373 К. Також з табл. 3.5 видно, що характеристики нормованої твердості H_{IT}/E_T зі збільшенням температури відпалу зростають.

Відпал еквіатомного вихідного сплаву CrFeCoNiVAl при 1073 К, також як і у випадку зі сплавом CrFeCoNiVAl_{0,5}, призводить до формування σ -фази, але в меншій кількості (32 мас. %) (табл. 3.6, рис. 3.10). При даній температурі зафіксовано незначне зменшення періоду ґратки вихідної фази із B2 структурою [125].

Таблиця 3.6 – Фазовий склад, періоди ґраток, характеристики нормованої твердості та показники пружних властивостей сплаву CrFeCoNiVAl у відпаленому стані (1073, 1173, 1273 і 1373 К протягом 2 год у вакуумі)

Т, К	Тип структури	Мас. %	Період ґратки, нм	H_{IT}/E_T	Пружні властивості	
					ϵ_{es} , %	σ_{es} , ГПа
1073	B2	68	0,2891	0,05	1,53	2,917
	σ	32	0,8857 0,4579			
1173	B2	88	0,2888	0,051	1,57	2,517
	σ	12	0,8856 0,4579			
1273	B2	72	0,2888	0,049	1,49	2,610
	σ	28	0,8859 0,4578			
1373	B2	100	0,2910	0,056	1,73	2,768

Після відпалу при 1173 К відбувається перерозподіл фазових складових – кількість фази з B2 структурою зростає до 88 мас. %, періоди ґраток обох фаз знаходяться у межах похибки. Подальший відпал при 1273 К не змінює фазового складу, проте фіксується 72 мас. % фази із B2 структурою. Зміна періоду ґраток знаходиться у межах похибки. Після

відпалу при 1373 К рентгенографічно зафіксовано 100 мас. % фази з B2 структурою, із періодом ґратки більшим, ніж у вихідному стані.

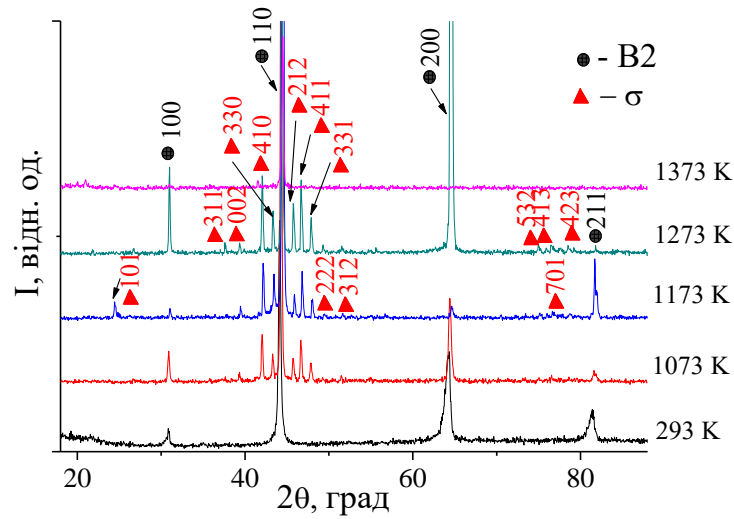
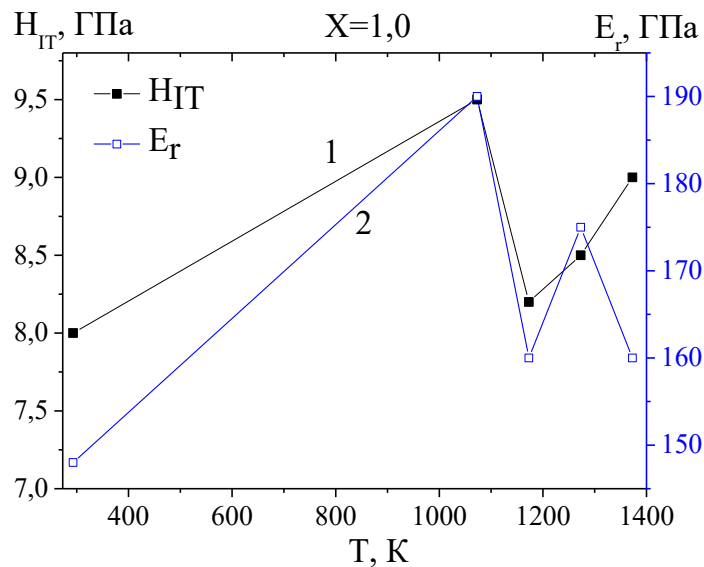


Рисунок 3.10 – Дифракційні спектри VESu CrFeCoNiVAl у вихідному стані та після відпалів при 1073, 1173, 1273 і 1373 К протягом 2 год у вакуумі

На рис. 3.11 представлено залежність механічних властивостей сплаву CrFeCoNiVAl від температури відпалу.



H_{IT} – мікротвердість; E_r – модуль Юнга

Рисунок 3.11 – Залежність механічних властивостей від температури відпалу VESu CrFeCoNiVAl

Максимальні значення мікротвердості та модуля пружності зафіксовано після відпалу при 1073 К – при цій температурі зафіксовано найбільше значення σ -фази. При 1173 К зафіксовано зниження як мікротвердості, так і модуля пружності, що, ймовірно, можна пов'язати із суттєвим зниженням кількості σ -фази, проте при 1273 К спостерігається збільшення мікротвердості і модуля пружності, що ймовірно пов'язано зі збільшенням кількості σ -фази, а при 1373 К, при рентгенографічному фіксуванні 100 мас. % фази з В2 структурою значення мікротвердості складає порядку 8,7 ГПа. Значення модуля пружності у інтервалі температур 1173–1373 К знаходяться в межах похибки.

В табл. 3.6 наведено показники пружної деформації та межі плинності в залежності від температури відпалу – максимальні значення межі плинності зафіксовано після відпалу при 1073 К, що можна пов'язати з найбільшою кількістю σ -фази (32 мас. %), щодо характеристик пружної деформації, то найвищі її показники зафіксовано після відпалу при 1373 К, як і показники нормованої твердості – у цьому випадку зафіксовано максимальну кількість фази з В2 структурою – 100 мас. %.

Як було зазначено вище, додавання алюмінію $x = 2$ до сплаву CrFeCoNiV призводить до формування у вихідному стані В2 (92 мас. %) + ОЦК (8 мас. %) структур (табл. 3.2, рис. 3.1). Після відпалу зразка при 1073 К рентгенографічно зафіксовано 100 мас. % фази із В2 структурою, період ґратки якої, у порівнянні з вихідним станом, знаходиться у межах похибки (рис.3.12, табл. 3.7). Після відпалу при 1173 К зафіксовано фазу з ОЦК структурою, але в кількості 4 мас. % (з періодом ґратки, який збільшився несуттєво – у межах похибки, з урахуванням коефіцієнта текстури), що на дифракційному спектрі фіксується у вигляді розділення дифракційного максимуму [211] (табл. 3.7, рис. 3.12). Після відпалу при 1273 К зафіксовано 100 мас. % фази із В2 структурою.

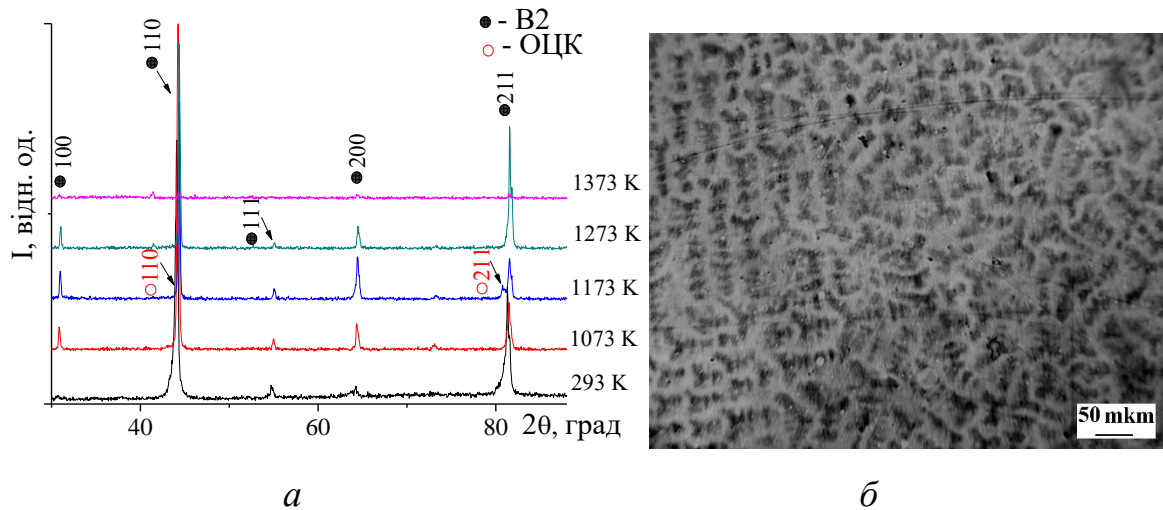


Рисунок 3.12 – Дифракційні спектри CrFeCoNiVAl_2 у вихідному стані та після відпалів при 1073, 1173, 1273 та 1373 К протягом 2 год у вакуумі (а) і мікроструктура сплаву CrFeCoNiVAl_2 після відпалу при 1273 К протягом 2 год (б)

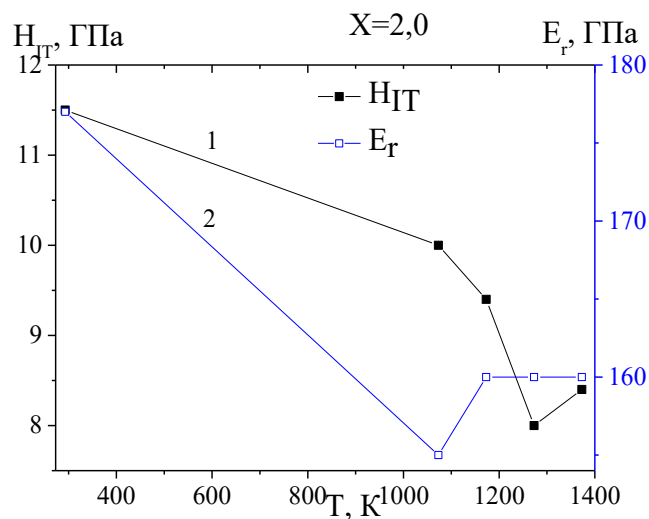
Таблиця 3.7 – Фазовий склад, періоди ґратки, коефіцієнт текстури, характеристики нормованої твердості та показники пружних властивостей сплаву CrFeCoNiVAl_2 у відпаленому стані (1073, 1173, 1273, 1373 К протягом 2 год у вакуумі)

Т, К	Тип структури	Мас. %	Період ґратки, нм	τ	H_{Γ}/E_{Γ}	Пружні властивості	
						ϵ_{es} , %	σ_{es} , ГПа
1073	В2	100	0,2890	-	0,065	1,98	3,070
1173	В2	96	0,2893	$(0,63)_{200}$	0,059	1,811	2,898
	ОЦК	4	0,291	-			
1273	В2	100	0,2891	$(0,39)_{200}$	0,05	1,54	2,456
1373	В2	62	0,2891	$(0,49)_{200}$	0,053	1,63	2,603
	ОЦК	38	0,3080	-			

На рис. 3.12, б представлено мікроструктуру сплаву CrFeCoNiVAl_2 після відпалу при 1273 К протягом 2 год, на якій чітко спостерігається дендритна структура. Після відпалу при 1373 К зафіксовано значну зміну в кількісному співвідношенні фаз – 62 мас. % В2 і 38 мас. % ОЦК. Варто відзначити, що в усьому інтервалі досліджених температур відпалу

формування нових фаз не виявлено (рис. 3.12), що вказує на термічну стабільність фазового складу. Фаза із В2 структурою мала майже незмінний період ґратки, в той час як після відпалу фаза із ОЦК структурою мала більший період ґратки, ніж у вихідному стані.

На рис. 3.13 представлено залежність механічних властивостей від температури відпалу для досліджуваного сплаву. Так, після відпалу при 1073 К зафіксовано суттєве зниження як мікротвердості, так і модуля пружності, при чому мікротвердість сплаву продовжує знижуватися до 1273 К. Після відпалу при 1373 К мікротвердість сплаву збільшується, що, ймовірно можна пов'язати зі збільшенням кількості ОЦК у складі. Враховуючи похибку вимірювання, можна зазначити, що модуль пружності у сплаві CrFeCoNiVAl_2 в усьому дослідженому інтервалі відпалів залишається на рівні ~ 160 ГПа; впливу відпалу на модуль Юнга не виявлено.



H_{IT} – мікротвердість; E_r – модуль Юнга

Рисунок 3.13 – Залежність механічних властивостей від температури відпалу ВЕСу CrFeCoNiVAl_2

У табл. 3.7 наведено показники пружної деформації, межі плинності та показників нормованої твердості в залежності від температури відпалу

сплаву CrFeCoNiVAl_2 – максимальні значення яких зафіксовано після відпалу при 1073 К, коли у сплаві рентгенографічно зафіксовано 100 мас. % фази із B2 структурою.

Відпалений при 1073 К зразок із вмістом алюмінію $x = 3$ крім фази з B2 структурою має сліди ОЦК структури, про що свідчить розширення дифракційного максимуму [211] (рис. 3.14, табл. 3.8). Період ґратки фази з B2 структурою у порівнянні з вихідним станом зменшився.

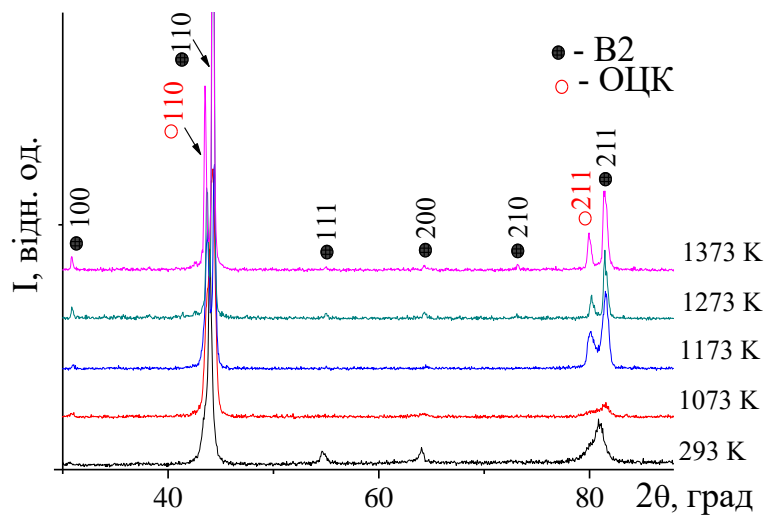


Рисунок 3.14 – Дифракційні спектри ВЕСу CrFeCoNiVAl_3 у вихідному стані та після відпалів при 1073, 1173, 1273 і 1373 К протягом 2 год у вакуумі

Таблиця 3.8 – Фазовий склад, періоди ґраток, характеристики нормованої твердості та показники пружних властивостей сплаву CrFeCoNiVAl_3 у відпаленому стані (1073, 1173, 1273 і 1373 К протягом 2 год у вакуумі)

Т, К	Тип структури	Мас. %	Період ґратки, нм	H_{IT}/E_T	Пружні властивості	
					ϵ_{es} , %	σ_{es} , ГПа
1073	B2+сліди ОЦК	100	0,2899	0,065	1,99	3,380
1173	B2	73	0,2898	0,065	2,00	3,392
	ОЦК	27	0,2940			
1273	B2	87	0,2891	0,056	1,71	2,824
	ОЦК	13	0,2928			
1373	B2	76	0,2892	0,05	1,54	2,456
	ОЦК	24	0,2938			

Після відпалу при 1173 К зафіксовано також ОЦК структуру в кількості 27 мас. %, із періодом ґратки таким, як у вихідному стані, при чому на рентгенограмі чітко видно розділ дифракційного максимуму [211]. Після відпалу при 1273 К зафіксовано зменшення періодів ґраток фазових складових та їх перерозподіл (рис. 3.14, табл. 3.8). Відпал зразка при 1373 К призводить до збільшення періоду ґратки фази з ОЦК структурою, проте зафіксовано, що у порівнянні із вихідним станом, значення періоду ґратки ОЦК фази знаходиться у межах похибки. Щодо В2 структури, то період її ґратки у порівнянні з вихідним станом зменшився. Це може бути пов'язано із протіканням процесів перерозподілу атомів у кристалічній ґратці, а також зниженням внутрішніх напружень.

На рис. 3.15 представлено мікроструктуру сплаву після відпалу при 1073 К протягом 2 год. З рисунку видно, що мікроструктура однорідна, дендритна.

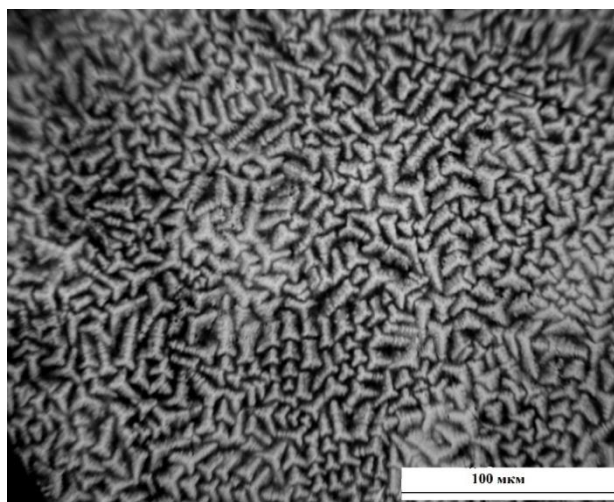
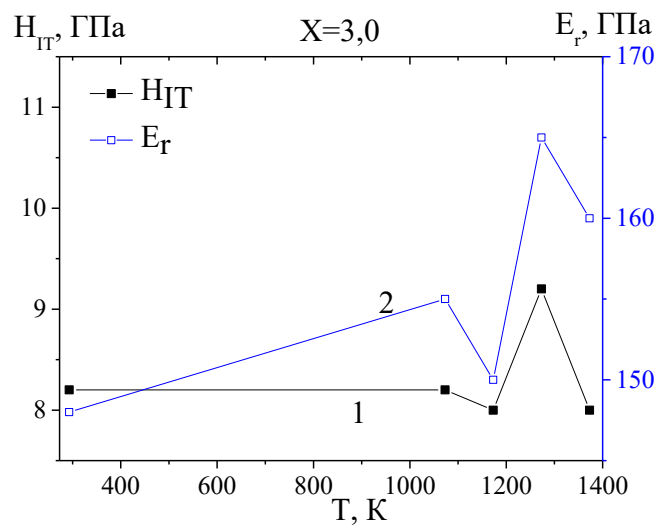


Рисунок 3.15 – Мікроструктура сплаву CrFeCoNiVAl_3 після відпалу при 1073 К протягом 2 год

На рис. 3.16 представлено залежність зміни механічних властивостей від температури відпалу сплаву CrFeCoNiVAl_3 . З наведених даних видно, що максимальні значення мікротвердості і модуля пружності зафіксовано після відпалу при 1273 К із 87 мас. % В2 та 13 мас. % ОЦК. У табл. 3.8

наведено показники пружної деформації та межі плинності в залежності від температури відпалу сплаву CrFeCoNiVAl_3 , максимальні значення яких зафіксовано після відпалу при 1173 К – рентгенографічно зареєстровано найбільшу кількість фази з ОЦК структурою (27 мас. %) із найбільшим періодом ґратки в досліджуваному інтервалі ($a = 0,2940$ нм). Також з табл. 3.8 видно, що показники нормованої міцності зі збільшенням температури відпалу знижуються.



H_{IT} – мікротвердість; E_r – модуль Юнга

Рисунок 3.16 – Залежність механічних властивостей від температури відпалу ВЕСу CrFeCoNiVAl_3

Таким чином, досліджено вплив температури відпалу (1073, 1173, 1273 і 1373 К протягом 2 год у вакуумі) на фазовий склад, структуру, механічні властивості та мікроструктуру литих ВЕСів системи CrFeCoNiVAl_x . Встановлено, що структура сплавів після відпалів змінюється наступним чином:

- 1) у сплаві CrFeCoNiV – σ + ГЦК в усьому досліджуваному інтервалі відпалів;
- 2) у сплаві $\text{CrFeCoNiVAl}_{0,5}$ – $B2 \rightarrow B2 + \sigma$ (1073 – 1273 К) $\rightarrow \sigma$ (1373 К);

3) у сплаві $\text{CrFeCoNiVAl} - \text{B2} + \text{сліди ОЦК} \rightarrow \text{B2} + \sigma$ (1073 – 1273 К) $\rightarrow \text{B2}$ (1373 К);

4) у сплаві $\text{CrFeCoNiVAl}_2 - \text{B2} + \text{ОЦК} \rightarrow \text{B2}$ (1073 К) $\rightarrow \text{B2} + \text{ОЦК}$ (1173 К) $\rightarrow \text{B2}$ (1273 К) $\rightarrow \text{B2} + \text{ОЦК}$ (1373 К);

5) у сплаві $\text{CrFeCoNiVAl}_3 - \text{B2} + \text{ОЦК} \rightarrow \text{B2} + \text{сліди ОЦК}$ (1073 К) $\rightarrow \text{B2} + \text{ОЦК}$ (1173 – 1373 К).

3.1.3 Високотемпературне *in situ* рентгенівське дослідження сплаву CrFeCoNiVAl з B2 структурою

Оскільки попередні дослідження показали, що вихідний еквіатомний шестикомпонентний сплав CrFeCoNiVAl з $VEC = 6,85$ ел./ат. при відпалі формує σ -фазу, вирішено дослідити даний сплав методом високотемпературної рентгенівської дифракції та прослідкувати, як буде поводити себе сплав у режимі реального часу.

Дослідження зразка CrFeCoNiVAl із використанням високотемпературної приставки здійснювалося в атмосфері гелію. Як і в попередньому дослідженні, сплав у вихідному стані – однофазний із B2 структурою з періодом ґратки $a = 0,2872$ нм і коефіцієнтом текстури $\tau = 0,48$ в напрямку [200] (рис. 3.17, табл. 3.9) [126].

Розрахований за правилом суміші період ґратки $a = 0,2923$ нм – він дещо вищий, ніж отриманий нами експериментально, що може бути пов'язано із суттєвою різницею атомних радіусів таких складових елементів сплаву, як алюміній та ванадій.

Відмінність значень періодів ґраток у вихідному стані (п.3.3.1) та при ВТД пов'язана з різними умовами виготовлення зразків і умов зйомки при рентгенівській дифракції. Варто також відмітити, що емпіричний параметр різниці атомних розмірів для даного сплаву складає $\delta = 5,7$ %, що з [12] також підтверджує формування твердого розчину. Мікротвердість зразка в

вихідному стані складає $8,5 \pm 0,1$ ГПа, а модуль Юнга – $135 \pm 10,8$ ГПа, відношення $H_{IT}/E_T = 0,063$, $\varepsilon_{es} = 1,93$ %, $\sigma_{es} = 2,611$ ГПа.

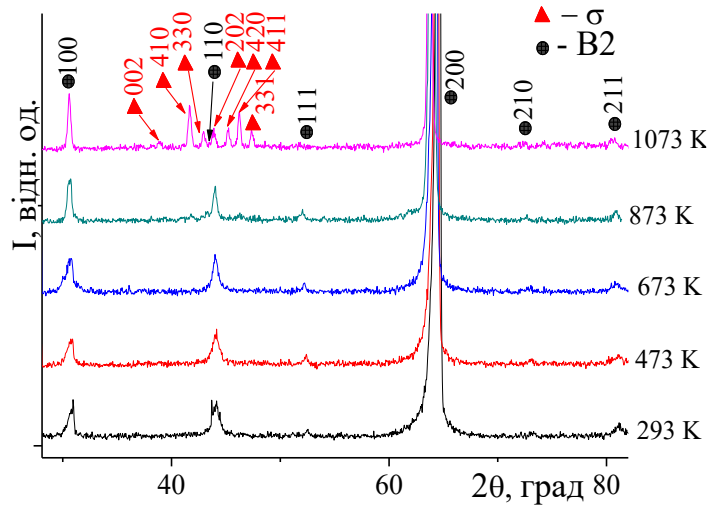


Рисунок 3.17 – Високотемпературні *in situ* дифракційні спектри сплаву CrFeCoNiVAl в атмосфері гелію

Таблиця 3.9 – Фазовий склад, періоди ґратки і коефіцієнт текстури властивості сплаву CrFeCoNiVAl у залежності 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	$(0,55)_{410}$

Той факт, що надструктурний максимум [100] по інтенсивності співставний із основним відбиттям [110] від ОЦК ґратки, описується наявністю зареєстрованої у зразку текстури, яка зберігається в усьому дослідженому інтервалі температур.

При нагріванні зразка в умовах ВТД в інтервалі температур 473–873 К (рис. 3.17) зміни фазового складу не спостерігається, проте фіксується збільшення періоду ґратки фази з впорядкованою по типу В2 структурою (табл. 3.9), що, на нашу думку, пов'язано з термічним розширенням ґратки. При подальшому нагріванні зразка методом ВТД до 1073 К крім В2 структури фіксується σ -фаза типу FeCr.

На рис. 3.18 представлено залежність періодів ґратки В2 структури сплаву CrFeCoNiVAl у залежності від температури. Експериментально зафіксований набір значень періоду ґратки фази з В2 структурою апроксимується у лінійному наближенні наступним рівнянням:

$$a = 0,2856 + 5,862 \cdot 10^{-6} \cdot T \quad (3.1).$$

За даними експериментально отриманих значень періодів ґратки фази з В2 структурою розраховано значення КТР в інтервалі температур 293–873 К – $\alpha = 21,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ та $\alpha_{\text{теор.}} = 12,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ – розраховано КТР за правилом сумішей. Значення КТР, які розраховано з експериментально отриманих даних та за правилом суміші суттєво відрізняються.

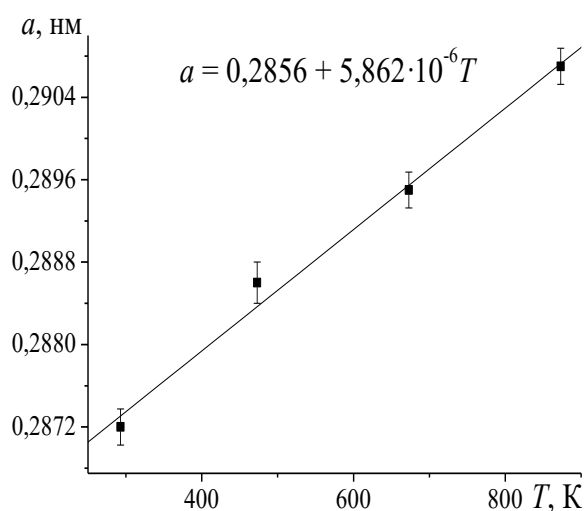


Рисунок 3.18 – Залежність періодів ґратки фази з В2 структурою від температури сплаву CrFeCoNiVAl

Як було зазначено вище, в умовах ВТД при 1073 К зафіксовано σ -фазу – в кількості 64 мас. % (з періодами кристалічної ґратки $a = 0,8929$, $c = 0,4658$ нм та текстурою у напрямку $[410]_{\sigma}$). Формування σ -фази типа FeCr очікуване, оскільки вихідний сплав має елементи VIII групи періодичної системи (Fe, Co, Ni), які, як відомо, в поєднанні з тугоплавкими металами, схильні до утворення σ -фази [80]. Щодо фази із B2 структурою, то період її кристалічної ґратки збільшується, що обумовлено термічним розширенням.

Після повільного охолодження зразка у камері до кімнатної температури рентгенографічно встановлено перерозподіл у кількісному співвідношенні фаз – кількість σ -фази підвищилася до 72 мас. % (табл. 3.10). Останнє свідчить про збільшення її кількості в приповерхневому шарі, який аналізується при рентгеноструктурному дослідженні.

Таблиця 3.10 – Фазовий склад, період ґратки, коефіцієнт текстури, механічні та пружні властивості сплаву CrFeCoNiVAl у залежності від температури

Температура зйомки, К	Фазовий склад		Періоди ґратки, a, c , нм	Коефіцієнт текстури, τ	Механічні властивості			Пружні властивості	
	Тип структури	мас. %			H_{IT} , ГПа	E_r , ГПа	H_{IT}/E_r	ϵ_{es} , %	σ_{es} , ГПа
293, охолодження після 1073 К	B2	28	0,2886	$(0,47)_{200}$	7,6	140	0,054	1,67	2,338
	σ (CrFe)	72	0,8833 0,4571	-					
293, після зняття шару 40 мкм	B2	100	0,2908	$(0,27)_{200}$	7,8	130	0,060	1,84	2,392
Відпал 1073 К, 2 год, вакуум	B2	22	0,2888	$(0,13)_{200}$	-	-	-	-	-
	σ (CrFe)	78	0,8845 0,4571	-					
Після відпалу при 1073 К, матриця	B2	50	0,2888	-	8,5	146	0,058	1,79	2,613
	B2	50	0,2908	-					
Відпал 1273 К, 2 год, вакуум	B2	10	0,2891	$(0,35)_{200}$	8,3	150	0,055	1,70	2,550
	σ (CrFe)	90	0,8888 0,4596	-					

Вимірювання механічних властивостей сплаву CrFeCoNiVAl після охолодження показало, що мікротвердість зразка у порівнянні з вихідним станом знизилася та складає 7,6 ГПа (що є очікуваним, оскільки у порівнянні з твердим розчином впорядкованим по типу B2, σ -фаза є більш крихкою), а значення модуля пружності знаходяться у межах похибки і складає 140 ГПа. Зниження показників пружних властивостей можна пов'язати із формуванням σ -фази (табл. 3.10).

Дифракційна картина від зразка, з поверхні якого було знято приповерхневий шар товщиною 40 мкм, свідчить, що сплав – однофазний твердий розчин на основі впорядкованої ОЦК фази, як і у вихідному стані із більш високими показниками пружних властивостей, ніж після *in situ* дослідження, проте нижчими, ніж у вихідного зразка (табл. 3.10). При цьому спостерігається зменшення модуля Юнга (130 ГПа) при незначному підвищенні мікротвердості (7,8 ГПа) у порівнянні зі зразком, охолодженим у високотемпературній камері від температури 1073 К до кімнатної.

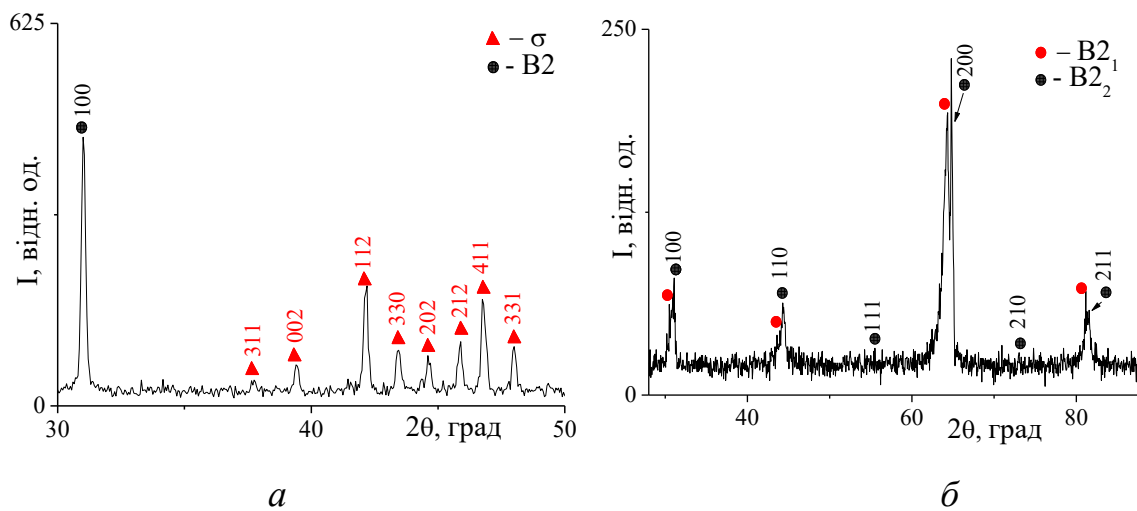
Таким чином, на основі порівняння фазового складу сплаву після високотемпературного рентгенівського дослідження при 1073 К та після зняття з нього поверхневого шару товщиною 40 мкм, слід зробити висновок, що у досліджуваному сплаві CrFeCoNiVAl формується приповерхневий шар на основі σ -фази в області високих температур (~ 1073 К).

Повторне високотемпературне рентгенівське дослідження даного зразка під час нагріву до 1073 К в атмосфері гелію підтвердило формування поверхневого шару на основі σ -фази у досліджуваному сплаві CrFeCoNiVAl.

Для виключення впливу атмосфери гелію у ВТ рентгенівській камері на формування фазового складу поверхневого шару дослідженого зразка також проводилися додаткові його відпали у вакуумі протягом 2 год при 1073 і 1273 К. Перед кожним відпалом із поверхні сплаву знімали шар товщиною ~ 40 мкм. Після відпалу у вакуумі протягом 2 год при 1073 К (рис.

3.16, *a*) рентгенівською дифракцією при кімнатній температурі встановлено, що сплав CrFeCoNiVAl представляє собою фазу з B2 структурою із сильною текстурою у напрямку [200] та σ -фазу в кількості 78 мас. %.

Слід відзначити, що велика інтенсивність надструктурного піку [100] та відсутність основного дифракційного максимуму [110] фазою з ОЦК структурою на рис. 3.19, *a* обумовлена текстурою у напрямку [200] (табл. 3.10). Після зняття з поверхні ~ 40 мкм зафіксовано, що сплав – двофазний із двома впорядкованими фазами та різними періодами ґратки, про що на дифрактограмі свідчить розділ піків (рис. 3.19, *б*). Мікротвердість та модуль Юнга сплаву у порівнянні з даними після охолодження у ВТ камері підвищилися (табл. 3.10).

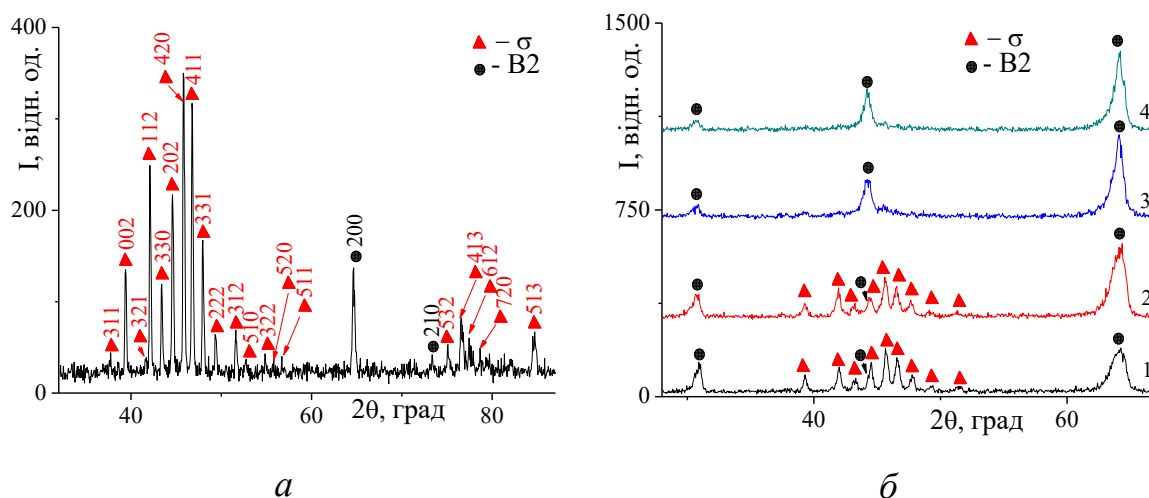


a) відпал при 1073 К протягом 2 год; *б*) після відпалу при 1073 К та зняття з поверхні 40 мкм

Рисунок 3.19 – Дифракційні спектри сплаву CrFeCoNiVAl після відпалу при температурі

Відпал при 1273 К протягом 2 год (табл. 3.10, рис. 3.20, *a*) не призводить до зміни фазового складу у порівнянні з відпалом при 1073 К, проте відбувається перерозподіл у фазових складових і збільшується період ґратки тетрагональної σ -фази. Вимірювання мікротвердості та приведенного

модуля Юнга свідчать про те, що отримані значення знаходяться у межах похибки вимірювання.



після відпалу при температурі: *а*) 1273 К протягом 2 год; *б*) після відпалу при температурі 1273 К протягом 2 год та зняття поверхневого шару товщиною (мкм): 1 – 5; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 22

Рисунок 3.20 – Дифракційні спектри сплаву CrFeCoNiVAl

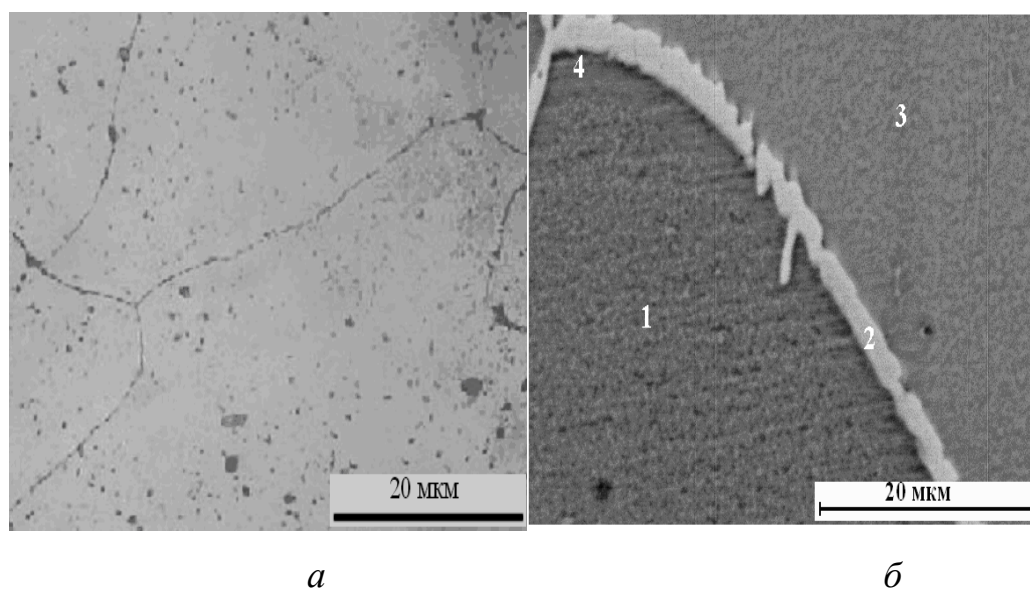
Пошаровий аналіз фазового складу поверхні (5–22 мкм) сплаву CrFeCoNiVAl після відпалу у вакуумі при 1273 К протягом 2 год наведено на рис. 3.20, *б*.

Аналіз одержаних даних (табл. 3.11) свідчить про перерозподіл елементів сплаву по глибині зразка при формуванні нової фази. Після видалення поверхневого шару товщиною ~ 22 мкм σ -фаза рентгенографічно не реєструється. Текстура в напрямку [100] фази із B2 структурою спостерігається протягом усього пошарового аналізу.

Мікроструктура сплаву у вихідному литому стані представлена на рис. 3.21, *а*. Вона представляє собою зерна з тонкою границею. Всередині зерен не спостерігається тріщин та включень іншої фази, що підтверджує рентгеноструктурні дані про однофазність зразка.

Таблиця 3.11 – Фазовий склад, періоди ґраток і коефіцієнт текстури фаз приповерхневого шару (5–22 мкм) сплаву CrFeCoNiVAl після відпалу у вакуумі при 1273 К протягом 2 год

Знятий шар, мкм	Фазовий склад		Період ґратки, a, c , нм	Коефіцієнт текстури, τ
	Тип структури	Мас. %		
5	B2	27	0,2911	(0,28) ₁₀₀
	σ (CrFe)	73	0,8895 0,4597	-
10	B2	33	0,2915	(0,19) ₁₀₀
	σ (CrFe)	67	0,8874 0,4579	-
20	B2	100	0,2923	(0,38) ₁₀₀
	σ (CrFe)	сліди	-	-
22	B2	100	0,2918	(0,37) ₁₀₀



а) оптичне зображення в вихідному литому стані; б) РЕМ зображення після *in situ* дифрактометрії при 1073 К та зняття поверхневого шару товщиною 40 мкм

Рисунок 3.21 – Мікроструктура сплаву CrFeCoNiVAl

Мікроструктура сплаву CrFeCoNiVAl після *in situ* дифрактометрії при 1073 К і зняття поверхневого шару товщиною близько 40 мкм, отримана растровою електронною мікроскопією, наведена на рис. 3.21, б. Аналіз хімічного складу зразка CrFeCoNiVAl після ВТД і зняття поверхневого

шару товщиною близько 40 мкм (рис. 3.21, б, табл. 3.12), проведений растровою електронною мікроскопією, показує наступне: межа зерна (точка 2) збагачена Fe та Cr і збіднена Al, крім того, точка 4 збагачена Co, Ni, та Al. Очевидної різниці по хімічному складу ванадію в точках 1–9 не спостерігається.

У табл. 3.12 наведено дані про ентропію змішування сплаву в точках аналізу, концентрації валентних електронів і параметра різниці атомних радіусів. Аналіз даних з табл. 3.12 свідчить, що сплав зберігає високоентропійний стан після високотемпературних відпалів, а концентрація валентних електронів на атом підтверджує експериментальні дані про фазу з ОЦК структурою [20].

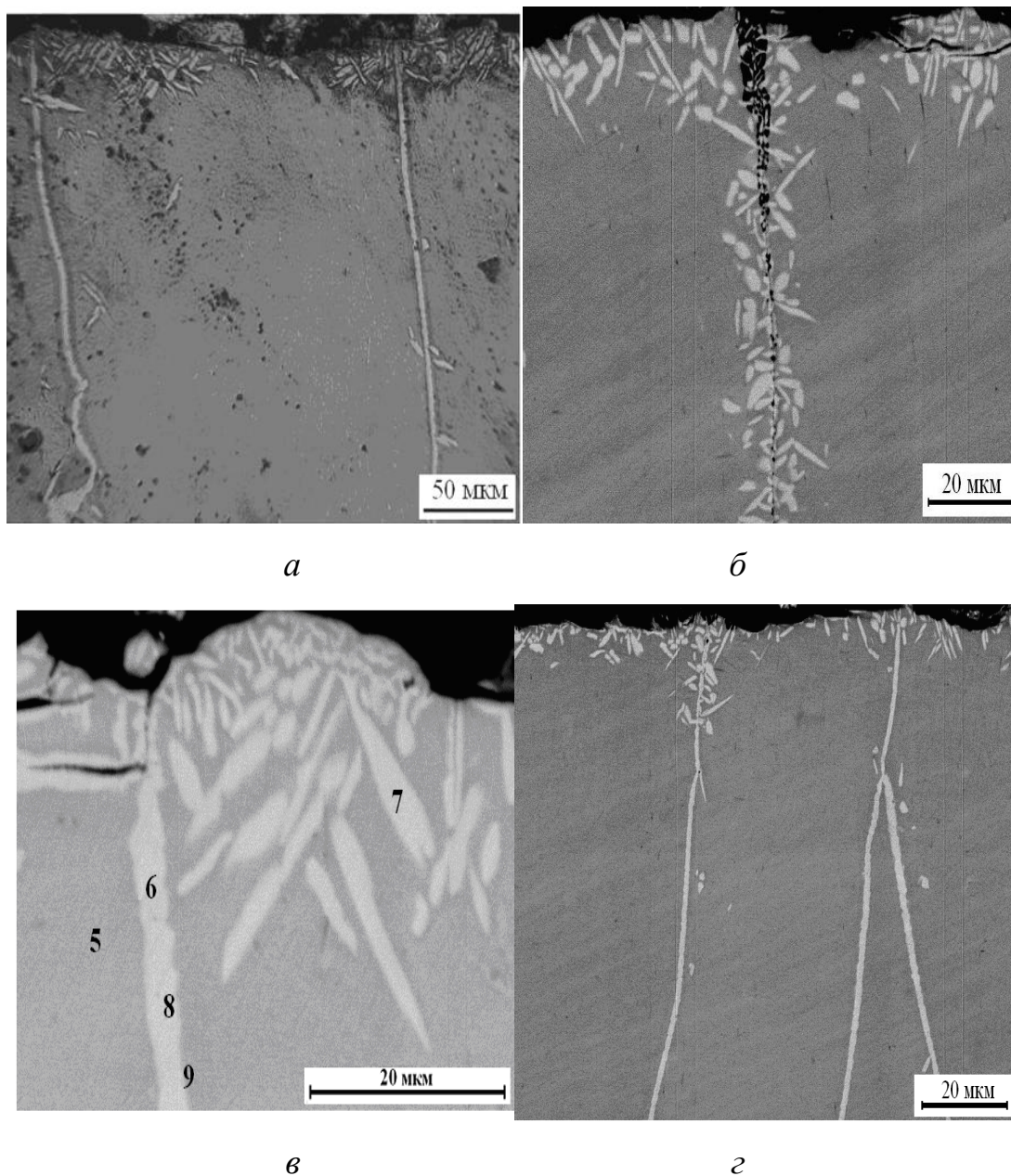
Таблиця 3.12 – Хімічний склад, ентропія змішування (S_{mix}), концентрація валентних електронів (VEC) і параметр різниці атомних радіусів (δ) сплаву CrFeCoNiVAl згідно даних растрової електронної мікроскопії

Точка аналізу	Елемент, вміст в ат. %						S_{mix} , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	VEC, ел./ат.	δ , %
	Fe	Co	Cr	Ni	Al	V			
Загальний	16	20	16	20	14	14	14,79	7,16	5,00
1	17	19	16	20	14	14	14,81	7,15	5,01
2	20	16	28	11	9	16	14,33	6,89	4,35
3	16	20	18	17	15	14	14,83	7,01	5,12
4	15	22	10	22	18	13	14,58	7,17	5,42
5	16	20	17	19	14	14	14,81	7,12	5,00
6	20	16	28	11	9	16	14,33	6,89	4,35
7	20	16	27	13	8	16	14,37	7,00	4,18
8	18	18	25	11	12	16	14,58	6,82	4,77
9	16	20	17	15	17	15	14,85	6,86	5,32

Слід відмітити, що наявність областей, де можливе виділення σ -фази, суттєво не впливає на середню концентрацію валентних електронів у відповідних точках досліджуваного сплаву CrFeCoNiVAl, оскільки ця фаза у високоентропійних сплавах формується при $6,8 < VEC < 7,3$ ел./ат. Так,

згідно дослідженню, сплав FeCoCrVMn – однофазний твердий розчин на основі σ -фази має середню електронну концентрацію 7,0 ел/ат.

Оптичне та РЕМ зображення мікроструктури поперечного шліфа після відпалу у вакуумі при 1273 К протягом 2 год представлено на рис. 3.22.



а) оптичне зображення, б), в), з) РЕМ зображення

Рисунок 3.22 – Мікроструктури сплаву CrFeCoNiVAl після відпалу в вакуумі при 1273 К протягом 2 год

На мікроструктурах видно, що виділення σ -фази спостерігається в основному на поверхні зразка (рис. 3.22 *a–в*) та рідше на міжзеренних границях, а також у тілі зерен (рис. 3.22, *г*) і представляє собою видовжену голкоподібну форму. Крім того, на рис. 3.22, *б* видно, що σ -фаза виділяється у зоні вільної поверхні тріщини всередині зразка. Товщина приповерхневого шару σ -фази складає, як зазначалося вище, приблизно 20–22 мкм.

Аналіз хімічного складу зразка після відпалу (рис.3,21, *б* і 3.22, *в*, табл. 3.12), проведений растровою електронною мікроскопією, свідчить про наступне: точки 2, 6, 7, 8 збагачені Fe та Cr та збіднені Al, вказують на те, що в цих точках присутня σ -фаза, а також у цих точках зафіксовано найменше значення параметра різниці атомних розмірів δ . У точках 5 та 9 фіксується приблизно рівномірний розподіл елементів. Як і у зразку після зняття з приповерхневого шару σ -фази, V не показує очевидної різниці по хімічному складу в точках 5–9. Отже, можна зробити висновок, що при високих температурах відбувається перерозподіл хімічних елементів у сплаві, який призводить до формування σ -фази в приповерхневому шарі зразка, границях зерен та вільних поверхнях [126–128]. Про формування σ -фази у приповерхневому шарі повідомлялося у роботі [129], в якій досліджували сплав складу 70 ат. % Cr – 30 ат. % Ni у вихідному стані та зістареному при 923 К з подальшим загартовуванням у воді. Автори цієї роботи зазначають, що межа розділу між фазою Cr_2O_3 і феритною фазою сприяють перетворенню фериту в σ -фазу.

Оскільки нами виявлено відмінність між значеннями КТР в однофазному сплаві з B2 структурою (експериментально встановленого за допомогою ВТД та теоретично розраховане за правилом суміші), запропоновано дослідити методом ВТД принципово інший склад сплаву з ОЦК структурою, результати якого представлено в п. 3.2.

3.2 Високотемпературне *in situ* рентгенівське дослідження сплаву CrVMoTaNb з ОЦК структурою

Для дослідження зміни впливу КТР сплаву з ОЦК структурою було вирішено взяти принципово інший сплав, який складався з тугоплавких компонентів. Обрано наступні тугоплавкі перехідні елементи Nb ($T_{пл} = 2742$ К), Cr ($T_{пл} = 2180$ К) Мо ($T_{пл} = 2869$ К), V ($T_{пл} = 2183$ К) і Та ($T_{пл} = 3293$ К), які мають різну температуру плавлення, ОЦК-структуру та малий коефіцієнт термічного розширення (крім ванадію) і не мають поліморфних перетворень. Самі по собі ці метали хімічно стійкі до впливу повітря та багатьох агресивних середовищ при низьких температурах і невеликому нагріві, але стають активними при підвищених температурах. Виплавлений із вищезазначених елементів сплав має $VEC = 5,4$ ел./ат., що є умовою формування фази з ОЦК кристалічною структурою. Емпіричний параметр різниці атомних розмірів для даного сплаву складає $\delta = 5,04$ %, що також підтверджує формування твердого розчину [12]. Даний сплав досліджували при тих же умовах, що і CrFeCoNiVAl.

Кристалічна структура тугоплавкого ВЕСу CrVMoTaNb у вихідному стані після кристалізації на поду дугової печі при 293 К у високотемпературній рентгенівській камері – однофазна на основі твердого розчину з ОЦК ґраткою та періодом $a = 0,3170$ нм (рис. 3.23) [130].

Розрахований за правилом суміші період кристалічної ґратки склав $a = 0,3133$ нм – він дещо нижчий, ніж визначений нами експериментально. Така різниця у розрахунковому та теоретично визначеному періоді ґратки ймовірно за все пов'язана з різницею атомних радіусів у сплаві (серед вихідних елементів Cr має найменший атомний радіус – 0,125 нм), а також із умовами визначення періоду ґратки (має вплив проходження рентгенівських променів через високотемпературну камеру). У досліджуваному зразку коефіцієнт текстури становив $\tau = 0,52$ у напрямку [200] фази з ОЦК ґраткою (рис. 3.23). При 873 К період ґратки фази з ОЦК

структурою збільшився до $a = 0,3207$ нм, що на дифрактограмі проявляється у вигляді уширення дифракційних максимумів; значення коефіцієнта текстури для даної температури – $\tau = 0,57$ в напрямку [200]. При 1073 К період кристалічної ґратки фази з ОЦК структурою зростає до значення $a = 0,3219$ нм, а коефіцієнт текстури залишився незмінним.

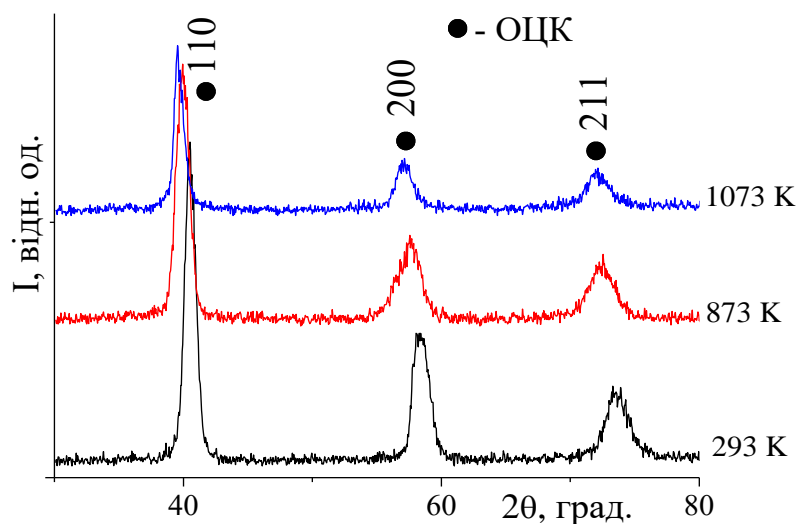


Рисунок 3.23 – Дифракційні спектри сплаву CrVMoTaNb в умовах високотемпературної *in situ* дифракції

На рис. 3.24 представлено залежність періодів ґратки фази з ОЦК структурою від температури для тугоплавкого сплаву CrVMoTaNb, яка апроксимується у лінійному наближенні наступним рівнянням:

$$a = 0,3152 + 6,304 \cdot 10^{-6} T. \quad (3.2)$$

При нагріванні зразка в умовах ВТД вихідна фаза з ОЦК структурою зазнає термічного розширення без зміни її складу в інтервалі температур від кімнатної до 1073 К (рівняння 3.2).

За даними експериментально отриманих значень періодів ґратки фази з ОЦК структурою розраховано значення КТР в інтервалі температур 293–1073 К, яке складає $18,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Також розраховано КТР за правилом сумішей – $\alpha_{\text{теор.}} = 6,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. З отриманих даних для сплаву CrVMoTaNb видно, що як і у сплаві CrFeCoNiVAl із впорядкованою B2 структурою,

значення КТР, які були розраховані з експериментально отриманих даних та розраховане за правилом суміші відрізняються суттєво (втричі), тому доцільним було провести дослідження методом ВТД сплаву з ГЦК структурою.

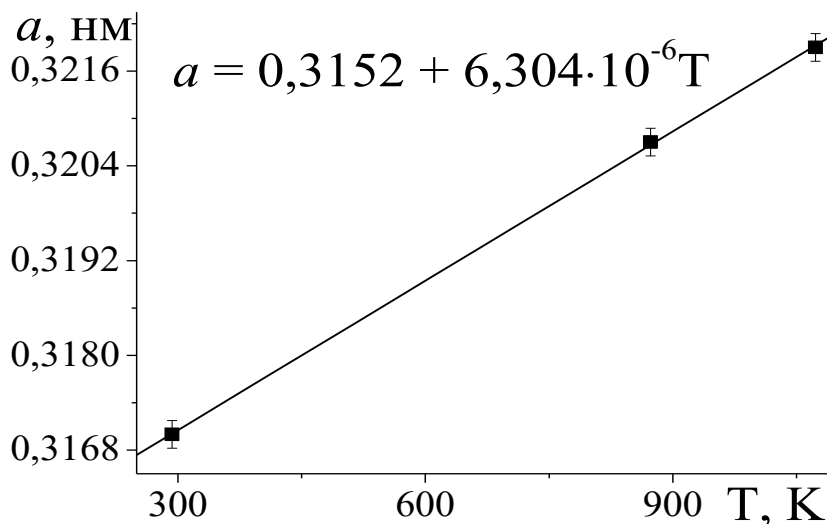


Рисунок 3.24 – Залежність періодів ґратки фази з ОЦК структурою від температури сплаву CrVMoTaNb

3.3 Високотемпературне *in situ* рентгенівське дослідження сплаву CrFeCoNiMn з ГЦК структурою

Для дослідження методом ВТД сплаву з ГЦК структурою обрано сплав CrFeCoNiMn з VEC = 8.0 ел./ат. Емпіричний параметр різниці атомних розмірів для даного сплаву складає $\delta = 1,7\%$, що з [7, 12], є передумовою формування твердорозчинної фази. Крім того, дані про формування у сплаві твердого розчину на основі фази з ГЦК структурою також підтверджено результатами, отриманими в роботах [131–134].

У табл. 3.13 наведено хімічний склад сплаву CrFeCoNiMn після виготовлення в аргонно-дуговій печі (методом ЕДРФА, а також за допомогою РЕМу, оснащеного системою енергодисперсійного аналізу).

Таблиця 3.13 – Хімічний склад сплаву CrFeCoNiMn у вихідному стані

Хімічний склад сплаву	Вихідні елементи				
	Fe	Co	Ni	Mn	Cr
ат. %	22	17	21	20	17
мас. %	22	21	22	19	16

Фазовий склад литого ВЕСу CrFeCoNiMn – однофазний твердий розчин із ГЦК структурою та періодом кристалічної ґратки $a = 0,3609$ нм (рис. 3.25, табл. 3.14) [135, 136]. Розрахований за правилом суміші період ґратки для даного сплаву складає $a = 0,3481$ нм (найбільш близьким періодом ґратки з компонентів, які входять до сплаву є Fe з $a = 0,3607$ нм [49]). Близькі значення експериментально встановленого та теоретично розрахованого періоду ґратки для дослідженого сплаву може свідчити про те, що для даного сплаву правило суміші є дійсним та, крім того, можна зробити припущення, що сплав кристалізується у кристалічну ґратку подібну до ГЦК-структури Fe.

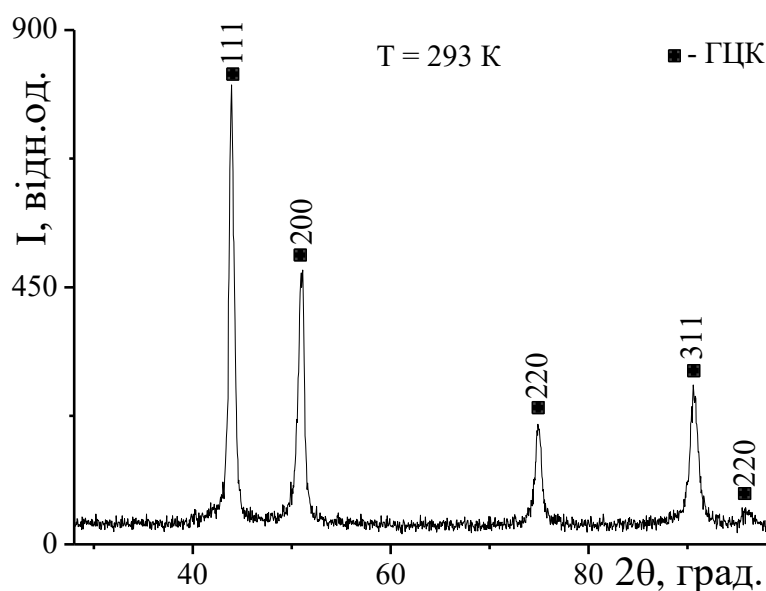


Рисунок 3.25 – Дифракційні спектри литого ВЕСу CrFeCoNiMn у ВТ камері у вихідному стані при 293 К

Таблиця 3.14 – Температура зйомки, тип структури, період ґратки, кількість фази і коефіцієнт текстури сплаву CrFeCoNiMn

Температура зйомки, К	Тип структури	Кількість фази, мас.%	Період ґратки, нм	τ^*
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	-

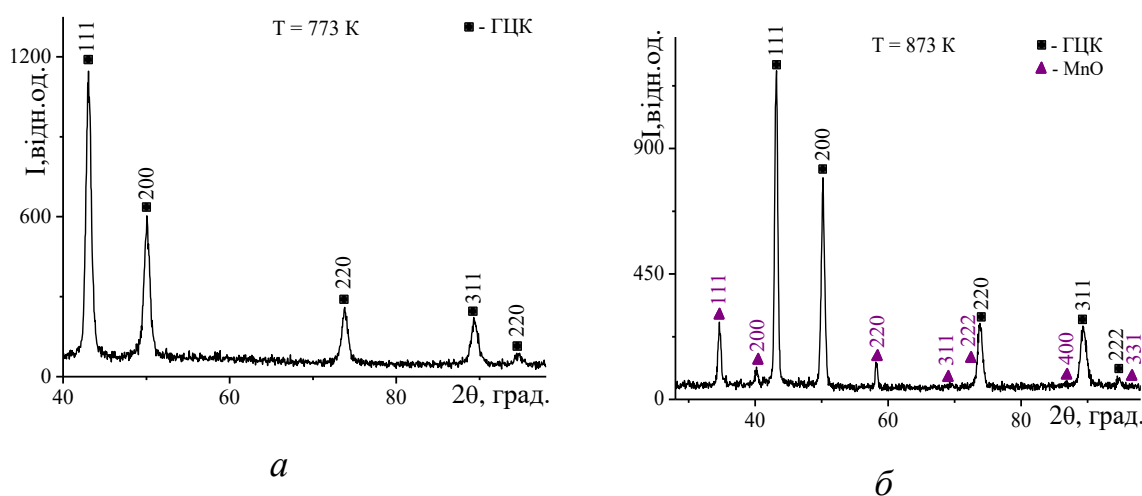
Необхідно зазначити, що дифракційний спектр фази з ГЦК ґраткою при 293 К має аномальне співвідношення інтенсивності дифракційного піку (у порівнянні з теоретичним), що пояснюється текстурованістю цієї фази в напрямку [200] (з коефіцієнтом текстури $\tau = 0,72$).

Для литого ВЕСу вищезазначеного складу мікротвердість становить $2,0 \pm 0,2$ ГПа, модуль пружності – $122 \pm 9,7$ ГПа, а співвідношення H_{IT}/E_r складає 0,016, $\epsilon_{es} = 0,5\%$, $\sigma_{es} = 0,614$. Як видно з представлених даних – для даного сплаву характерні невисокі значення твердості, що пов'язано із незначною різницею атомних радіусів елементів, що входять у даний склад сплаву. Низькі значення модуля пружності можна пояснити більшим значенням періоду ґратки, у порівнянні з розрахованим за правилом суміші [137]. Теоретично розрахований модуль пружності для даного сплаву – 211 ГПа – він вище за отриманий експериментально, оскільки не враховується зниження модуля пружності в результаті взаємодії різних сортів атомів елементів, які відрізняються модулями пружності [117].

Нагрів литого зразка CrFeCoNiMn від 293 до 773 К призводить до збільшення періоду ґратки фази з ГЦК структурою, рентгенографічно не фіксується формування інших фаз; це вказує на те, що даний зразок до вищезазначеної температури є стабільним. Ефективна глибина проникнення рентгенівських променів у досліджуваний зразок складає 10–15 мкм (в залежності від кута дифракції).

Рентгенівські спектри сплаву CrFeCoNiMn в інтервалі температур 773–873 К в умовах високотемпературної *in situ* дифракції наведено на рис.

3.26, а–б. Фазовий склад даного сплаву в залежності від температури в умовах ВТД наведено в табл. 3.14.



а) 773 К, б) 873 К

Рисунок 3.26 – Дифракційні спектри сплаву CrFeCoNiMn в умовах високотемпературної *in situ* дифракції

Температурна залежність періоду кристалічної ґратки твердого розчину на основі фази з ГЦК структурою сплаву CrFeCoNiMn в інтервалі температур 293–873 К, проінтерпольована лінійною залежністю (рис. 3.27), яка змінюється у відповідності з рівнянням:

$$a = 0,3594 + 5,118 \cdot 10^{-6} T. \quad (3.3)$$

За даними експериментально отриманих значень періодів ґратки з ГЦК структурою досліджуваного сплаву в інтервалі температур 293–873 К КТР складає $14,2 \pm 0,2 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$. Склад твердого розчину на основі ГЦК структури залишається сталим у температурному інтервалі 293–773 К. Розраховане за правилом суміші значення КТР $\alpha_{теор.} = 12,8 \pm 0,2 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$. Значення теоретично розрахованого та визначеного з експериментальних даних КТР відрізняються незначно.

Крім того, рівняння (3.3) описує наступний процес. При нагріванні литого зразка в умовах ВТД вихідна фаза з ГЦК кристалічною структурою зазнає термічного розширення без зміни її складу в інтервалі температур від

кімнатної до 873 К. Також варто відмітити, що теоретично розраховані та експериментально встановлені значення КТР знаходяться приблизно в межах похибки.

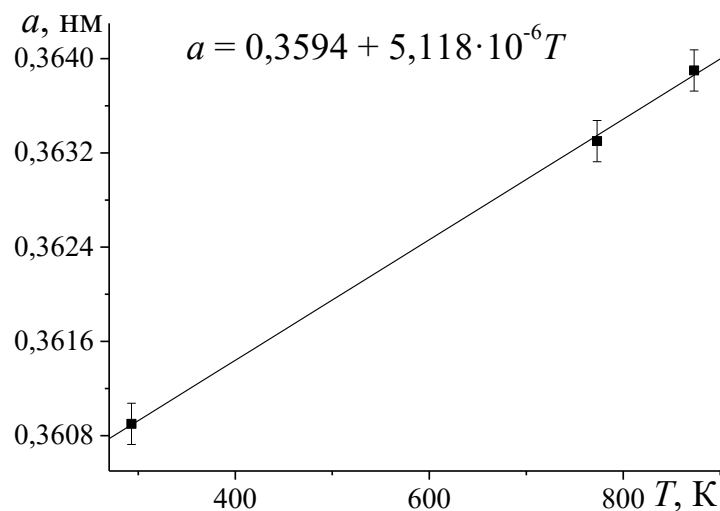


Рисунок 3.27 – Залежність періодів ґратки фази з ГЦК структурою сплаву CrFeCoNiMn від температури

Такі відмінності, що спостерігаються між теоретичними та експериментально розрахованими величинами можна пояснити протиріччям застосування правила суміші у випадку ВЕСів. Таке наближення у дійсності не враховує особливостей попарної взаємодії різних сортів атомів між собою. Тому, на нашу думку, таку відмінність між значеннями КТР для сплавів із ОЦК і ГЦК структурами можна пояснити наступним чином – ГЦК ґратка відноситься до найбільш щільно упакованої структури, коефіцієнт заповнення якої складає 74 %, у той час як ОЦК ґратка відноситься до менш щільноупакованих, з коефіцієнтом заповнення 68 %.

Варто відмітити, у роботі [138] отримано ВЕС FeCoCrNiMn (індукційною плавкою) і досліджено КТР дилатометричним методом від 300 до 1270 К при швидкості нагріву 5 К⁻¹. У вищевказаній роботі встановлено, що температурна залежність подібна до сталей з ГЦК структурою: вона

монотонно збільшується від $15 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ до $23 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в інтервалі між 300 та 1270 К. Відмінності, що спостерігаються між нашим і вищезазначеним КТР можуть бути пояснені різною методикою експерименту.

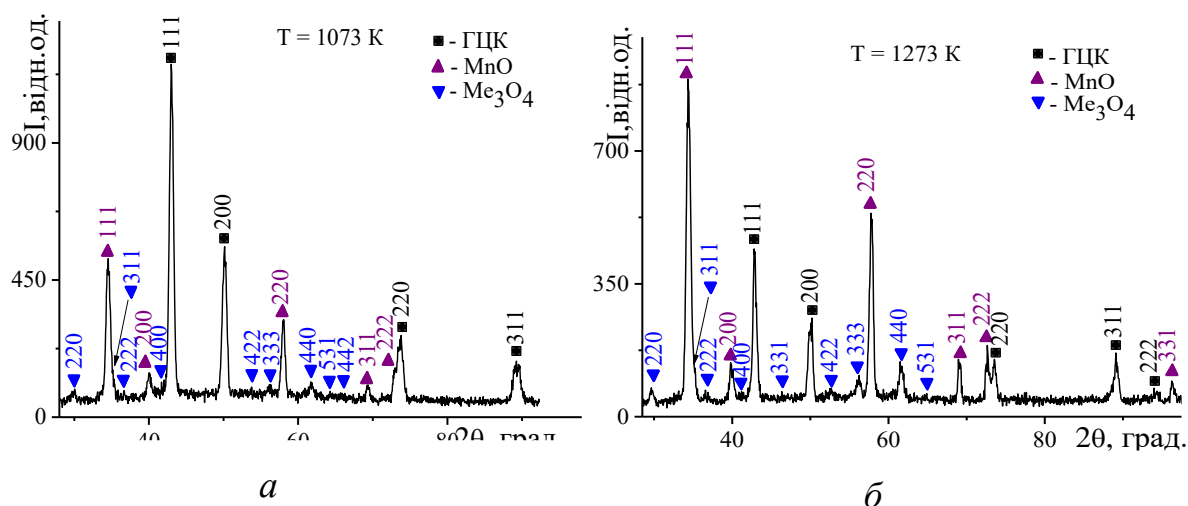
Таким чином, методом високотемпературної рентгенівської дифракції досліджено сплави з різною кристалічною структурою – ГЦК, В2 та ОЦК. Проаналізовано, що коефіцієнти термічного розширення (отримані теоретично та розраховані експериментально) сплаву з ГЦК структурою відрізняються незначно, у той час як помічено суттєву різницю для сплавів із В2 та ОЦК структурами й ця відмінність, на нашу думку, пов'язана з коефіцієнтом заповнення цих структур.

У зв'язку з низькою швидкістю дифузії елементів у ВЕСах можна очікувати кращу стійкість сплавів до окислення [67,139]. Через те, що ці сплави мають багато елементів у своєму складі, процес їх окислення супроводжується утворенням складних сполук. Під впливом високих температур всі елементи беруть участь в окисленні, утворюючи іноді складні високоентропійні оксиди [140], тому було вирішено дослідити фазову стабільність ВЕСу CrFeCoNiMn. Аналіз літературних даних щодо вищезазначеного сплаву [70, 121, 131, 132, 141], вказує на перспективність використання його в промисловості. Так, даний сплав, з літературних джерел, кристалізувався в однофазний твердий розчин із ГЦК структурою [142], виготовлявся різними способами та досліджувався у роботах [69, 70, 138, 141–145]. При дослідженнях у цьому сплаві виявлено збільшення міцності та пластичності зі зниженням температури [70, 141] у поєднанні з відносно слабкою залежністю від швидкості деформації [141]; має чудову в'язкість при руйнуванні при кімнатній температурі, яка залишається високою до криогенних температур [146]. Проте, досліджень зміни фазового складу ВЕСу CrFeCoNiMn в умовах ВТД у літературі нами не було виявлено. На нашу думку, надзвичайно важливим є те, як буде себе вести сплав при високих температурах на повітрі, який у своєму складі має п'ять вищезазначених елементів, які окислюються на повітрі при різних

температурах (наприклад, Fe – 473 К, Cr ~ 700 К, а Ni – вище 1073 К). При цьому, використовуючи Mn як один з основних елементів, при конструюванні високоентропійних сплавів необхідно враховувати його спорідненість до кисню (у порядку спадання ступеня спорідненості до кисню елементи досліджуваного сплаву розташовуються у наступний ряд: Mn, Cr, Fe, Ni, Co. Чим вище спорідненість металу до кисню, тим більше зниження ізобарного потенціалу, що утворює його оксид, тим більш негативне значення має величина ΔH) [147].

У сплаві до 773 К зміни фазового складу не виявлено (рис. 3.25–3.26, *a*, табл. 3.14). Подальший нагрів зразка при 873 К в умовах ВТД дав змогу зафіксувати формування на поверхні оксиду MnO (рис. 3.26, *б*, табл. 3.14) із характерним періодом кубічної ґратки, при цьому період фази з ГЦК кристалічною ґраткою збільшився незначно, що співпадає з розрахунковою величиною, враховуючи коефіцієнт термічного розширення (коефіцієнт текстури $\tau = 0,71$ у напрямку [200]). Імовірніше за все, утворення оксиду MnO можна пояснити більшою хімічною спорідненістю Mn по відношенню до кисню у порівнянні з іншими елементами сплаву.

Не дивлячись на підвищення температури до 1073 К (рис. 3.28, *a*), період ґратки фази з ГЦК структурою у межах похибки знаходиться на рівні, як і при 873 К (табл. 3.15). Очевидно, це можна пояснити збідненням поверхні твердого розчину атомами Mn з найбільшим атомним радіусом серед інших металічних елементів при формуванні на поверхні оксиду. Також при 1073 К, крім оксиду MnO у кількості 17 мас. % і коефіцієнтом текстури $\tau = 0,46$ у напрямку [111] (зміна періоду ґратки оксиду знаходиться у межах похибки), був зафіксований складний кубічний оксид Me_3O_4 (13 мас. %) із періодом ґратки $a = 0,8493$ нм.



а) 1073 К; б) 1273 К

Рисунок 3.28 – Дифракційні спектри сплаву CrFeCoNiMn в умовах високотемпературної *in situ* дифракції при 1073 та 1273 К

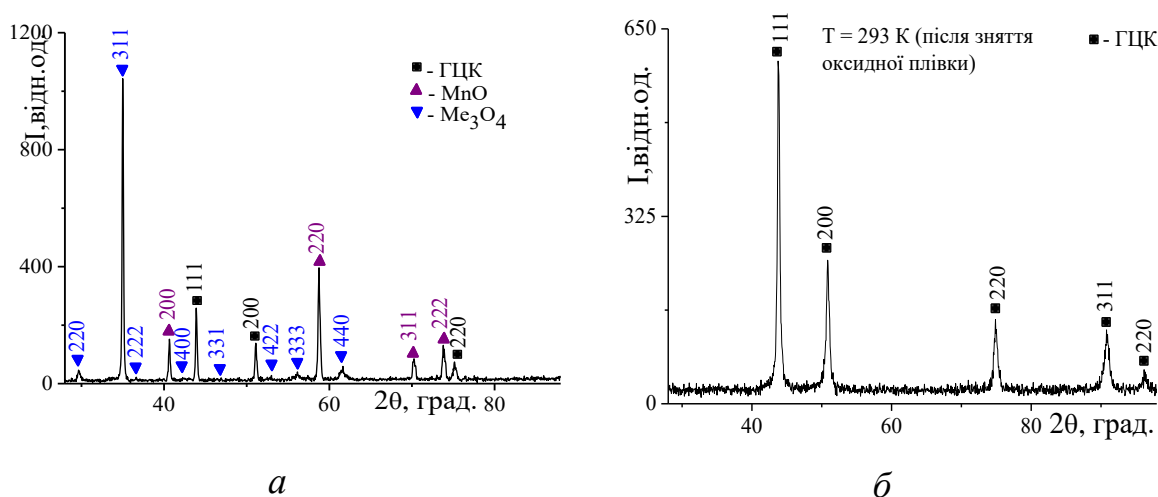
Таблиця 3.15 – Температура зйомки, тип структури, період ґратки та кількість фази сплаву CrFeCoNiMn

Температура зйомки, К	Тип структури	Кількість фази, мас.%	Період ґратки, нм
1073	ГЦК	70	0,3631
	MnO	17	0,4488
	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, ~40мкм	ГЦК	100	0,3596

При подальшій витримці у ВТ камері при 1273 К (рис. 3.28, б) не фіксується зміна фазового складу, проте спостерігається незначне збільшення періоду ґратки фази з ГЦК структурою, а його відносна кількість значно зменшилась (32 мас. %), що пов'язано зі збільшенням товщини шару оксиду MnO і, у зв'язку з цим, зменшенням інтенсивності дифракційних ліній фази на основі ГЦК твердого розчину.

Збільшення періоду ґратки складного оксиду Me_3O_4 пов'язано з термічним розширенням, а також із формуванням оксиду на основі Mn, атомний радіус якого найбільший серед інших елементів досліджуваного сплаву. Щодо оксиду MnO, то період його ґратки та кількість збільшується, у порівнянні з даними при 1073 К. Збільшення кількості оксидів та їх періодів ґраток пов'язано з подальшим протіканням процесів окислення.

Охолоджений від 1273 К до кімнатної температури (рис. 3.29, а) в високотемпературній камері сплав CrFeCoNiMn, у порівнянні з результатами отриманими при 1273 К, показав зменшення періодів ґраток усіх трьох фазових складових (табл. 3.15). Крім цього, спостерігається перерозподіл кількості фаз, обумовлений подальшим протіканням процесу окислення після охолодження зразка у камері до кімнатної температури.



а) – при кімнатній температурі, після охолодження; б) – після зняття оксидного шару

Рисунок 3.29 – Дифракційні спектри сплаву CrFeCoNiMn

Контроль концентрації хімічних елементів досліджуваного сплаву після охолодження до кімнатної температури проводили методом неруйнівного енергодисперсійного рентгенфлуоресцентного елементного аналізу, а також за допомогою РЕМу, оснащеного системою енергодисперсійного аналізу. Отриманні дані (табл. 3.16) підтверджують

наявність високого вмісту кисню у поверхневому шарі за рахунок формування оксидних фаз.

Таблиця 3.16 – Хімічний склад сплаву CrFeCoNiMn дослідженого *in situ* на повітрі та після зняття оксидного шару з поверхні зразка

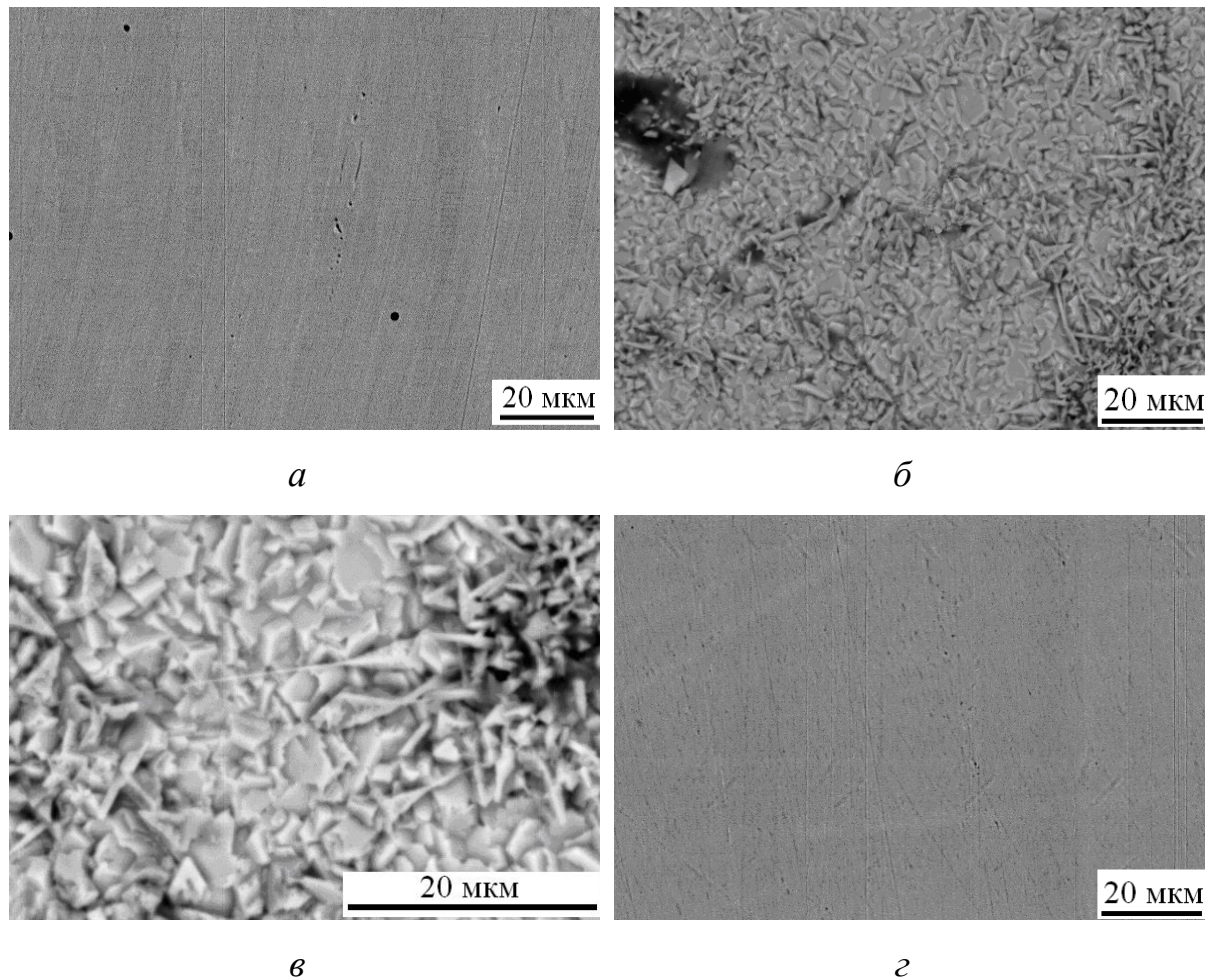
Хімічний склад сплаву	Вихідні елементи					
	Fe	Co	Ni	Mn	Cr	O
Після окислення						
ат. %	8	9	7	11	8	58
мас. %	14	14	13	18	14	28
Після зняття оксидного шару, ~40мкм						
ат. %	20	21	20	20	19	-
мас. %	22	21	22	19	16	-

Після повного видалення оксидної плівки (~40мкм) з поверхні зразка рентгеноструктурний аналіз показав, що сплав – однофазний на основі твердого розчину з ГЦК кристалічною структурою (рис. 3.29, б) і періодом ґратки меншим, ніж у вихідному стані, що пов'язано з протіканням процесів перерозподілу атомів у кристалічній ґратці, а також зниженням внутрішніх напружень. Хімічний склад сплаву після зняття оксидної плівки суттєво не змінився, що вказує на стабільність структури (табл. 3.16).

Мікротвердість ВЕСу CrFeCoNiMn після окислення становить $2,1 \pm 0,2$ ГПа, модуль пружності – 130 ± 10 ГПа, а співвідношення H_{IT}/E_r складає 0,016, $\varepsilon_{es} = 0,49$ %, $\sigma_{es} = 0,637$. Порівнюючи дані литого сплаву та після зняття оксидної плівки, встановлено, що значення показників механічних властивостей практично не змінилися, в той час як значення межі плинності дещо зросло, що може бути пов'язано зі зменшенням періоду ґратки ГЦК структури.

На рис. 3.30 зображено мікроструктури сплаву CrFeCoNiMn у вихідному стані, після охолодження зразка від 1273 К до кімнатної температури та після зняття оксидного шару. На рис. 3.30, а видно, що мікроструктура сплаву – однорідний твердий розчин, причому у структурі

сплаву не спостерігається ніяких включень чи окремих виділень. Мікроструктура сплаву підтверджує дані рентгеноструктурного аналізу, які також показали, що сплав – однофазний твердий розчин.



a) у вихідному литому стані; *б*), *в*) після *in situ* дифрактометрії – охолодження зразка від 1273 К до кімнатної температури (різні збільшення); *з*) після зняття оксидного шару

Рисунок 3.30 – Мікроструктура сплаву CrFeCoNiMn

На рис. 3.30, *б* видно, що мікроструктура сплаву при кімнатній температурі (після охолодження від 1273 К) є більш складною, що і підтверджує рентгеноструктурний аналіз, вказуючи на наявність на поверхні оксидів. При більшому збільшенні (рис. 3.30, *в*) видно, що поверхня сплаву має складну структуру у вигляді включень різної форми та

стехіометрії. Варто відмітити, що після того, як сплав був вийнятий з камери, на поверхні зразка спостерігався продукт окислення зеленого кольору. Наявність на поверхні великої кількості кисню підтверджується ЕДРФА (табл. 3.16).

Після зняття з поверхні оксидного шару не спостерігається зміна мікроструктури у порівнянні з вихідним станом (рис. 3.30, *з*), що підтверджується даними отриманими методом рентгенівської дифракції [135].

Варто відмітити, що в роботі [148] досліджено фазову стабільність даного сплаву після довготривалих відпалів. Так, після гомогенізаційного відпалу протягом 48 год при 1473 К встановлено, що сплав – однофазний твердий розчин і залишається таким через 500 днів при 1173 К, проте при 973 К авторами було виявлено включення, збагачені Cr (виключно на межах зерен та включень) зі структурою подібною до σ -фази типу CrFe. Таким чином, дослідження впливу температури на фазовий склад є дійсно дуже актуальним завданням, але оскільки мета нашої роботи полягала у дослідженні зміни фазового складу не при тривалих витримках, то в подальшому є доцільність проведення таких досліджень.

Отже, вперше методом високотемпературної рентгенівської дифракції в інтервалі температур 293–1273 К на повітрі досліджено ВЕС CrFeCoNiMn, який у вихідному стані – фаза на основі твердого розчину з ГЦК структурою й встановлено, що фазовий склад даного сплаву залишається стабільним до 773 К, що вказує на його термічну стабільність до вищезазначеної температури. А також виявлено формування оксидів MnO (при 873 К та вище) та Me_3O_4 (при 1073 К та вище).

Оскільки малотривала витримка на повітрі показала таку зміну фазового складу сплаву CrFeCoNiMn постала задача перевірити як буде поводити себе ВЕС при довготривалому окисненні. Тому для даного дослідження запропоновано сплав CrCoNiAlCuFe₃. Дослідження стійкості сплаву до окиснення проводилося у вакуумній печі опору при температурі

1173 К в атмосфері спокійного повітря з періодичним (через 5, 10, 25 та 50 год) зважуванням. Стійкість до окиснення оцінювали за питомою зміною маси q (мг/см²·год) [149].

Так, сплав CrCoNiAlCuFe₃ має VEC=7,88 ел./ат., що є передумовою формування двох фаз у вихідному стані, що і підтверджено рентгеноструктурним аналізом – сплав кристалізується у фази на основі впорядкованої по типу B2 (68 мас. %) і ГЦК (32 мас. %) структур, з періодами ґратки 0,2881 та 0,3616 нм, відповідно (рис. 3.31). Фізико-механічні властивості сплаву, визначені методом автоматичного індентування, наступні: $H_{IT} = 5,4$ ГПа, $E_r = 120$ ГПа, $H_{IT}/E_r = 0,045$, $\varepsilon_{es} = 1,46$ %, $\sigma_{es} = 1,76$ ГПа

Встановлено, що сплав у вихідному стані має зеренну структуру, причому спостерігаються досить рівномірні включення другої фази, а вздовж границь зерен спостерігаються її масивні виділення (рис. 3.32, а–в). крім того, незважаючи на великий розмір зерна, сплав має високі показники твердості та співвідношення H_{IT}/E_r , які характерні для металів, що входять до складу VEC тільки у наноструктурованому стані, причинами цього є кластерна будова VECів [1,2] і суттєве спотворення їх ґратки [3].

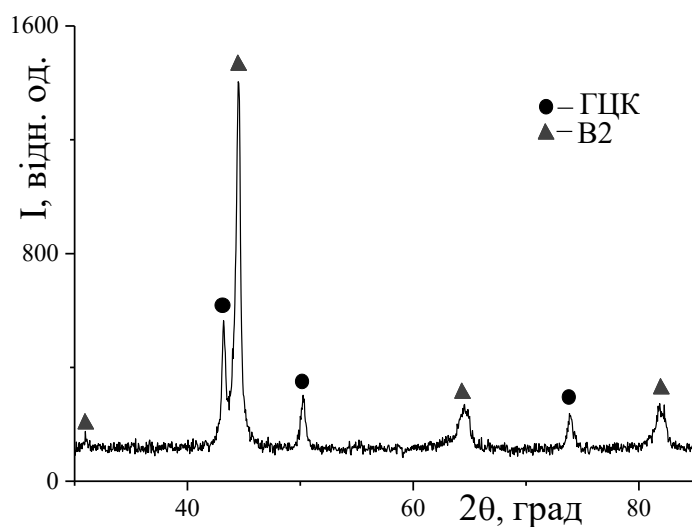
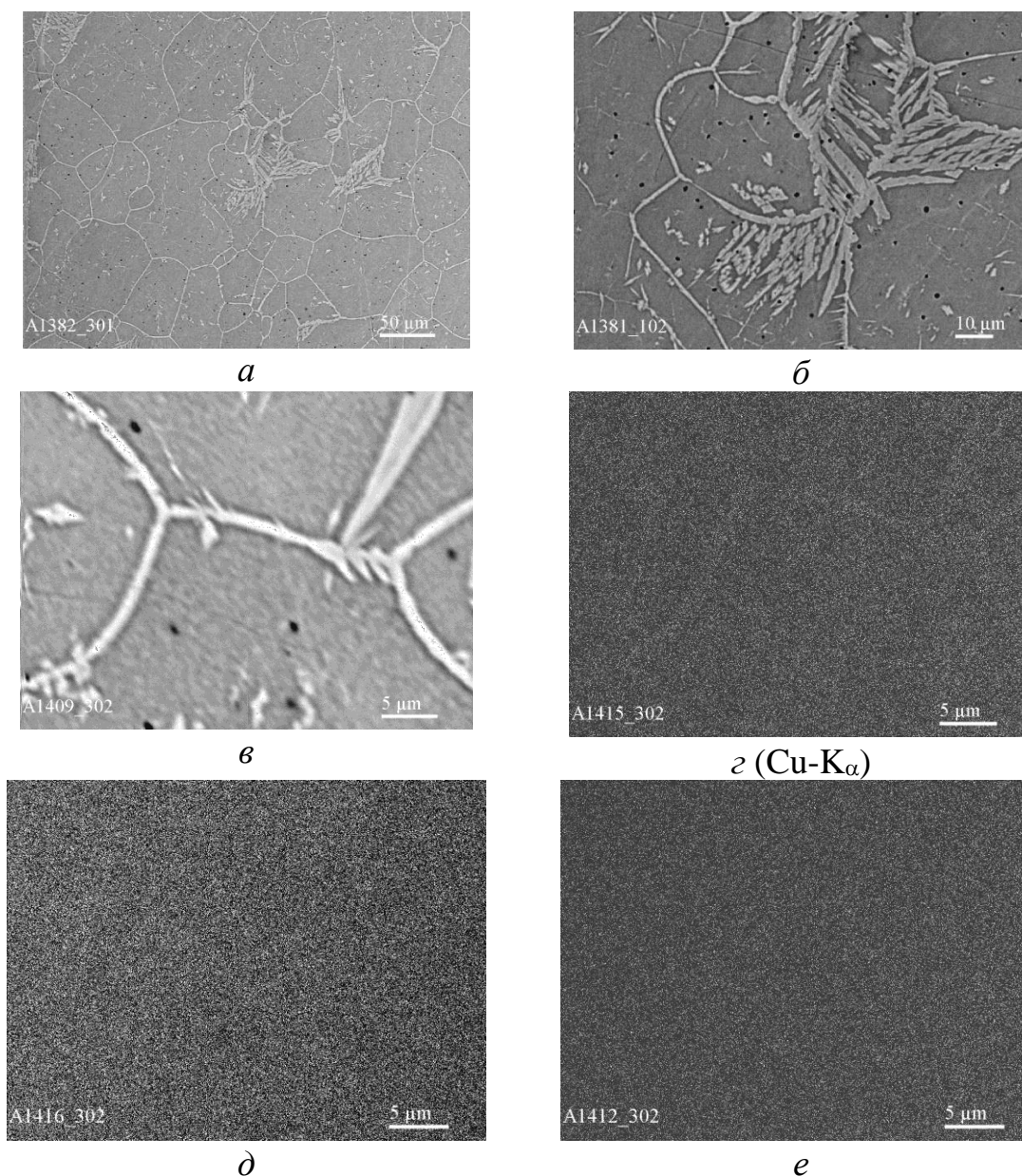


Рисунок 3.31 – Дифракційний спектр сплаву CrCoNiAlCuFe₃ у вихідному стані



a–*в* – РЕМ зображення, *г* – характеристичне $\text{Cu-K}\alpha$ випромінювання, *д* – характеристичне $\text{Cr-K}\alpha$ випромінювання; *е* – характеристичне $\text{Co-K}\alpha$ випромінювання

Рисунок 3.32 – Мікроструктура та розподіл елементів у характеристичних променях сплаву CrCoNiAlCuFe_3 у вихідному стані (РЕМ)

Проведений методом РЕМ аналіз розподілу елементів у характеристичних променях свідчить про те, що вищезгаданою другою фазою є збагачена міддю ГЦК структура (рис. 3.32, *г*), а фаза з B2 структурою в основному збагачена більш тугоплавкими елементами (рис.

3.32, δ – e). Варто відзначити, що оскільки сплав CrCoNiAlCuFe_3 містить у своєму складі елементи, які мають різний механізм окиснення, однозначно спрогнозувати поведінку такого складного ВЕСу досить важко. Водночас, нами з метою прогнозування можливого формування складних оксидних сполук під час високотемпературної витримки проведено аналіз потрійних систем $\text{Me}_I\text{–Me}_{II}\text{–O}$ (де $\text{Me}_I\text{–Fe}$, $\text{Me}_{II}\text{–Al}$, Cr, Co, Ni, Cu) на предмет існування в них потрійних сполук [150]. Встановлено, що в системах із залізом можуть утворюватися шпінелі типу FeAl_2O_4 , FeCr_2O_4 , NiFe_2O_4 .

Визначено, що на поверхнях зразків сплаву CrCoNiAlCuFe_3 під час високотемпературного окиснення при 1173 К формується дуже тонка сіро-коричнева окалина без видимих сколів. Крім того, методом рентгенівської дифрактометрії (рис. 3.33, табл. 3.17) встановлено, що на поверхні сплаву формується двофазна окисна плівка, що містить оксиди Al_2O_3 і CuO (рис. 3.34) – оскільки відомо, що в бінарних сплавах систем Fe–Al та Cu–Al відбувається селективне окиснення Al з утворенням на поверхнях (навіть із низьким вмістом алюмінію) плівки з Al_2O_3 [151]. І хоча у своєму складі аналізований нами сплав CrCoNiAlCuFe_3 має підвищену кількість заліза, а також містить нікель, хром та кобальт, проте на поверхні його зразка оксиди та шпінелі на основі інших елементів не фіксуються.

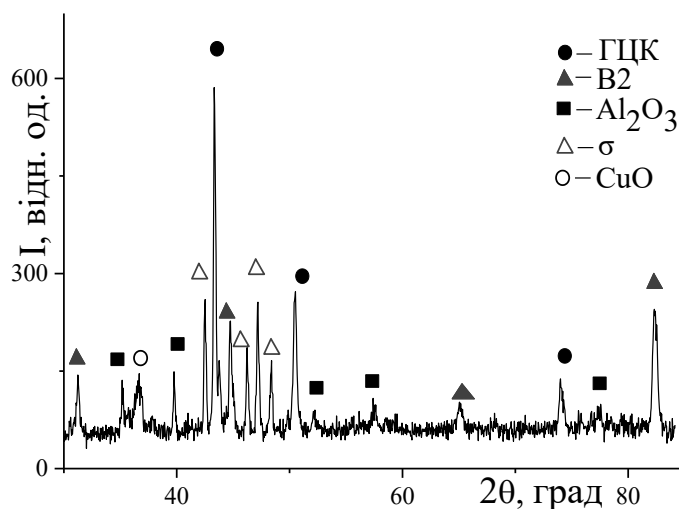


Рисунок 3.33 – Дифракційний спектр сплаву $\text{CrFe}_3\text{CoNiCuAl}$ після окиснення при 1173 К протягом 25 год

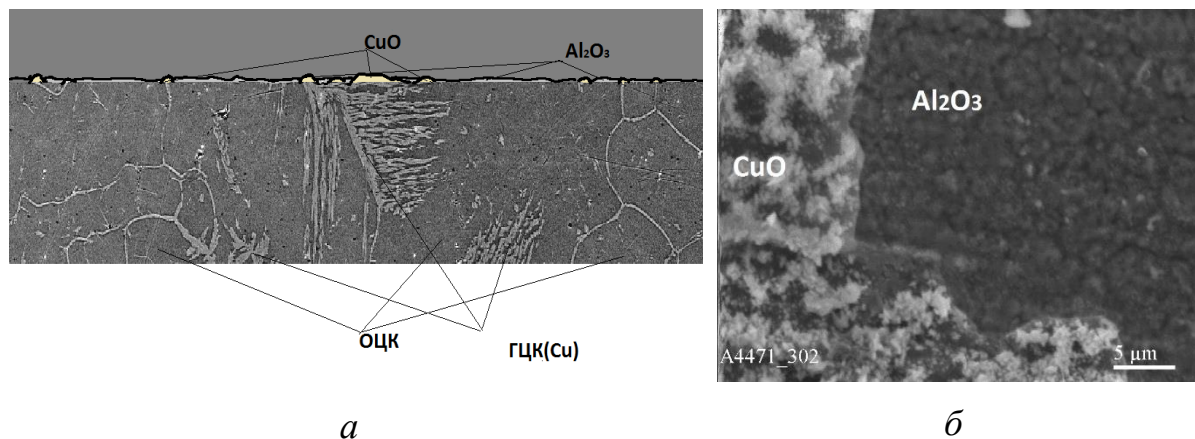
Таблиця 3.17 – Фазовий склад окалини сплаву CrCoNiAlCuFe₃ та періоди гратки фаз окалини після окиснення сплавів при 1173 К протягом 10, 25 та 50 годин

Тривалість окиснення, год	Тип структури	Кількість фази, мас. %	Період гратки, нм
10	ГЦК	34	0,3622
	B2	6	0,2871
	σ	36	0,8791 0,4545
	Al ₂ O ₃	23	0,4776 1,3004
	CuO	1	0,4276
25	ГЦК	32	0,3624
	B2	11	0,2871
	σ	34	0,8791 0,4541
	Al ₂ O ₃	21	0,4772 1,3055
	CuO	2	0,4267
50	ГЦК	32	0,3623
	B2	10	0,2871
	σ	33	0,8790 0,4543
	Al ₂ O ₃	23	0,4768 1,0448
	CuO	2	0,4271

Згідно з даними щодо зміни питомої маси зразків після окиснення при температурі 1173 К протягом 50 год та з вигляду кінетичної кривої (рис. 3.35) можна зробити висновок, що процес окиснення вищезгаданого сплаву в різний період часу відбувається з різною швидкістю.

На початковій стадії (до 10 год) спостерігається прискорене окиснення, а надалі відбувається незначне гальмування за рахунок формування захисного шару з Al₂O₃. Але оскільки оксид міді CuO не утворює на поверхні сплаву суцільну плівку, а росте ізольованими острівками, тому сформована окалина є тонкою та дефектною за рахунок формування в ній оксидів із різними коефіцієнтами термічного розширення

– що сприяє підвищенню внутрішніх напруг у плівці, яке, у свою чергу, викликає розтріскування окалини (тож далі процес окиснення відбувається з незначною втратою маси).



a – схема формування окалини; *б* –морфологія окалини (РЕМ)

Рисунок 3.34 – Сплав CrCoNiAlCuFe₃ після окиснення при 1173 К упродовж 25 годин

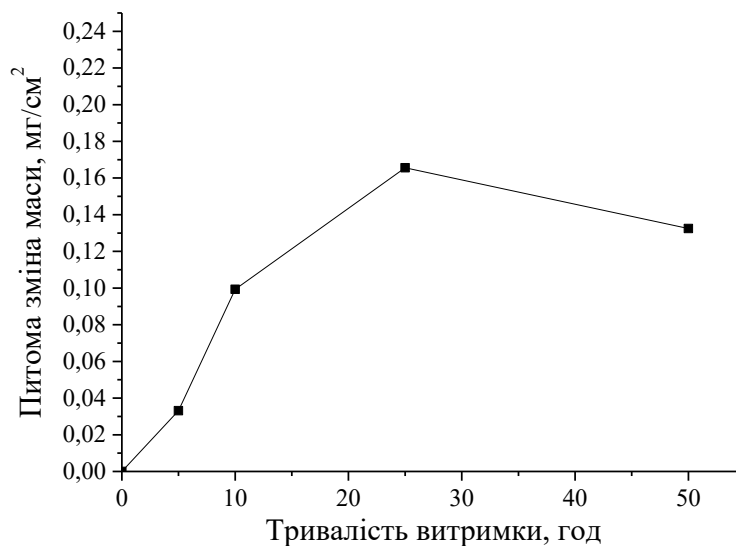


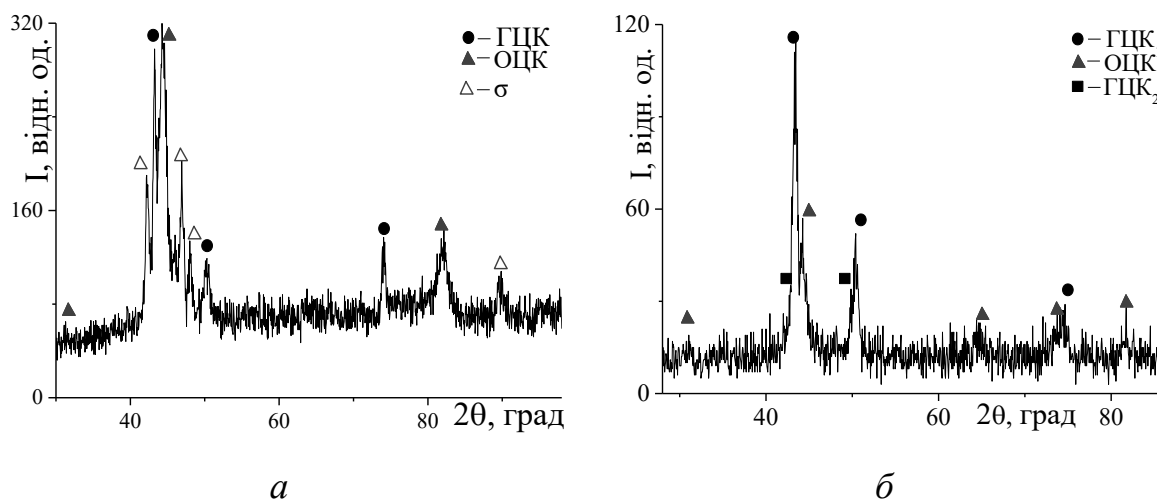
Рисунок 3.35 – Кінетична крива окиснення сплаву CrCoNiAlCuFe₃ при 1173 К протягом 50 годин

Схему формування вищезгаданої окалини відображено на рис. 3.34, *a*. Дослідження морфології цієї окалини методом растрової мікроскопії виявило її двошарову будову, причому поверхневий шар мав більш

крупнозернисту структуру (рис 3.34, б) і слабкий зв'язок із нижнім дрібнозернистим шаром – що подекуди й призводило до розтріскування та сколу окалини в цілому.

За даними рентгенструктурного аналізу, кількість оксиду Al_2O_3 в плівці після витримки протягом 10 год становить близько 23 мас. %, а кількість оксиду CuO невелика і складає 1 мас. %. Водночас, подальша витримка зразків при 1173 К протягом 50 год призводить до незначного – до 2 мас. % – збільшення оксиду CuO (табл. 3.17).

У зв'язку із цим слід зазначити, що вищенаведені збільшення тривалості відпалу зразків до 25 та 50 год суттєво не впливають на зміну фазового складу як самої окалини, так і матриці сплаву – фазовий склад залишається незмінним, а змінюється лише кількісне співвідношення фаз (рис. 3.36, табл. 3.17). Оскільки товщина оксидної плівки становить менше 8 мкм і ефективна глибина проникнення рентгенівських променів складає 10–15 мкм, то на дифрактограмах фіксуються відбиття фаз матриці сплаву – ОЦК- та ГЦК-твердих розчинів.



a – після зняття шару в 30 мкм; *б* – після зняття шару 5 мм

Рисунок 3.36 – Дифракційний спектр сплаву після окиснення при 1173 К протягом 50 год $CrCoNiAlCuFe_3$

При цьому вже після 10 год витримки у самому сплаві спостерігається зменшення кількості фази з впорядкованою B2 структурою. Окрім того, спостерігається виділення тетрагональної σ -фази типу CrFe в кількості ~ 36 мас. % (табл. 3.17). Формування саме цієї фази є очікуваним, оскільки аналізований нами сплав містить такі елементи VIII групи Періодичної системи, як Fe, Co та Ni, що в поєднанні з Cr схильні до утворення σ -фази.

Для уточнення механізму формування такої фази в сплаві CrCoNiAlCuFe₃ проведено пошаровий рентгенівський аналіз фазового складу поверхні (10–50 мкм та 5 мм) після окиснення при 1173 К протягом 50 год у середовищі спокійного повітря (табл. 3.18).

Таблиця 3.18 – Товщина знятого шару, тип структури, фазовий склад і періоди ґраток сплаву CrCoNiAlCuFe₃ після окиснення при 1173 К протягом 50 год

Товщина знятого шару	Тип структури	Фазовий склад, мас. %	Період ґратки, нм
-10 мкм	ГЦК	38	0,3625
	B2	34	0,2887
	σ	28	0,8819 0,4563
-20 мкм	ГЦК	37	0,3623
	B2	34	0,2881
	σ	29	0,8829 0,4558
-30 мкм	ГЦК	35	0,3623
	B2	38	0,2886
	σ	27	0,8814 0,4565
-50 мкм	ГЦК	82	0,3623
	B2	13	0,2886
	σ	4	0,8814 0,4565
-5 мм	ГЦК ₁	66	0,3608
	B2	15	0,2891
	ГЦК ₂	19	0,3683

Дифракційна картина від зразка, з поверхні якого було знято шар товщиною до 30 мкм (рис. 3.36, а), свідчить, що формування σ -фази у сплаві CrCoNiAlCuFe_3 відбувається у приповерхневому шарі на більшій глибині, ніж було нами встановлено раніше в системі CrFeCoNiVAl [126] – що зумовлено збільшенням часу термічної витримки з 3 до 50 год.

Після подальшого зняття шару (50 мкм) на дифрактограмі рефлекси σ -фази не реєструються, проте фіксуються відбиття нової фази, яка має ГЦК-кристалічну структуру. Для встановлення фазового складу в об'ємі матричного сплаву нами було відрізано частину зразка товщиною 5 мм. Проведений рентгеноструктурний аналіз показав, що фазовий склад матриці сплаву суттєво змінюється порівняно з литим станом: сплав із двофазного стає трьохфазним і містить 15 мас. % твердого розчину з В2 структурою та два тверді розчини з ГЦК структурами: ГЦК₁ і ГЦК₂ — 66 мас. % та 19 мас. %, відповідно (рис. 3.36, б).

Також проведено дослідження мікроструктури матриці відпаленого сплаву після повного зняття оксидної плівки з торцевої поверхні його зразка. РЕМ-зображення мікроструктури поперечного шліфа матриці сплаву після відпалу при 1173 К протягом 50 год представлено на рис. 3.37.

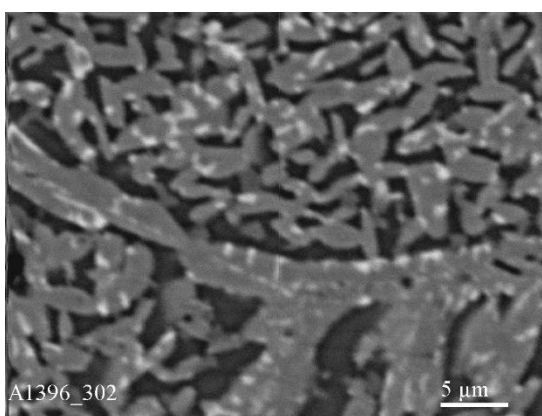


Рисунок 3.37 – РЕМ-структура матриці сплаву CrCoNiAlCuFe_3 , окисненого протягом 50 годин при температурі 1173 К

Локальним рентгеноспектральним аналізом встановлено, що впорядкована фаза з B2 структурою істотно збагачена Fe і Cr, у той час як фаза з ГЦК₁ структурою містить підвищену кількість Co та Ni. Відповідно, фаза з ГЦК₂ структурою є твердим розчином на основі міді.

Також методом автоматичного ідентування досліджено зміну фізико-механічних властивостей матриці сплаву AlCrFe₃CoNiCu після тривалого окиснення при 1173 К (табл. 3.19).

Таблиця 3.19 – Фізико-механічні властивості сплаву CrCoNiAlCuFe₃ після окиснення при 1173 К протягом 50 годин залежно від відстані від поверхні

Відстань від поверхні, мкм	H_{IT} , ГПа	E_r , ГПа	H_{IT}/E_r	ϵ_{es} , %	σ_{es} , ГПа
0	3,5	107	0,032	0,99	1,074
20	4,2	120	0,034	1,08	1,289
40	4,4	125	0,035	1,06	1,330
100	5,0	127	0,038	1,18	1,503

Одержані значення твердості свідчать про те, що оксидна плівка після витримки 50 год є пористою, а це, у свою чергу, призводить до зниження у поверхневому шарі твердості й приведенного модуля пружності до 3,5 та 107 ГПа, відповідно. Натомість, зі збільшенням відстані від поверхні зростають характеристики твердості та приведенного модуля пружності дослідженого сплаву. Водночас, слід відзначити, що витримка сплаву AlCrFe₃CoNiCu при 1173 К впродовж 50 год не призвела до суттєвої зміни фізико-механічних характеристик (табл. 3.19): так, значення твердості у окисненому стані становить 5,0 ГПа (порівняно з вихідними 5,1 ГПа).

3.4 Вплив термічної обробки на фазовий склад ВЕСу $\text{Cr}_{15}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{30}\text{Mo}_{10}\text{Ta}_5\text{Ti}_5$

Відомо, що найбільш широке використання в авіаційних двигунах отримали нікелеві жароміцні сплави, з яких виготовляють робочі та соплові лопатки, диски ротору турбіни, деталі камери згоряння та ін. Найбільш жароміцними є ливарні складнолеговані сплави на нікелевій основі, здатні працювати до температур 1373–1473 К протягом сотень і тисяч годин при високих статичних і динамічних навантаженнях. Одним із факторів, які визначають жароміцність, є високий опір текучості. Жароміцність сплавів оцінюється межами тривалої міцності чи текучості при високих температурах, і пов'язана, у першу чергу, з їх структурою та складом. За структурою жароміцні сплави повинні бути багатофазними з міцними межами зерен та фаз [152]. У нікелевих жароміцних сплавах вищезазначене забезпечується багатокомпонентним легуванням.

У роботі крім еквіатомних сплавів вирішено дослідити зміну фазового складу нееквіатомного сплаву $\text{Cr}_{15}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{30}\text{Mo}_{10}\text{Ta}_5\text{Ti}_5$ з $\text{VEC} = 7,9$ ел./ат. та ентропією змішування сплаву 14,81 Дж/моль·К. Наявність у складі 30 ат. % нікелю дозволяє провести аналогію вихідного сплаву з жароміцними сплавами.

Даний сплав виготовлявся у вигляді двох лігатур: 1 – Мо, Та та Ті, 2 – Ні, Сr, Fe та Со. Кожна лігатура окремо переплавлялася у вакуумно-дуговій печі тричі, а потім разом – 8 разів.

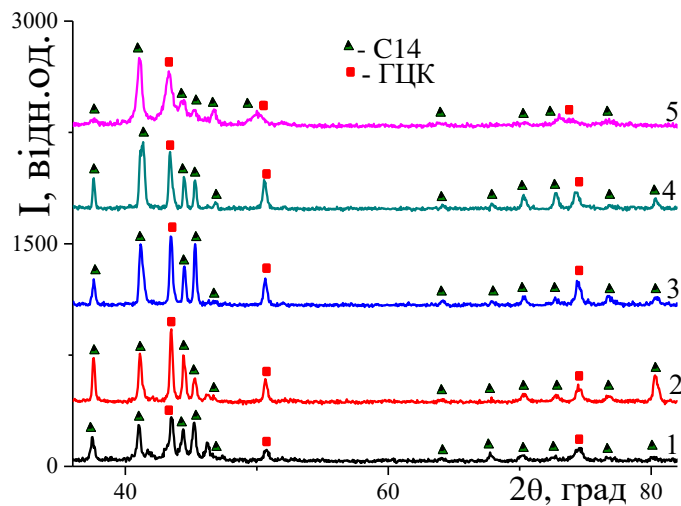
Хімічний склад ВЕСу $\text{Cr}_{15}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{30}\text{Mo}_{10}\text{Ta}_5\text{Ti}_5$ подібний до жароміцного сплаву Інконелю 718, склад якого наведено у табл. 3.20, призначеного для роботи при температурах до 1253 К, який є найбільш розповсюдженим зі сплавів сімейства Інконель. Зміцнення сплаву досягається за рахунок повільного виділення інтерметалідної сполуки нікелю з титаном і ніобієм. Сплав добре обробляється тиском і добре

зварюється. Застосовується для виготовлення лопаток компресору авіаційних двигунів, а також інших деталей.

Таблиця 3.20 – Хімічний склад сплаву Inconel 718

Хімічний елемент сплаву Inconel 718, мас.% / ат. %														
Ni	Cr	Fe	Mo	Nb	Co	Mn	Cu	Al	Ti	Si	C	S	P	B
52	19	17,38	3,0	5,1	1,0	0,35	0,5	0,9	0,3	0,35	0,08	0,015	0,015	0,006
50,9	21	17,92	1,77	3,15	0,97	0,37	0,45	1,92	0,36	0,72	0,38	0,027	0,028	0,032

Жароміцність сплавів тим вище, чим більша об'ємна доля зміцнюючих фаз і тим вище їх термічна стабільність, тобто стійкість проти розчинення та коагуляції при підвищенні температури. Тому для дослідження зміни фазового складу сплав $\text{Cr}_{15}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{30}\text{Mo}_{10}\text{Ta}_5\text{Ti}_5$ піддавали відпалу в інтервалі температур 1123–1673 К у вакуумі [153]. У вихідному стані даний сплав – двофазний на основі твердого розчину з ГЦК структурою та фазою Лавеса типу С14 (рис. 3.38, табл. 3.21).



1 – 1123 К; 2 – 1273 К; 3 – 1373 К; 4 – 1473 К; 5 – 1673 К

Рисунок 3.38 – Дифракційні спектри сплаву $\text{Cr}_{15}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{30}\text{Mo}_{10}\text{Ta}_5\text{Ti}_5$ після відпалу у вакуумі протягом 1 год при різних температурах

Емпіричний параметр різниці атомних розмірів для даного сплаву складає $\delta = 9,1 \%$, що вказує на те, що у сплаві буде формуватися структура з інтерметалідною складовою [12].

Після відпалу при 1123 К протягом 1 год період ґратки фази Лавеса складає $a = 0,4782$ нм, $c = 0,7760$ нм, а для фази з ГЦК структурою – $a = 0,3596$ нм (табл. 3.21). Після подальшої термічної обробки при 1273 К протягом 1 год фіксується зменшення періоду ґратки фази Лавеса та невелике збільшення періоду ґратки фази з ГЦК структурою. Як при 1123 К, так і при 1273 К рентгенографічно фіксуються сліди фази Ni_3Ti . Визначення періоду кристалічної ґратки даної фази унеможлиблюється через її малу кількість.

Таблиця 3.21 – Температура відпалу, фазовий склад, період ґратки, механічні та пружні властивості $WESu Cr_{15}Fe_{20}Co_{15}Ni_{30}Mo_{10}Ta_5Ti_5$

Відпал T, К/ 1 год, вакуум	Фазовий склад		Період ґратки, a, c(нм)	Механічні властивості			Пружні властивості	
	Тип структури	Мас.%		H_{IT} , ГПа	E_r , ГПа	H_{IT}/E_r	ϵ_{es} , %	σ_{es} , ГПа
1123	C14	60	0,4782 0,7760	6,2	140	0,044	1,36	1,904
	ГЦК	40	0,3596					
	Ni_3Ti	сліди	----					
1273	C14	60	0,4777 0,7754	6,2	140	0,044	1,36	1,904
	ГЦК	40	0,3599					
	Ni_3Ti	сліди	----					
1373	C14	61	0,4780 0,7750	6,0	138	0,043	1,32	1,822
	ГЦК	39	0,3603					
1473	C14	43	0,4772 0,7745	6,2	140	0,044	1,36	1,904
	ГЦК	57	0,3602					
1673	C14	48	0,4793 0,7769	4,7	139	0,034	1,04	1,446
	ГЦК	52	0,3622					

Відпал в інтервалі температур 1373–1673 К протягом 1 год призводить до збільшення періоду ґратки фази з ГЦК структурою. При цьому відбувається перерозподіл фаз в інтервалі температур 1473–1673 К.

Кількість фази С14 зменшується, а фази зі структурою ГЦК, відповідно, збільшується, у порівнянні з інтервалом температур 1123–1373 К, у якому їх кількість практично незмінна. Період ґратки фази Лавеса типу С14 при 1373 К та при 1673 К протягом 1 год збільшується.

Мікротвердість зразка до 1473 К зберігається на рівні 6,2 ГПа при модулі Юнга 140 ГПа, а при 1673 К мікротвердість зменшується, як і показники пружних властивостей, що вказує на те, що сплав термостабільний до 1373 К протягом 1 год.

Варто також відмітити наступне, що низька інтенсивність, розширення ліній дифракційних максимумів досліджених сплавів і відсутність K_{α} -дублету на отриманих дифракційних спектрах свідчить про сильне спотворення кристалічної ґратки за рахунок розмірної невідповідності атомів.

3.5 Висновки до розділу 3

1. Систематично досліджено сплави CrFeCoNiVAl_x ($x = 0, 0,5, 1, 2, 3$) і виявлено вплив алюмінію на фазовий склад, мікроструктуру та механічні властивості у вихідному стані та встановлено вплив відпалу на фазовий склад і механічні властивості вихідних сплавів. Показано, що у дослідженому концентраційному інтервалі вмісту алюмінію відбувається наступна зміна фазового складу: $\sigma + \text{ГЦК} \rightarrow \text{В2} \rightarrow \text{В2} + \text{ОЦК}$.

2. В однофазному твердому розчині високоентропійного сплаву CrFeCoNiVAl , впорядкованому по типу В2, при 1073 К вперше методом високотемпературної рентгенівської *in situ* дифрактометрії виявлено формування на поверхні тетрагональної σ -фази структурного типу FeCr товщиною $\sim 20\text{--}22$ мкм, як у інертній атмосфері, так і під час відпалів у вакуумі.

3. Методом високотемпературної рентгенівської дифракції досліджено ВЕСи з різною кристалічною структурою – ГЦК, В2 та ОЦК і

визначено, що експериментально встановлене даним методом та теоретично розраховане значення КТР для ВЕСу з ГЦК структурою практично не відрізняються, у той час як для сплавів з ОЦК структурою помічено суттєву різницю у значеннях КТР що, на нашу думку, пов'язано з щільністю заповнення структур.

4. Методом високотемпературної дифракції у сплаві CrFeCoNiMn встановлено зміну фазового складу сплаву на повітрі в інтервалі 293–1273 К: ГЦК (293–773 К) → ГЦК+ MnO (873 К) → ГЦК+ MnO + Me₃O₄ (1073–1273 К). Формування у сплаві при 873 К MnO зумовлено більшою хімічною спорідненістю мангану по відношенню до кисню у порівнянні з іншими елементами сплаву. Встановлено, що при

5. Встановлено, що термічна обробка ВЕСу складу Cr₁₅Fe₂₀Co₁₅Ni₃₀Mo₁₀Ta₅Ti₅, який запропонований як жароміцний, у вакуумі в інтервалі 1123–1373 К протягом 1 год не впливає на фазовий склад сплаву та механічні властивості, що вказує на стабільність цього сплаву в указаному інтервалі температур.

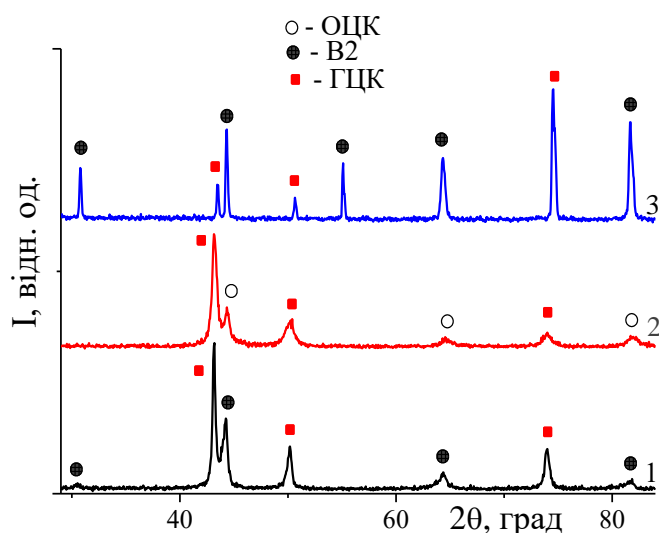
РОЗДІЛ 4

ВЛАСТИВОСТІ ВИСОКОЕНТРОПІЙНОГО СПЛАВУ СИСТЕМИ $\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_{15}\text{Al}_{10}$

Відповідно до мети роботи необхідним завданням є дослідити вплив деформації та характеристик зносостійкості високоентропійних сплавів із метою встановлення можливості використання ВЕСів у промисловості. При виборі складу ВЕСу для дослідження впливу деформації на фазовий склад і механічні властивості виходили з того, що найбільшою здатністю до деформування володіють сплави на основі твердого розчину з ГЦК кристалічною структурою, проте вони мають невисоку міцність та твердість, у той час як сплави з ОЦК структурою мають високі значення твердості, проте мають низьку пластичність. Високоентропійні сплави на основі двох твердих розчинів із ГЦК та ОЦК ґратками володіють покращеними характеристиками твердості, проте до теперішнього часу відсутні дані про схильність таких сплавів до деформації. Як сплав для дослідження впливу деформування на фазовий склад і механічні властивості методом підбору обрано хімічні елементи, які мають ОЦК або ГЦК ґратку. Крім того, також враховувалась концентрація валентних електронів (VEC), ентальпія змішування та атомний радіус обраних складових. Обрано сплав $\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_{15}\text{Al}_{10}$, який у вихідному стані має мікротвердість на рівні 4,5 ГПа при модулі пружності 157 ГПа [154], $H_{IT}/E_r = 0,029$, $\epsilon_{es} = 0,88\%$, $\sigma_{es} = 1,382$ ГПа. Розрахований модуль пружності становить 199 ГПа. Видно, що це значення більше, ніж експериментально встановлене – оскільки, як зазначалося раніше, не враховується ефект послаблення сил зв'язку між різними сортами атомів вихідних елементів сплаву у кристалічній ґратці, коли атоми металів із сильними зв'язками заміщуються атомами металів із менш сильними зв'язками [117]. Крім того, у сплаві вихідні елементи мають як ОЦК, так і ГЦК структури, що також має суттєвий вплив.

4.1 Вплив деформування на фазовий склад та механічні властивості ВЕСу $\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_{15}\text{Al}_{10}$

Після кристалізації на поду вакуумно-дугової печі за допомогою рентгеноструктурного аналізу встановлено, що сплав $\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_{15}\text{Al}_{10}$ двофазний – з ГЦК та В2 структурами (рис. 4.1, 1 та табл. 4.1) [155], що очікувано, оскільки $\text{VEC} = 7,45$ ел./ат. [12]. Як було показано в літературному огляді, формування впорядкованої ОЦК структури по типу В2 спостерігалось при наявності 3d перехідних елементів разом з алюмінієм, що й підтверджується отриманими експериментальними даними.



1) – вихідний стан; 2) – деформація на 75 %; 3) – після відпалу при температурі 1373 К протягом 3 год в вакуумі

Рисунок 4.1 – Дифракційні спектри сплаву $\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_{15}\text{Al}_{10}$

Варто відмітити, що у сплаві $\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_{15}\text{Al}_{10}$ вже при ступені деформації на 40 % спостерігається зміна як характеристик твердості та фазового складу (табл. 4.1), так і показників пружних властивостей. Як видно з табл. 4.1, деформація на 40 % суттєво підвищила твердість, пружну деформацію та межу плинності та призвела до переходу впорядкованої В2

структури у звичайну ОЦК структуру. Ймовірніше за все це пов'язано із розупорядкуванням атомів у кристалічній ґратці.

Таблиця 4.1 – Фазовий склад, період ґратки, механічні та пружні властивості ВЕСу $\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_{15}\text{Al}_{10}$ у залежності від ступені деформації

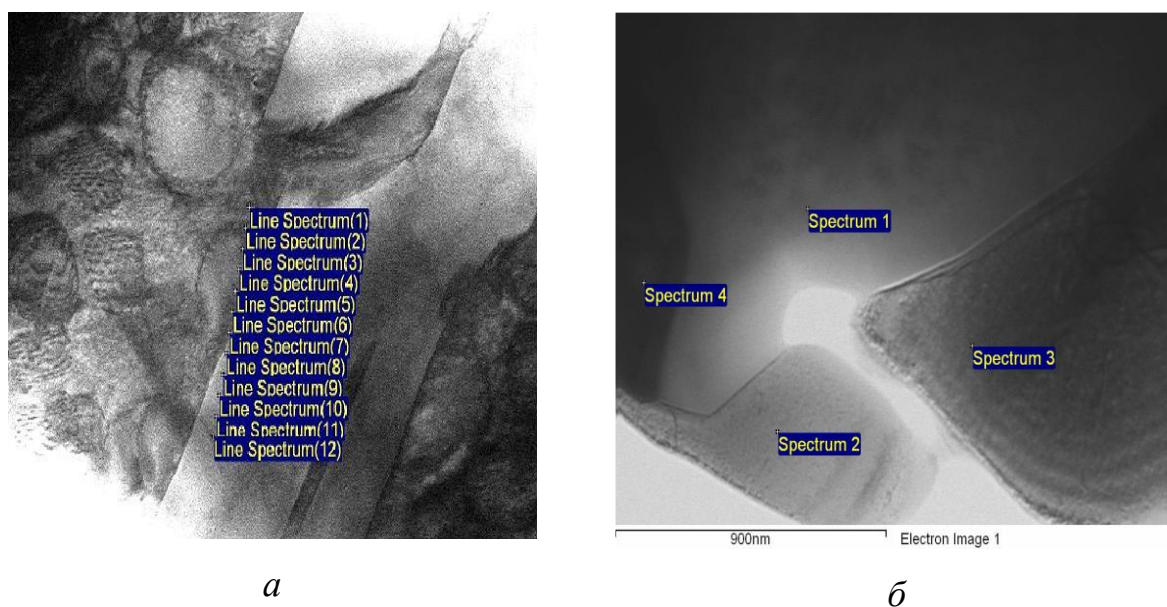
Тип структури	Литий стан		Деформація 40%		Деформація 75%		Деформація 75%+відпал 1373К/3 год	
	ГЦК	В2	ГЦК	ОЦК	ГЦК	ОЦК	ГЦК	В2
Період ґратки, a , нм	0,3621	0,2881	0,3623	0,2890	0,3633	0,2890	0,3592	0,2881
мас. %	66	34	65	35	79	21	54	46
H_{IT} , ГПа	4,5		5,7		7,0		3,4	
E_r , ГПа	157		156		157		156	
H_{IT}/E_r	0,029		0,037		0,045		0,022	
ε_{es} , %	0,88		1,14		1,38		0,68	
σ_{es} , ГПа	1,382		1,778		2,167		1,061	

Подальша деформація матеріалу до 75 % супроводжується збільшенням твердості та пружних характеристик. Деформація сплаву призводить до зникнення надструктурного максимуму на куті $2\theta = 31^\circ$ (рис. 4.1, 2), також спостерігається розмиття дифракційних максимумів, що можна пояснити зростанням кількості дислокацій та дефектів упаковки при пластичній деформації. Період ґратки фази з ГЦК структурою після деформації у порівнянні з вихідним станом збільшується. Крім того, спостерігається перерозподіл фазових складових. Як видно з табл. 4.1, кількість фази на основі твердого розчину зі структурою ГЦК збільшується, а фази з ОЦК-структурою, відповідно, зменшується. Збільшення мікротвердості, пружної деформації і межі плинності, ймовірніше за все, як раз пов'язано зі збільшенням кількості фази з ГЦК-структурою. Також зі збільшенням ступеня деформації спостерігається збільшення періодів

граток утворених фаз.

При деформації на повітрі сплав системи $\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_{15}\text{Al}_{10}$ витримав сумарну деформацію в 75 %. При подальшій деформації без проміжної обробки на бокових сторонах зразків при двохвалковій прокатці з'являлись тріщини. Відношення твердості до приведенного модуля пружності H_{IT}/E_T для сплаву, деформованого на 75 % складає 0,044, що згідно [119], характерно для нанокристалічного стану чистих металів і низьколегованих сплавів. Оскільки при деформації сплаву, згідно даних рентгеноструктурного аналізу, не фіксувалося появи нових фазових складових, можна зробити висновок, що основна причина зміцнення сплаву – подрібнення структури та деформаційне зміцнення.

На рис. 4.2 представлено структуру дослідженого сплаву після деформації на 75 % (а) та подальшого відпалу даного сплаву при 1373 К протягом 3 год у вакуумі (б). Спостерігаються зерна розміром в 100 – 200 нм (рис. 4.2, а).



а) деформований на 75 % двохвалковою прокаткою; б) деформований сплав після відпалу по режиму 1373 К – 3 год

Рисунок 4.2 – Структура ВЕСу $\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_{15}\text{Al}_{10}$ у залежності від стану

Особливістю твердих розчинів на базі еквіатомних високоентропійних сплавів є те, що стійкість різноманітних кристалічних модифікацій визначається концентрацією валентних електронів на атом. Як відмічалось у роботі [156] для високоентропійних сплавів характерним є суттєвий розкид хімічного складу по перетину зерен. У сплавах, де електронна концентрація знаходиться в межах 6,7 – 7,2 ел./ат. невеликі зміни електронної концентрації можуть призводити до переходу від ОЦК до ГЦК твердого розчину та навпаки.

Наведений хімічний аналіз у різних точках двофазного сплаву показав, що при переході від одного зерна до іншого може спостерігатися суттєвий розкид даних поелементного хімічного складу (табл. 4.2).

Таблиця 4.2 – Розподіл елементів на межі двох зерен двофазного сплаву $\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_{15}\text{Al}_{10}$, розраховані значення ентропії змішування (S_{mix}), концентрація валентних електронів (VEC), параметр різниці атомних радіусів (δ)

№	Al	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	S_{mix} , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	VEC, ел./ат.	δ , %
1	2	43	9	35	8	3	11,07	7,09	2,37
2	2	44	9	35	8	2	10,84	7,05	2,37
3	32	2	15	7	9	35	12,45	7,00	6,18
4	30	3	15	8	9	35	12,77	7,08	6,11
5	30	3	16	7	10	34	12,82	6,17	6,09
6	30	3	16	7	9	35	12,71	7,07	6,08
7	18	10	16	20	11	25	14,49	7,35	5,36
8	5	22	15	34	11	13	13,65	7,53	3,41
9	5	22	14	33	11	15	13,72	7,58	3,4
10	5	22	15	32	11	15	13,75	7,51	3,4
11	5	22	14	31	12	16	13,87	7,61	3,39
12	6	21	15	31	11	16	13,96	7,56	3,64

У точках аналізу 1 – 6 (табл. 4.2) і 1 – 2 (табл. 4.3) валентна електронна концентрація коливається у межах 6,84 – 7,08 ел./ат., що є близьким для

твердого розчину з ОЦК граткою [12]. У межах однієї гратки спостерігається суттєвий розкид по хімічному складу. Як видно з табл. 4.2 (т. 1 – 2) та з табл. 4.3 (т. 2), зафіксовано велику кількість хрому та заліза. В той час, як в т. 3–6 (табл. 4.2) і в т.1 (табл. 4.3) фіксується велика кількість алюмінію та нікелю. Крім того, в усіх точках хімічного розподілу видно, що сплав має високі значення ентропії змішування, що вказує на те, що сплав високоентропійний в усьому об'ємі.

Таблиця 4.3 – Розподіл елементів у різних зернах двофазного сплаву $\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_{15}\text{Al}_{10}$, розраховані значення ентропії змішування (S_{mix}), електронної концентрації (VEC), параметр різниці атомних радіусів (δ)

№	Al	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	S_{mix} , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	VEC, ел./ат.	δ , %
1	32	6	14	9	8	31	13,22	6,84	6,22
2	3	46	9	31	8	3	11,21	6,98	2,74
3	8	21	15	29	11	16	14,21	7,46	4,04
4	7	22	16	28	11	16	14,17	7,48	3,85

Ріст первинних дендритів супроводжується підвищенням концентрації валентних електронів у рідкій фазі й термодинамічно більш вигідним стає утворення фази на основі твердого розчину з ГЦК структурою – точки 8 – 12 (табл. 4.2), параметр різниці атомних радіусів якого знаходиться у межах 3,4 – 3,6 % та точки 3, 4 (табл. 4.3) – збагачені хромом, залізом, нікелем, марганцем та кобальтом.

Також за правилом Вегарда розраховано період гратки і встановлено, що вони не співпадають. Так, для фази з ГЦК структурою розрахований період гратки складає 0,3594 нм, а визначений рентгенографічно – 0,3623 нм і для фази з ОЦК структурою – 0,2855 нм та 0,2890 нм, відповідно. Варто відмітити, що розрахований період гратки для VECів завжди менше, ніж визначений дифрактометричним експериментом й це пояснює те, що розрахований модуль пружності завжди вище, ніж визначений.

Дифузія елементів при відпалі сплаву $\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_{15}\text{Al}_{10}$ при 1373 К протягом 3 год призвела до суттєвих змін механічних властивостей. Крім того, після відпалу при 1373 К протягом 3 год чітко проявляється наявність впорядкування в ОЦК твердому розчині (рис. 4.1, 3) – спостерігається аномальна інтенсивність у фазі на основі твердого розчину з ОЦК структурою впорядкованою по типу В2 вздовж напрямків [100] та [111].

У сплаві $\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_{15}\text{Al}_{10}$ для напрямку [100] коефіцієнт текстури розрахований по текстурній моделі March-Dollase – 0,48, а для напрямку [111] – 0,33. При цьому, для ГЦК твердого розчину у відпаленому стані також властива текстура в напрямку [220]. Його коефіцієнт текстури – 0,27. Варто відмітити, що період ґратки фази з ГЦК структурою дещо зменшився (табл. 4.1). Відпал призвів до суттєвого зменшення твердості сплаву, у той час як модуль пружності не зазнав змін (табл. 4.1).

Таким чином, представлені вище результати показують, що досліджуваний сплав вже при деформації на 40 % та 75 % суттєво підвищує твердість, при цьому збільшується вміст фази з ГЦК структурою та спостерігається перехід від фази з впорядкованою по типу В2 структурою в звичайну ОЦК.

4.2 Характеристики тертя високоентропійного сплаву $\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_{15}\text{Al}_{10}$

Відомо, що при терті поверхневі шари сильно нагріваються, тому для досягнення високих характеристик зносостійкості матеріали пар тертя мають бути термічно стабільними, жаростійкими та жароміцними [157]. Дослідженню характеристик зносостійкості ВЕСів присвячена невелика кількість робіт [158–160], тому дослідження у цьому напрямку є актуальними.

Відомо, що при терті в точках контакту, особливо при сухому терті, фіксуються температури, які досягають 1073–1273 К. Це вимагає від матеріалів тертя високих характеристик термічної стабільності та жаростійкості. Високою зносостійкістю володіють матеріали, для яких характерно поєднання твердих фаз та пластичної матриці. Для дослідження характеристик зносостійкості високоентропійних сплавів у даній роботі обрано багатокomпонентний сплав складу $\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_{15}\text{Al}_{10}$, який є пластичним – у роботі [161] зазначається, що у вихідному стані $\sigma_{0,2} = 1250$ МПа, $\delta = 21,0$ %, $H_{\text{ГТ}}/E_{\text{Г}} = 0,033$.

Деформація при 1073 К на 40 % призводить до формування σ -фази (в кількості 20 мас. %). Порівнюючи дані з деформацією при кімнатній температурі (табл. 4.1), зафіксовано розподіл фазових складових – так, ГЦК – 67 мас. %, а ОЦК, відповідно, 13 мас. %. Мікротвердість після деформації при 1073 К на 40 % зростає до 6,8 ГПа, модуль Юнга – до 155 ГПа [154]. Відношення $H_{\text{ГТ}}/E_{\text{Г}} = 0,043$, показники пружних властивостей: $\epsilon_{\text{es}} = 1,32$ %, $\sigma_{\text{es}} = 2,046$ ГПа.

В табл. 4.4 наведено результати досліджень при кімнатній температурі при різних режимах тертя ВЕСу $\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_{15}\text{Al}_{10}$ в парі з контролем зі сталі 65Г.

Таблиця 4.4 – Характеристики інтенсивності зносу у залежності від навантаження та швидкості тертя для ВЕСу $\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_{15}\text{Al}_{10}$ в парі з контролем 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

З представлених даних у табл. 4.4 випливає, що пара ВЕСу $\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_{15}\text{Al}_{10}$ та сталь 65Г є врівноваженою парою, для якої характеристики зносу зразка та матеріалу контртіла відрізняються незначно в діапазоні змін швидкостей ковзання 6–12 м/с та навантаженні 0,5–1,0 МПа. Для даної пари, як і для інших металів, характерно зниження коефіцієнту тертя зі збільшенням швидкості ковзання (табл. 4.4.).

Також відомо, що інтенсивність зносу мінімальна при пружному контакті; при пластичній деформації інтенсивність зносу зростає на кілька порядків, що обумовлено тим, що ділянки поверхні під впливом пластичної деформації інтенсивно зміцнюються та крихко руйнуються по вичерпанні запасу пластичності [162]. Цьому також сприяє зусилля адгезійної взаємодії [163]. На практиці не існують вузли тертя з одним видом зносу.

Для визначення характеристик тертя сплав $\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_{15}\text{Al}_{10}$ також був деформований при 1173 К. Рентгенівський спектр сплаву після деформації при 1173 К представлено на рис. 4.3. За допомогою рентгеноструктурного аналізу встановлено, що сплав трьохфазний і складається з фаз на основі твердих розчинів із ГЦК і ОЦК структурами, а також σ -фази типу FeCr (рис. 4.3, табл.4.5). Крім того, у порівнянні з деформацією сплаву при 1173 К на 40 % зафіксовано перерозподіл у фазових складових, а також збільшення мікротвердості (табл. 4.5).

Дослідження зносостійкості ВЕСу $\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_{15}\text{Al}_{10}$ деформованого при 1173 К у парі з контртілом зі сталі 65Г (сухе тертя) проведено на приладі з зворотно-поступальним рухом зі швидкістю 0,07 м/с з навантаженням 2 кг. Після різного проходження шляху тертя (300 та 1300 м) зразком та контртілом методом рентгенівської дифракції встановлено, що фазовий склад ВЕСу $\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_{15}\text{Al}_{10}$ суттєво не змінився – крім вищезазначених фаз на поверхні фіксувалися сліди оксиду Fe_2O_3 (рис. 4.4, а, б; табл. 4.5). У порівнянні зі зразком після деформації фіксувалося збільшення періодів кристалічних ґраток усіх фазових складових.

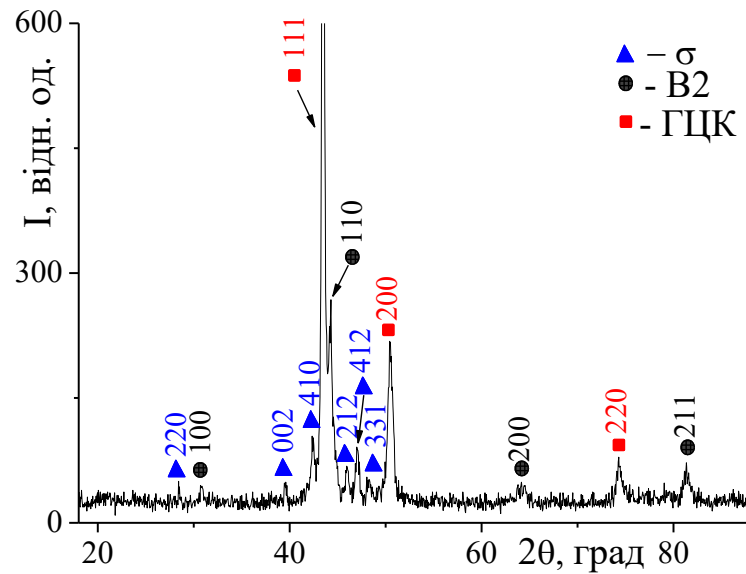
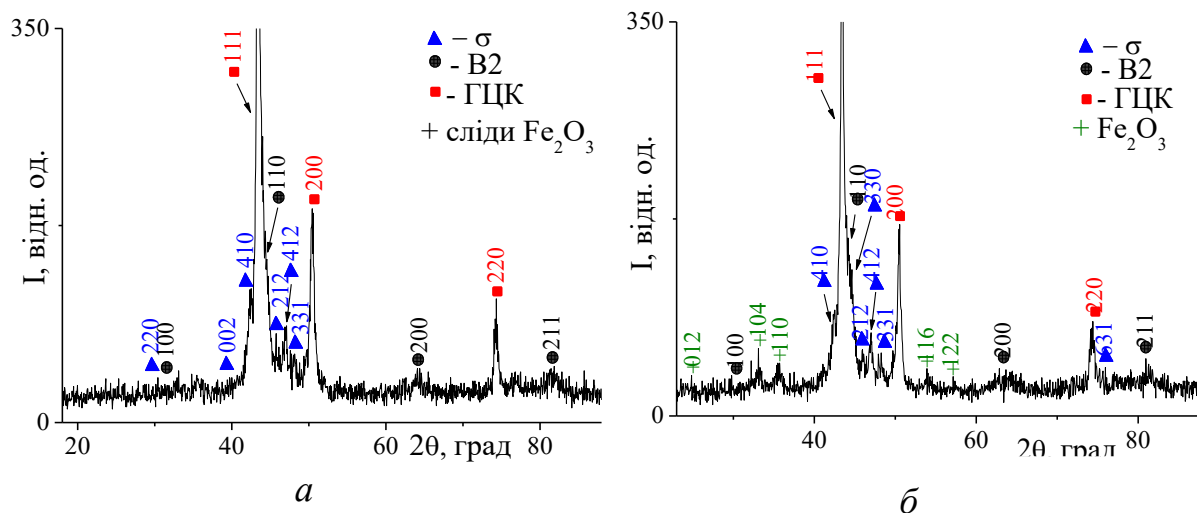


Рисунок 4.3 – Дифракційний спектр сплаву $\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_{15}\text{Al}_{10}$ деформованого при 1173 К

Таблиця 4.5 – Вплив шляху тертя на фазовий склад та твердість поверхневого шару високоентропійного сплаву $\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_{15}\text{Al}_{10}$ деформованого при 1173 К

Стан	НГТ, ГПа	ОЦК		ГЦК		σ- фаза		Fe ₂ O ₃	
		мас.%	a, нм	мас.%	a, нм	мас.%	a, с, нм	мас.%	a, с, нм
Після деформації при 1173 К	6,8	10	0,2897	55	0,3608	35	0,8773 0,4574	-	-
Після 300 м тертя	8,2	10	0,2898	53	0,3599	35	0,8769 0,4577	2	0,4989 1,3872
Після 1300 м тертя	9,2	10	0,2901	45	0,3605	41	0,8776 0,4569	4	0,5016 1,3786
Після зняття оксидного шару (~10 мкм)	8,6	10	0,2900	58	0,3603	32	0,8780 0,4583	-	-



а) – 300 м; б) – 1300 м

Рисунок 4.4 – Дифракційні спектри ВЕСу $\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_{15}\text{Al}_{10}$ після проходження шляху тертя

Фіксовані відхилення у періодах ґратки та фазовому складі можна пояснити неможливістю стабільного поелементного складу ґраток при наявності великої кількості різномірних атомів у вузлах ґраток. Крім того, спостерігається перерозподіл фази зі структурою ГЦК та σ -фазою, що призводить до збільшення мікротвердості сплаву.

Після зняття оксидного шару (~ 10 мкм) з поверхні зразка методом рентгенівської дифракції встановлено, що в порівнянні зі зразком після деформації при 1173 К фазовий склад не відрізняється, проте кількісно відбувся незначний перерозподіл фази зі структурою ГЦК та σ -фазою (рис. 4.5). Крім того, спостерігається збільшення періоду кристалічних ґраток фази зі структурою ОЦК та σ -фазою, а також зменшення періоду фази зі структурою ГЦК (у порівнянні із деформованим станом зразка). Зміна періодів кристалічних ґраток ймовірно пов'язана з перерозподілом атомів у кристалічній ґратці.

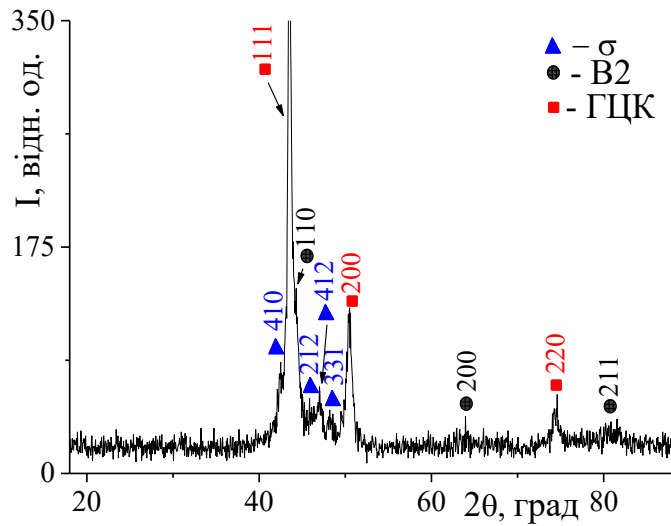


Рисунок 4.5 – Дифракційний спектр ВЕСу $\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_{15}\text{Al}_{10}$ після зняття оксидного шару

При дослідженні зносостійкості високоентропійного сплаву $\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_{15}\text{Al}_{10}$ в умовах сухого тертя-ковзання на повітрі було встановлено час початку стабілізації характеристик тертя (рис. 4.6) – 71 хв.

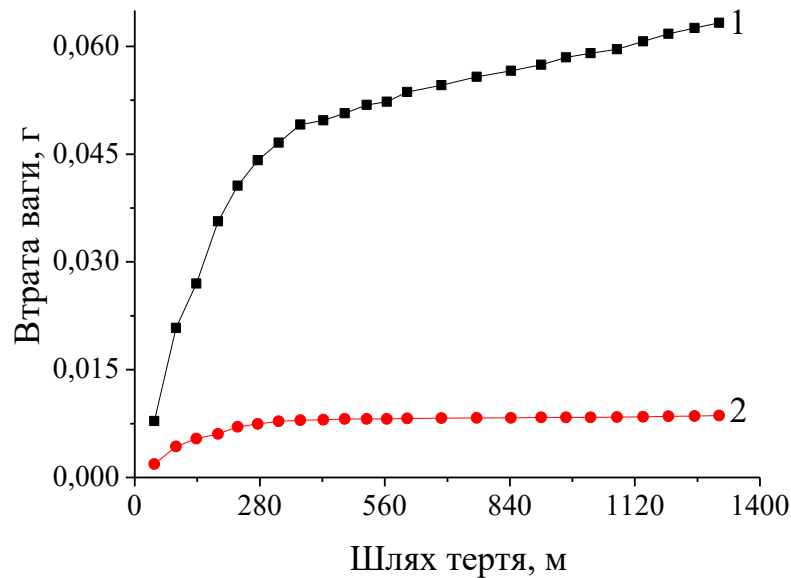


Рисунок 4.6 – Вплив шляху тертя на втрату маси ВЕСу $\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_{15}\text{Al}_{10}$ в умовах сухого тертя-ковзання на повітрі деформованого при 1173 К (2) в парі контртіло – сталь 65Г (1)

З представлених даних видно, що стабілізація характеристик втрати маси як для контртіла, так і для зразка настає при проходженні зразком шляху 300 м. Проведені дослідження фазового складу та твердості поверхневого шару тертя після різного шляху тертя показали (табл. 4.5), що суттєвих змін фазового складу не спостерігається.

Вторинні структури тертя, які утворюються, володіють покращеними характеристиками твердості, що пов'язано з суттєвим подрібненням структури. У підвищення характеристик твердості вклад вносять також оксиди заліза, які утворюються при терті на поверхні. Також у підвищення мікротвердості свій вклад вносить σ -фаза, за рахунок якої відбувається зміцнення [164], а також зниження кількості фази з ГЦК структурою.

Проведений аналіз поверхні тертя на вміст елементів також підтвердив наявність кисню (табл. 4.6) та незначне відхилення в елементному складі по відношенню до шихтового.

Таблиця 4.6 – Вміст елементів у поверхневому шарі тертя сплаву $\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_{15}\text{Al}_{10}$ деформованого при 1173 К

Елементи	O	Al	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Вміст, ат. %	9	4	19	15	27	10	16

Інтенсивність зносу ВЕСу $\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_{15}\text{Al}_{10}$ деформованого при 1173 К, який містить крім фаз на основі твердих розчинів з ОЦК та ГЦК структурами ще й σ -фазу типу FeCr у кількості 35 – 40 мас. % була дещо нижче, ніж для сплаву без вмісту σ -фази (табл. 4.4 та 4.5). Проте, ймовірніше за все, це пов'язано з різницею у швидкостях тертя (табл. 4.7).

Електронно-мікроскопічні дослідження поверхні тертя ВЕСу $\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_{15}\text{Al}_{10}$ підтвердили, що при зсувній деформації в умовах тертя відбувається утворення наноструктур.

Таблиця 4.7 – Інтенсивність зносу високоентропійного сплаву $\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_{15}\text{Al}_{10}$ деформованого при температурі 1173К в парі контртіло-сталь 65 Г в залежності від швидкості тертя

Інтенсивність зносу	Швидкість тертя, 0,07 м/с	
	(шлях зносу – 300 м)	(шлях зносу – 1300 м)
I_g матеріалу, мкм/км	0,013	0,0004
I_g контртіла, мкм/км	0,038	0,0049

Помічено, що структура достатньо однорідна та розмір нанозерен знаходиться у межах 30–70 нм (рис. 4.8). Наявність такої структури і визначає характеристики твердості даного матеріалу, які зросли з 4,7 ГПа в деформованому стані до 7,2 ГПа у поверхні тертя. Співвідношення твердості до приведенного модуля пружності (H_{IT}/E_T) складає величину 0,051, що відповідає наноструктурному стану сплавів на основі металів за даними [156]. Можна відмітити, що характеристики твердості на поверхні тертя ВЕСу $\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_{15}\text{Al}_{10}$ та сталі 65Г достатньо близькі один до одного. Також близькі й характеристики інтенсивності зносу для даної пари (табл. 4.4). Проведений аналіз складу з поверхні тертя ВЕСу $\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_{15}\text{Al}_{10}$ показав неоднорідність розподілу елементів в різних точках аналізу, що обумовлено особливостями кристалізації ВЕСів [165].

У табл. 4.8 наведено аналіз хімічного складу, концентрація валентних електронів, ентропія змішування та параметр різниці атомних радіусів [12] для двофазного ВЕСу $\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_{15}\text{Al}_{10}$. Спостерігається ВЕС [20], яка характерна для фаз з ОЦК та ГЦК ґратками. На рис. 4.8 у точках 1 (збагачена Al та Fe) та 2 (збагачена Al та Mn) валентна електронна концентрація відповідає ОЦК фазі, а в точках аналізу 3 та 4 (збагачених Fe та Ni) – ГЦК фазі [154], з $\delta = 6,69\text{--}6,98\%$.

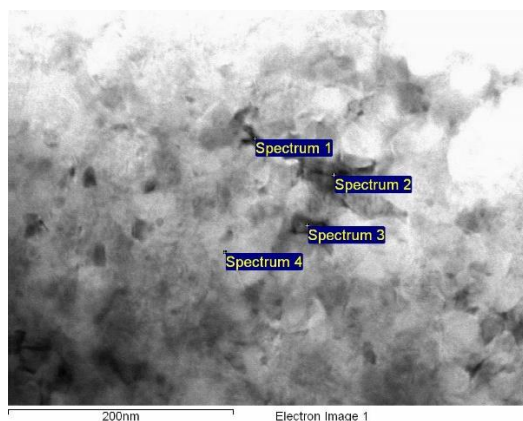


Рисунок 4.8 – Структура поверхні тертя ВЕСу $\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_{15}\text{Al}_{10}$

Таблиця 4.8 – Аналіз хімічного складу, концентрація валентних електронів (VEC), ентропія змішування (S_{mix}) і параметр різниці атомних радіусів (δ) у різних нанозернах поверхні тертя сплаву $\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_{15}\text{Al}_{10}$ та розрахунок VEC у даних зернах

№	Al	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	VEC, ел./ат.	$S_{\text{mix}},$ Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$\delta, \%$
1	22	18	9	25	11	15	6,86	14,4	6,46
2	51	15	24	7	1	2	4,96	10,64	4,66
3	15	17	8	27	12	21	7,37	14,32	6,98
4	19	18	8	25	10	20	7,11	14,34	6,69

Щодо ентропії змішування, то її найменші значення в т.2 пов'язані з найбільшою кількістю алюмінію (51 ат. %), який має концентрацію валентних електронів 3 ел./ат..

4.3 Висновки до розділу 4

Двофазний сплав $\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_{15}\text{Al}_{10}$ (ОЦК + В2) має здатність до деформування при кімнатній температурі. Виявлено, що в процесі деформації відбувається перехід від впорядкованої В2 структури в ОЦК структуру. При термічній обробці спостерігається зворотний процес – формування впорядкованої В2 структури та зниження мікротвердості.

Встановлено, що ВЕСи володіють високими характеристиками зносостійкості при терті. Показано, що зсувні деформації при терті призводять до утворення термічностійких наноструктур (із розміром зерна 30–70 нм), утворення яких супроводжується підвищенням твердості на 20–30 % як у високоентропійному сплаві, так і в матеріалі контртіла.

РОЗДІЛ 5

НІТРИДНІ ПОКРИТТЯ НА ОСНОВІ ВИСОКОЕНТРОПІЙНОГО СПЛАВУ VNbTiHfZr

У літературі крім високоентропійних сплавів також зустрічаються високоентропійні покриття. Було встановлено, що дані покриття кристалізуються в одну фазу на основі твердого розчину, а не в декілька складних структур. Крім того також досліджувався вплив температури на стабільність даних покриттів. Покриття на основі високоентропійних сплавів продемонстрували високі значення твердості. Тому, однією із задач роботи було дослідити високоентропійне покриття (на прикладі VNbTiHfZr), а також виявити вплив температури на його фазовий склад і механічні властивості.

Дослідження різноманітних покриттів представлені в роботах [46], [89], [133] [166]. В роботі [113] показано, що додавання Nb до високоентропійного покриття, призводить до зміни вихідного фазового складу – формування впорядкованої фази Лавеса та фази на основі твердого розчину з ГЦК структурою спостерігалось у покритті CoNiCuFeCrNb. Додавання Nb призводить до підвищення мікротвердості, модуля пружності, співвідношення твердість/модуль пружності та високої стійкості до пластичної деформації. У даній роботі автори прийшли до висновку, що багатообіцяючі механічні властивості високоентропійного покриття з додаванням Nb забезпечують цінні показники для розширення їх промислового застосування.

Крім того, дослідження нітридних і карбідних покриттів у роботі [37] показало, що механічні, трибологічні та антикорозійні характеристики біосумісності сплаву Ti₆Al₄V можуть бути значно поліпшені саме за допомогою багатокомпонентних нітридних і карбідних захисних покриттів. Також дослідженні покриття мають високу твердість, низький коефіцієнт

тертя та кращий опір корозійному зносу, а також хороші біосумісні властивості.

У табл. 5.1 представлено результати дослідження високоентропійних покриттів різними авторами в залежності від методу їх отримання. З таблиці видно, що спосіб та середовище напилення суттєво впливають на механічні властивості покриттів, тому дослідження високоентропійних покриттів є актуальним завданням.

Таблиця 5.1 – Властивості високоентропійних покриттів в залежності від вихідного складу та середовища напилення

Склад ВЕСу	Середовище напилення	H_{IT} , ГПа	E_r , ГПа	Посилання
Магнетронне напилення				
AlCrTaTiZr	аргон+азот	36	360	[167]
AlCrMoSiTi	аргон+азот	31	325	[35]
TiVCrZrHf	аргон+азот	48	320	[168]
AlCrNbSiTiV	азот	42	350	[169]
ZrNbTaTiW	вакуум	11,5	190	[170]
TiVCrZrY	вакуум	14	140	[171]
Вакуумно-дугове напилення				
TiVZrHfNbTa	азот	50	340	[46]
TiZrNbHfTa	азот	50	335	[46]

При виборі матеріалу для дослідження високоентропійних покриттів було вирішено обрати тугоплавкі метали V, Nb, Ti, Hf, Zr, які мають один тип кристалічної структури (ОЦК), та всі елементи, крім Nb, мають ВЕС= 4 ел./ат. Концентрація валентних електронів ВЕСу VNbTiHfZr, розрахована за його хімічним складом у злитку, складає 4,3 ел./ат. Дослідження методом рентгенівської дифракції вищезазначеного ВЕСу підтвердило [172], що матеріал катоду представляє собою фазу на основі твердого розчину з ОЦК-структурою та періодом ґратки 0,3390 нм (рис. 5.1) та $\delta=6,5\%$.

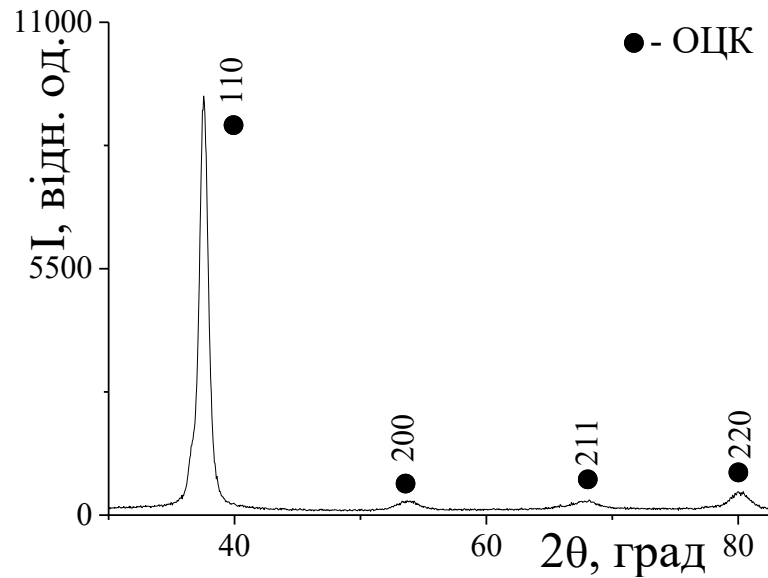


Рисунок 5.1 – Дифракційні спектри сплаву VNbTiHfZr у литому стані

Дослідження фізико-механічних властивостей ВЕСу показало, що твердість литої мішені складає $4,2 \pm 0,2$ ГПа, а модуль пружності – $90 \pm 3,0$ ГПа (табл. 5.2). Відношення твердості до контактного модуля пружності (H_{IT}/E_r) складає 0,047, що, за даними робіт [173–175], характерно для нанокристалічного стану чистих металів та низьколегованих сплавів. Варто відмітити, що такі високі значення твердості характерні для металів, що входять у склад еквіатомного сплаву тільки в наноструктурному стані.

Таблиця 5.2 – Характеристики високоентропійного сплаву VNbTiHfZr в різних станах

Стан	Тип структури	Період гратки, нм	H_{IT} , ГПа	E_r , ГПа	H_{IT}/E_r	ε_{es} , %	σ_{es} , ГПа
Литий	ОЦК	0,3390	4,2	90	0,047	1,43	1,287
Напилення в вакуумі, 0,27Па	ОЦК	0,3264	8,1	106	0,077	2,36	2,506
Напилення в атмосфері азоту, 0,66 Па	ГЦК	0,4462	66,0	612	0,108		

Теоретично розрахований за правилом суміші модуль пружності – 120 ГПа і він вище за експериментально встановлений. В цьому випадку, як і в попередніх сплавах, не враховується ефект послаблення сил зв'язку між різними сортами атомів вихідних елементів сплаву у кристалічній ґратці [117].

Покриття, отримане напиленням у вакуумі на підкладку з нержавіючої сталі, має високу твердість – порядку 8,1 ГПа й дуже високе співвідношення H_{IT}/E_r , яке дорівнює 0,077. Подібні значення твердості та співвідношення H_{IT}/E_r також спостерігали в литих високоентропійних сплавах, охолоджених з високою швидкістю, для яких характерна нанокристалічна структура [176].

Рентгеноструктурний аналіз покриттів з ВЕСів, отриманих напиленням у вакуумі, показав, що вони являють собою фазу на основі твердого розчину з ОЦК-ґраткою з сильною текстурою по осі [110], паралельній напрямку падіння потоку плівкоутворюючих часток (табл. 5.2). У покриттях з ВЕСів, напилених у вакуумі, значно підвищується модуль пружності – до 106 ГПа, що добре корелює зі зменшенням періоду кристалічної ґратки, в порівнянні з вихідним станом матеріалу мішені. Зафіксовані дифракційні спектри свідчать про наявність текстури в фазових складових, які фіксуються у поверхневому шарі покриття.

Покриття, отримані при вакуумно-дуговому напиленні при подачі на підкладку постійного негативного потенціалу та тиску азоту від 0,27 до 0,66 Па, мали надвисокі значення твердості – порядку 57–66 ГПа і модуля пружності 580–660 ГПа. Методом рентгенівської дифрактометрії виявлено, що покриття представляли собою тверді розчини високоентропійного нітриду з ГЦК-ґраткою з періодом $a = 0,4462$ нм.

Як показали дослідження, вакуумні покриття наслідують той самий тип ґратки, який зафіксований у мішені. Якщо мішень складається з компонентів, які володіють високою спорідненістю до азоту, то в цьому випадку формується високоентропійна нітридна фаза на основі ГЦК ґратки.

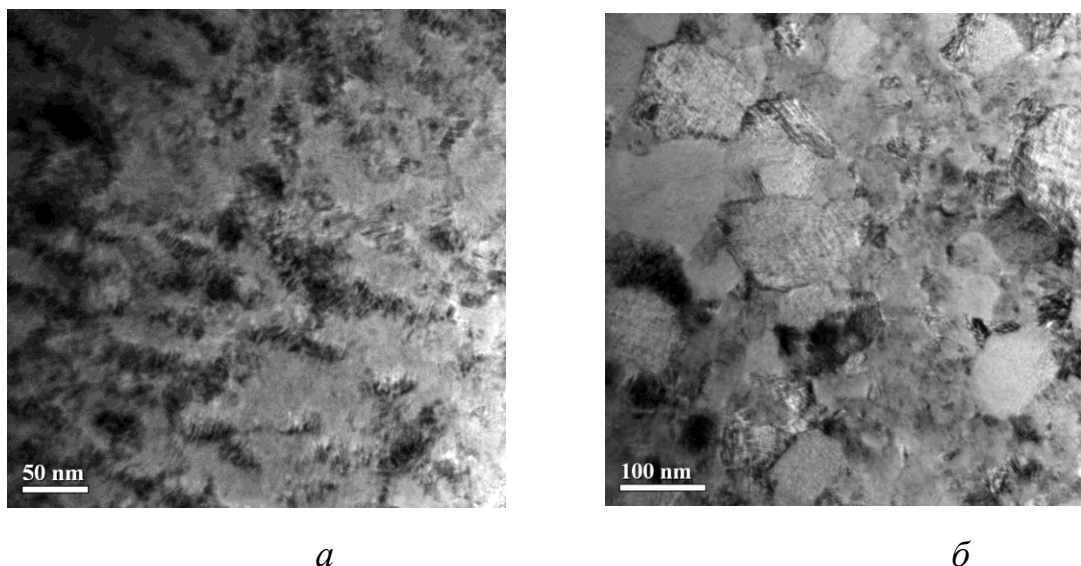
Проведений структурний аналіз покриттів, отриманих у вакуумі та в середовищі азоту, показав, що їм притаманна кристалічна структура з розміром зерен порядку 30–50 нм (рис. 5.2 а, б). Різке зменшення зерна вакуумних покриттів, що спостерігається, у порівнянні з литим станом є основним фактором збільшення твердості з 4,2 до 8,1 ГПа. При цьому також відмічається деяке зниження періоду ґратки покриття у порівнянні з литим станом (табл. 5.2).

З метою дослідження термічної стабільності високоентропійних покриттів проведено їх відпал в вакуумі при двох температурах. Відпал для двох типів покриттів системи VNbTiHfZr, напилених в вакуумі та середовищі азоту, проводили при 1273 К протягом 1 год та при 1373 К протягом 10 год (табл. 5.3, рис. 5.3).

Таблиця 5.3 – Тип та період ґратки, а також коефіцієнт текстури (τ) зразків у вихідному та відпаленому станах

Середовище напилення	Температура та час відпалу	Тип структури	Період ґратки a , нм	Коефіцієнт текстури, τ
N ₂	---	ГЦК	0,4462	(0,21) ₁₁₁
N ₂	1273 К, 1 год	ГЦК	0,4406	(0,27) ₁₁₁
N ₂	1373 К, 10 год	ГЦК	0,4408	(0,25) ₁₁₁
Вакуум	---	ОЦК	0,3390	(0,66) ₁₁₀

Зразок, отриманий напиленням у вакуумі без азоту, є однофазним із ОЦК структурою, що включає всі вихідні елементи (Ti, Zr, V, Nb, Hf), з періодом ґратки $a=0,3390$ нм та коефіцієнтом текстури $\tau=0,66$ вздовж напрямку [110]. Зразок, отриманий напиленням в атмосфері азоту, є однофазним із ГЦК структурою, характерною для мононітридів вказаних металів та періодом ґратки $a=0,4462$ нм і коефіцієнтом текстури $\tau=0,21$ вздовж напрямку [111] [172].



a – вакуумне напилення; *б* – в середовищі азоту

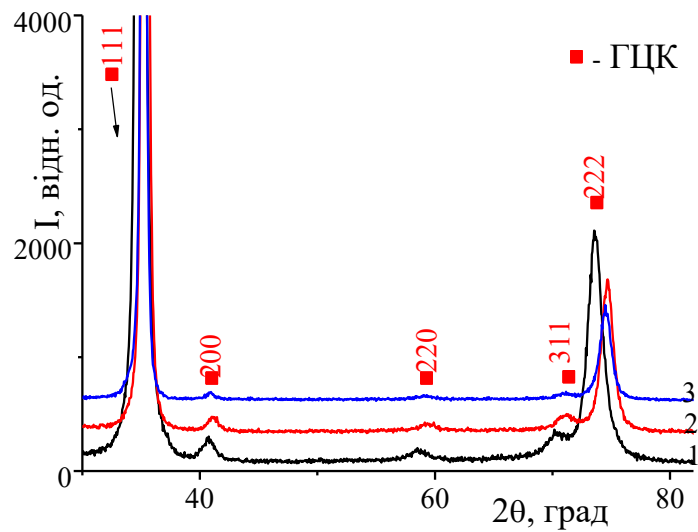
Рисунок 5.2 – Структура покриттів, отриманих з високоентропійного сплаву VNbTiHfZr

Відпал зразків при 1273 К та 1373 К не змінює фазовий стан [177]. Проте, необхідно відмітити, що період ґратки зразка з нітридним покриттям після відпалу при 1273 К знижується до значення $a=0,4406$ нм, що може бути обумовлено зниженням внутрішніх напружень та перерозподілом елементів. Подальший відпал цього зразка при 1373 К протягом 10 год практично не призводить до суттєвих змін періоду ґратки ($a=0,4408$ нм) та коефіцієнту текстури мононітриду ($\tau=0,25$). Ці дані свідчать про те, що стабілізація ґратки мультикомпонентного покриття настала вже після відпалу при 1273 К протягом 1 год. Відсутність фазових перетворень при відпалах високоентропійних покриттів підтверджують й фрагменти дифрактограм, наведених на рис. 5.3.

Також досліджено вплив відпалів на механічні характеристики покриттів, отриманих зі сплаву VNbTiHfZr (табл. 5.4).

Наведені дані показують, що високоентропійні покриття володіють достатньо високими характеристиками термостабільності. Відпал при 1273 К не вплинув на механічні характеристики покриттів. Твердість та модуль пружності залишилися на рівні вихідного стану, беручи до уваги те,

що середні відхилення при вимірюванні твердості та модуля Юнга можуть досягати $\pm 2\%$.



1 – напилення в атмосфері азоту; 2 – відпал при 1273 К, 1 год; 3 – відпал при 1373 К, 10 год

Рисунок 5.3 – Дифракційні спектри покриттів на основі ВЕСу VNbTiHfZr

Таблиця 5.4 – Вплив температури відпалу та середовища напилення на механічні характеристики високоентропійних покриттів, отриманих з сплаву VNbTiHfZr

Середовище отримання покриття	Вихідний			1273 К, 1 год			1373 К – 10 год		
	H_T , ГПа	E_r , ГПа	H_T/E_r	H_T , ГПа	E_r , ГПа	H_T/E_r	H_T , ГПа	E_r , ГПа	H_T/E_r
Вакуум	8,1	106	0,076	9,2	120	0,077	-	-	-
N_2 $P_N = 0,66$ Па	64,0	675	0,095	66,0	679	0,097	44,0	600	0,073
N_2 $P_N = 0,27$ Па	57,0	575	0,099	50,0	530	0,094	40,0	520	0,077

Варто також відмітити, що при відпалі високоентропійного нітридного покриття при 1373 К протягом 10 год спостерігається зниження твердості з 66 до 44 ГПа, проте характеристики співвідношення H_T/E_r залишились на достатньо високому рівні, характерному для наноструктурного стану нітридів. Проведені електронно-мікроскопічні

дослідження структури нітридного покриття після відпалу при 1373 К протягом 3 год показали, що розмір зерна виріс незначно до 20–30 нм (рис. 5.4).

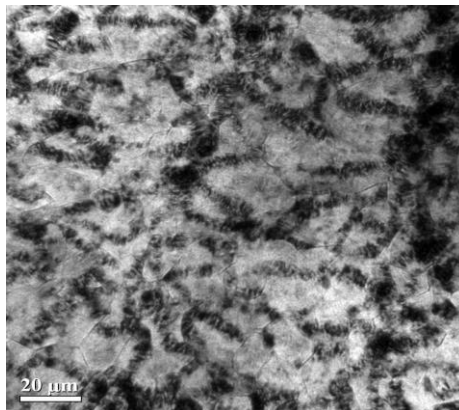


Рисунок 5.4 – Електронно-мікроскопічна структура нітридного покриття, отриманого зі сплаву VNbTiHfZr після відпалу 1373 К 3 год

За результатами дослідно-виробничих випробувань, які проводилися у науково-технічному впроваджувальному кооперативі «ІОН-2», фрези з твердого сплаву, зміцнені шляхом нанесення високоентропійних покриттів VNbTiHfZr показали, що працездатність фрез після нанесення покриття підвищилася до 10 разів у порівнянні з серійними фрезами (додаток А).

5.1 Висновки до розділу 5

Показано, що для нітридних високоентропійних покриттів, отриманих напиленням у вакуумі, характерні високі значення твердості (8,0–9,0 ГПа) та вони термостабільні при 1273 К протягом 1 год.

Виявлено, що високоентропійні однофазні нітридні покриття зі сплаву VNbTiHfZr, характеризуються високими значеннями твердості (50–60 ГПа) та модуля пружності (більше 600 ГПа). На формування типу ґратки нітридних покриттів найбільший вплив чинить теплота утворення та переважання нітридів з одним типом кристалічної ґратки.

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+C14) Cr₁₅Fe₂₀Co₁₅Ni₃₀Mo₁₀Ta₅Ti₅, 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 ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Yeh J.W., Lin S.J., Gan J.Y., Chen S.K. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes. *Advanced Engineering Materials*. 2004. Vol. 6, No 5. P. 299–303.
2. Yeh J.W., Chen Y.L., Lin S.J., Chen S.K. High-entropy alloys – a new era of exploitation. *Materials Science Forum*. 2007. Vol. 560. P. 1–9.
3. Zhang Y., Zuo T.T., Tang Zh., Gao M.C., Dahmen K.A., Liaw P.K., Lu Z.P. Microstructures and properties of high-entropy alloys. *Progress in Materials Science*. 2014. Vol. 61. P. 1–93.
4. Murty B.S., Yeh J.-W., Ranganathan S. High-entropy alloys. 1 st. Butterworth-Heinemann, 2014. 218 p.
5. Miracle D.B., Senkov O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Materialia*. 2017. Vol. 122. P. 448–511.
6. George E.P., Raabe D., Ritchie R.O. High-entropy alloys. *Nature Reviews Materials*. 2019. Vol. 4, No 8. P. 515–534.
7. Древаль Л.А. Агравал П.Г., Турчанин М.А. Высокоэнтропийные сплавы как материалы, имеющие в основе множество базовых элементов. *Вісник Донбаської державної машинобудівної академії*. 2014. Vol. 1, № 32. С. 58–64.
8. Singh A.K., Kumar N., Dwivedi A., Subramaniam A. A geometrical parameter for the formation of disordered solid solutions in multi-component alloys. *Intermetallics*. 2014. Vol. 53. P. 112–119.
9. Hsu U.S., Hung U.D., Yeh J.W., Chen S.K., Huang Y.S., Yang C.C. Alloying behavior of iron, gold and silver in AlCoCrCuNi-based equimolar high-entropy alloys. *Materials Science and Engineering: A*. 2007. Vol. 460–461. P. 403–408.
10. Li A., Zhang X. Thermodynamic analysis of the simple microstructure of AlCrFeNiCu high-entropy alloy with multi-principal elements. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*. 2009. Vol. 22, No 3. P. 219–224.

11. Hsu U.S., Hung U.D., Yeh J.W., Chen S.K., Huang Y.S., Yang C.C. Alloying behavior of iron, gold and silver in AlCoCrCuNi-based equimolar high-entropy alloys. *Materials Science and Engineering: A*. 2007. Vol. 460–461. P. 403–408.
12. Zhang Y., Lin J., Zhou Y.J. Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys. *Advanced Engineering Materials*. 2008. Vol. 10, No 6. P. 534–538.
13. Zhou Y.J., Zhang Y., Wang Y.L., Chen G.L. Solid solution alloys of AlCoCrFeNiTi_x with excellent room-temperature mechanical properties. *Applied Physics Letters*. 2007. Vol. 90, No 18. P. 181904.
14. Zhang Y., Zhou Y.J. Solid solution formation criteria for high entropy alloys. *Materials Science Forum*. 2007. Vol. 561–565. P. 1337–1339.
15. Yang X., Zhang Y., Liaw P.K. Microstructure and compressive properties of NbTiVTaAl_x high entropy alloys. *Procedia Engineering*. 2012. Vol. 36. P. 292–298.
16. Guo S., Liu C.T. Phase stability in high entropy alloys: formation of solid-solution phase or amorphous phase. *Progress in Natural Science: Materials International*. 2011. Vol. 21, No 6. P. 433–446.
17. Senkov O.N., Senkova S.V., Woodward C. Effect of aluminum on the microstructure and properties of two refractory high-entropy alloys. *Acta Materialia*. 2014. Vol. 68. P. 214–228.
18. Ren M.X., Li B.S., Fu H.Z. Formation condition of solid solution type high-entropy alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2013. Vol. 23, No 4. P. 991–995.
19. Guo S., Ng C., Lu J., Liu C.T. Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys. *Journal of Applied Physics*. 2011. Vol. 109, No 10. P. 103505.
20. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П. Новый класс материалов – высокоэнтروпийные сплавы и покрытия.

Вестник Тамбовского Университета. Серия: Естественные и технические науки. 2013. Т. 18, № 4–2. С. 1938–1940.

21. Tsai M.-H., Yeh J.-W. High-entropy alloys: a critical review. *Materials Research Letters*. 2014. Vol. 2, No 3. P. 107–123.

22. Hemphill M.A., Yuan T., Wang G.Y., Yeh J.W., Tsai C.W., Chuang A., Liaw P.K. Fatigue behavior of Al_{0.5}CoCrCuFeNi high entropy alloys. *Acta Materialia*. 2012. Vol. 60, No 16. P. 5723–5734.

23. Chen Y.Y., Dual T., Hung U.D., Schin H.C. Microstructure and electrochemical properties of high entropy alloys – a comparison with type-304 stainless steel. *Corrosion Science*. 2005. Vol. 47, No 9. P. 2257–2279.

24. Cui H., Wang Y., Guo X., Wang J. Microstructural evolution and corrosion behavior of directionally solidified FeCoNiCrAl high entropy alloy. *China Foundry*. 2011. Vol. 8, No 3. P. 259–263.

25. Zhang Y., Ma S.G., Qiao J.W. Morphology transition from dendrites to equiaxed grains for AlCoCrFeNi high-entropy alloys by copper mold casting and bridgman solidification. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2012. Vol. 43, No 8. P. 2625–2630.

26. Stepanov N.D., Yurchenko N., Tikhonovsky M., Salishchev G. Effect of carbon content and annealing on structure and hardness of the CoCrFeNiMn-based high entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016. Vol. 687. P. 59–71.

27. Varalakshmi S., Kamaraj M., Murty B.S. Synthesis and characterization of nanocrystalline AlFeTiCrZnCu high entropy solid solution by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds*. 2008. Vol. 460, No 1–2. P. 253–257.

28. Praveen S., Murty B.S., Kottada R.S. Alloying behavior in multi-component AlCoCrCuFe and NiCoCrCuFe high entropy alloys. *Materials Science and Engineering: A*. 2012. Vol. 534. P. 83–89.

29. Юркова А.И., Чернявский В.В., Кравченко А.И. Формирование структуры и фазового состава нанокристаллического

сплава CuNiAlFeCr методом механічного легирования. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2014. Т. 36, № 4. Р. 477–490.

30. Юркова А.И., Чернявский В.В., Романенко Ю.Н. Структура та фазовий склад високоентропійного AlCuNiFeTi сплаву, отриманого методом механічного легування. *Металознавство та обробка металів*. 2014. №. 4. Р. 11–18.

31. Чернявський В.В., Юркова О.І., Кушнір В.В., Степанов О.В. Високоентропійні AlCoFeCrVNi та AlCoFeCrVTi сплави, отримані механічним легуванням і наступним спіканням. *Металознавство та обробка металів*. 2018. №. 4. С. 35–42.

32. Чернявський В.В., Гущик Д.В., Юркова О.І. Фазово-структурний стан високоентропійного AlCoNiFeCrTi сплаву в процесі механічного легування та гомогенізації. *Металознавство та обробка металів*. 2019. № 1. С. 3–8.

33. Марич М.В., Мамонова А.А., Баглюк Г.А. Вплив технологічної схеми виготовлення на структуру та властивості високоентропійних сплавів системи Ti–Cr–Fe–Ni–Cu. *Металознавство та обробка металів*. 2018. Т. 86, № 2. С. 36–44.

34. Chang H.-W., Huang P.-K., Davison A., Yeh J.-W., Tsau C.-H., Yang C.-C. Nitride films deposited from an equimolar Al–Cr–Mo–Si–Ti alloy target by reactive direct current magnetron sputtering. *Thin Solid Films*. 2008. Vol. 516, No 18. P. 6402–6408.

35. Huang P.-K., Yeh J.-W. Inhibition of grain coarsening up to 1000°C in (AlCrNbSiTiV)N superhard coatings // *Scripta Materialia*. 2010. Vol. 62, № 2. P. 105–108.

36. Lin C.H., Duh J.G., Yeh J.W. Multi-component nitride coatings derived from Ti–Al–Cr–Si–V target in RF magnetron sputter. *Surface and Coatings Technology*. 2007. Vol. 201, No 14. P. 6304–6308.

37. Braic V., Balaceanu M., Braic M., Vladescu A., Panseri S., Russo A. Characterization of multi-principal-element (TiZrNbHfTa)N and

(TiZrNbHfTa)C coatings for biomedical applications. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2012. Vol. 10. P. 197–205.

38. Braeckman B.R., Boydens F., Hidalgo H., Dutheil P., Jullien M., Thomann A.-L., Depla D. High entropy alloy thin films deposited by magnetron sputtering of powder targets. *Thin Solid Films*. 2015. Vol. 580. P. 71–76.

39. Chuang M.-H., Tsai M.-H., Tsai C.-W., Yang N.-H., Chang S.-Y., Yeh J.-W., Chen S.-K., Lin S.-J. Intrinsic surface hardening and precipitation kinetics of $\text{Al}_{0.3}\text{CrFe}_{1.5}\text{MnNi}_{0.5}$ multi-component alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2013. Vol. 551. P. 12–18.

40. Feng X., Tang G., Ma X., Sun M., Wang L. Characteristics of multi-element (ZrTa NbTiW)N films prepared by magnetron sputtering and plasma based ion implantation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2013. Vol. 301. P. 29–35.

41. Chen J.-H., Hua P.-H., Chen P.-N., Chang C.-M., Chen M.-C., Wu W. Characteristics of multi-element alloy cladding produced by TIG process. *Materials Letters*. 2008. Vol. 62, No 16. P. 2490–2492.

42. Hsieh K.-C., Yu C.-F., Hsieh W.-T., Chiang W.-R., Ku J. S., Lai J.-H., Tu C.-P., Yang C.C. The microstructure and phase equilibrium of new high performance high-entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. Vol. 483, No 1–2. P. 209–212.

43. Chen J.H., Chen P.N., Lin C.M., Chang C.M., Chang Y.Y., Wu W. Microstructure and wear properties of multicomponent alloy cladding formed by gas tungsten arc welding (GTAW). *Surface and Coatings Technology*. 2009. Vol. 203, No 20–21. P. 3231–3234.

44. Huang C., Zhang Y.Z., Vilar R. Microstructure characterization of laser clad TiVCrAlSi high entropy alloy coating on Ti-6Al-4V substrate. *Advanced Materials Research*. 2010. Vol. 154–155. P. 621–625.

45. Huang C., Zhang Y., Vilar R., Shen J. Dry sliding wear behavior of laser clad TiVCrAlSi high entropy alloy coatings on Ti–6Al–4V substrate. *Materials & Design*. 2012. Vol. 41. P. 338–343.
46. Горбань В.Ф., Андреев А.А., Шагинян Л.Р., Фирстов С.А., Карпец М.В., Даниленко Н.И. Высокоэнтропийные покрытия – структура и свойства. *Сверхтвердые материалы*. 2018. № 2. С. 19–36.
47. Юркова О.І., Матвеев О.М., Чернявський В.В., Сисоєв М.О. Високоентропійні AlCoNiFeCrTiV_x покриття, отримані електронно-променеви́м наплавленням. *Металознавство та обробка металів*. 2019. Т. 90, № 2. Р. 52–61.
48. Yao C.-Z., Zhang P., Liu M., Li G.-R., Ye J.-Q., Liu P., Tong Y.-X. Electrochemical preparation and magnetic study of Bi–Fe–Co–Ni–Mn high entropy alloy. *Electrochimica Acta*. 2008. Vol. 53, No 28. P. 8359–8365.
49. Шульце Г. Металлофизика. М.: Мир, 1971. 503 с.
50. Wang Y.P., Li B.S., Ren M.X., Yang C., Fu H.Z. Microstructure and compressive properties of AlCrFeCoNi high entropy alloy. *Materials Science and Engineering: A*. 2008. Vol. 491, No 1–2. P. 154–158.
51. Li C., Li J.C., Zhao M., Jiang Q. Effect of aluminum contents on microstructure and properties of Al_xCoCrFeNi alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010. Vol. 504. P. S515–S518.
52. Li C., Li J.C., Zhao M., Jiang Q. Effect of alloying elements on microstructure and properties of multiprincipal elements high-entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. Vol. 475, No 1–2. P. 752–757.
53. Manzoni A., Daoud H., Völkl R., Glatzel U., Wanderka N. Phase separation in equiatomic AlCoCrFeNi high-entropy alloy. *Ultramicroscopy*. 2013. Vol. 132. P. 212–215.
54. Wang W.-R., Wang W.-L., Yeh J.-W. Phases, microstructure and mechanical properties of Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys at elevated temperatures. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. Vol. 589. P. 143–152.

55. Kao Y.-F. Microstructure, thermophysical and electrical properties in $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ ($0 \leq x \leq 2$) high-entropy alloys. *Materials Science and Engineering B*. 2009. Vol. 163, № 3. P. 184–189.
56. Zhang K.B., Fu Z.Y., Zhang J.Y., Shi J., Wang W.M., Wang H., Wang Y.C., Zhang Q.J. Annealing on the structure and properties evolution of the CoCrFeNiCuAl high-entropy alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010. Vol. 502, No 2. P. 295–299.
57. Chen M.-R., Lin S.-J., Yeh J.-W., Chen S.-K., Huang Y.-S., Tu C.-P. Microstructure and properties of $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrCuFeNiTi}_x$ ($x=0-2.0$) high-entropy alloys. *Materials transactions*. 2006. Vol. 47, No 5. P. 1395–1401.
58. Dolique V., Thomann A.-L., Braut P., Tessier T., Gillon P. Complex structure/composition relationship in thin films of AlCoCrCuFeNi high entropy alloy. *Materials Chemistry and Physics*. 2009. Vol. 117, No 1. P. 142–147.
59. Singh S., Wanderka N., Murty B.S., Glatzel U., Banhart J. Decomposition in multi-component AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy. *Acta Materialia*. 2011. Vol. 59, No 1. P. 182–190.
60. Dolique V., Thomann A.-L., Braut P., Tessier Y., Gillon P. Thermal stability of AlCoCrCuFeNi high entropy alloy thin films studied by in-situ XRD analysis. *Surface and Coatings Technology*. 2010. Vol. 204, No 12–13. P. 1989–1992.
61. Tariq N.H., Naeem M., Hasan B.A., Akhter J.I., Siddique M. Effect of W and Zr on structural, thermal and magnetic properties of AlCoCrCuFeNi high entropy alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2013. Vol. 556. P. 79–85.
62. Wen L.H., Kou H.C., Li J.S., Xue X.Y., Zhou L. Effect of aging temperature on microstructure and properties of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy. *Intermetallics*. 2009. Vol. 17, No 4. P. 266–269.
63. Kuznetsov A.V., Shaysultanov D.G., Stepanov N.D., Salishchev G.A., Senkov O.N. Tensile properties of an AlCrCuNiFeCo high-

entropy alloy in as-cast and wrought conditions. *Materials Science and Engineering: A*. 2012. Vol. 533. P. 107–118.

64. Kuznetsov A.V., Shaysultanov D.G., Stepanov N.D., Salishchev G.A., Senkov O.N. Superplasticity of AlCoCrCuFeNi high entropy alloy. *Materials Science Forum*. 2012. Vol. 735. P. 146–151.

65. Zhuang Y.X., Liu W.J., Chen Z.Y., Xue H.D., He J.C. Effect of elemental interaction on microstructure and mechanical properties of FeCoNiCuAl alloys. *Materials Science and Engineering: A*. 2012. Vol. 556. P. 395–399.

66. Senkov O.N., Wilks G.B., Miracle D.B., Chuang C. P., Liaw P.K. Refractory high-entropy alloys. *Intermetallics*. 2010. Vol. 18, No 9. P. 1758–1765.

67. Senkov O.N., Wilks G.B., Scott J.M., Miracle D.B. Mechanical properties of Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ and V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ refractory high entropy alloys. *Intermetallics*. 2011. Vol. 19, No 5. P. 698–706.

68. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Крапивка Э.П. Упрочнение и механические свойства литых высокоэнтروпийных сплавов. *Композиты и наноструктуры*. 2011. №. 2. С. 5–20.

69. Liu W.H., Wu Y., He J.Y., Nieh T.G., Lu Z.P. Grain growth and the Hall–Petch relationship in a high-entropy FeCrNiCoMn alloy. *Scripta Materialia*. 2013. Vol. 68, No 7. P. 526–529.

70. Otto F., Dlouhý A., Somsen Ch., Bei H., Eggeler G. The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy. *Acta Materialia*. 2013. Vol. 61, No 15. P. 5743–5755.

71. Zhu C., Lu Z.P., Nieh T.G. Incipient plasticity and dislocation nucleation of FeCoCrNiMn high-entropy alloy. *Acta Materialia*. 2013. Vol. 61, No 8. P. 2993–3001.

72. Tsai K.-Y., Tsai M.-H., Yeh J.-W. Sluggish diffusion in Co–Cr–Fe–Mn–Ni high-entropy alloys. *Acta Materialia*. 2013. Vol. 61, No 13. P. 4887–4897.

73. Tsau C.-H., Chang Y.-H. Microstructures and mechanical properties of TiCrZrNbN_x alloy nitride thin films. *Entropy*. 2013. Vol. 15, No 12. P. 5012–5021.
74. Li R., Gao J.C., Fan K. Study to microstructure and mechanical properties of Mg containing high entropy alloys. *Materials Science Forum*. 2010. Vol. 650. P. 265–271..
75. Shun T.-T., Hung C.-H., Lee C.-F. The effects of secondary elemental Mo or Ti addition in Al_{0.3}CoCrFeNi high-entropy alloy on age hardening at 700°C. *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. Vol. 495, No 1. P. 55–58.
76. Shun T.-T., Hung C.-H., Lee C.-F. Formation of ordered/disordered nanoparticles in FCC high entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010. Vol. 493, No 1–2. P. 105–109.
77. Tsai D.-C., Huang Y.-L., Lin S.-R., Liang S.-C., Shieu F.-S. Effect of nitrogen flow ratios on the structure and mechanical properties of (TiVCrZrY)N coatings prepared by reactive magnetron sputtering. *Applied Surface Science*. 2010. Vol. 257, No 4. P. 1361–1367.
78. Qiao J.W., Bao M.L., Zhao Y.Z., Yang H.Y., Wu Y.C., Zhang Y., Hawk J.A., Gao M.C. Rare-earth high entropy alloys with hexagonal close-packed structure. *Journal of Applied Physics*. 2018. Vol. 124, No 19. P. 195101.
79. Лившиц Б.Г. Металлография. М.: Металлургия, 1990. 236 с.
80. Структура и свойства металлов и сплавов: Справочник / Под ред. О.М. Барабаш, Ю.Н. Коваль. Киев: Наукова думка, 1986. 598 с.
81. Горбань В.Ф. О роли электронной концентрации в формировании кристаллической решетки и физико-механических характеристик высокоэнтропийных сплавов. 55-я Международная конференция «Актуальные проблемы прочности» (г. Харьков, 9-13 июня 2014 г.). Харьков, 2014. С. 254.

82. Shun T.-T., Chang L.-Y., Shiu M.-H. Microstructures and mechanical properties of multiprincipal component CoCrFeNiTi_x alloys. *Materials Science and Engineering: A*. 2012. Vol. 556. P. 170–174.

83. Mishra A.K., Samal S., Biswas K. Solidification behaviour of Ti–Cu–Fe–Co–Ni high entropy alloys. *Transactions of the Indian Institute of Metals*. 2012. Vol. 65, No 6. P. 725–730.

84. Senkov O., Zhang F., Miller J. Phase composition of a CrMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr high entropy alloy: comparison of experimental and simulated data. *Entropy*. 2013. Vol. 15, No 12. P. 3796–3809.

85. Ma S.G., Zhang Y. Effect of Nb addition on the microstructure and properties of AlCoCrFeNi high-entropy alloy. *Materials Science and Engineering: A*. 2012. Vol. 532. P. 480–486.

86. Hsu C.-Y., Wang W.-R., Tang W.-Y., Chen S.-K., Yeh J.-W. Microstructure and mechanical properties of new AlCo_xCrFeMo_{0.5}Ni high-entropy alloys. *Advanced Engineering Materials*. 2010. Vol. 12, No 1–2. P. 44–49.

87. Shun T.-T., Chang L.-Y., Shiu M.-H. Microstructure and mechanical properties of multiprincipal component CoCrFeNiMo_x alloys. *Materials Characterization*. 2012. Vol. 70. P. 63–67.

88. Hsu C.-Y., Juan C.-C., Wang W.-R., Sheu T.-S., Yeh J.-W., Chen S.-K. On the superior hot hardness and softening resistance of AlCoCr_xFeMo_{0.5}Ni high-entropy alloys. *Materials Science and Engineering: A*. 2011. Vol. 528, No 10–11. P. 3581–3588.

89. Погребняк А.Д., Багдасарян А.А., Якущенко И.В., Береснев В.М. Структура и свойства высокоэнтропийных сплавов и нитридных покрытий на их основе. *Успехи химии*. 2014. №83 (11). С. 1027–1061.

90. Juan C.-C., Tsai M.-H., Tsai C.-W., Lin C.-M., Wang W.-R., Yang C.-C., Chen S.-K., Lin S.-J., Yeh J.-W. Enhanced mechanical properties

of HfMoTaTiZr and HfMoNbTaTiZr refractory high-entropy alloys. *Intermetallics*. 2015. Vol. 62. P. 76–83.

91. Stepanov N.D., Shaysultanov D.G., Salishchev G.A., Tikhonovsky M.A., Oleynik E.E., Tortika A.S., Senkov O.N. Effect of V content on microstructure and mechanical properties of the CoCrFeMnNiV_x high entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015. Vol. 628. P. 170–185.

92. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Даниленко Н.И., Копылов В.И. Влияние пластической деформации на фазовый состав и свойства высокоэнтروпийных сплавов. *Наукові нотатки*. 2016. Вип. 54. С. 326–338.

93. Jia Y., Zhang L., Li P., Ma X., Xu L., Wu S., Jia Y., Wang G. Microstructure and mechanical properties of Nb–Ti–V–Zr refractory medium-entropy alloys. *Frontiers in Materials*. 2020. Vol. 7. P. 172.

94. Laplanche G., Gadaud P., Bärsch C., Demtröder K., Reinhart C., Schreuer J., George E.P. Elastic moduli and thermal expansion coefficients of medium-entropy subsystems of the CrMnFeCoNi high-entropy alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. Vol. 746. P. 244–255.

95. Wang W.L., Meng L.-J., Li L.-H., Hu L., Zhou K., Kong Z.-H., Wei B.-B. An experimental study of thermophysical properties for quinary high-entropy NiFeCoCrCu/Al alloys. *Chinese Physics Letters*. 2016. Vol. 33, No 11. P.116102.

96. Tsai C.W., Chen Y.-L., Tsai M.-H., Yeh J.-W., Shun T.-T., Chen S.-K. Deformation and annealing behaviors of high-entropy alloy Al_{0.5}CoCrCuFeNi. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. Vol. 486, No 1–2. P. 427–435.

97. Jiang L., Li Y., Dong Y., Wang T., Cao Z., Li T. Annealing effects on the microstructure and properties of bulk high-entropy CoCrFeNiTi_{0.5} alloy casting ingot. *Intermetallics*. 2014. Vol. 44. P. 37–43.

98. Chen S.T., Tang W.-Y., Kuo Y.-F., Chen S.-Y., Tsau C.-H., Shun T.-T., Yeh J.-W. Microstructure and properties of age-hardenable

$Al_xCrFe_{1.5}MnNi_{0.5}$ alloys. *Materials Science and Engineering: A*. 2010. Vol. 527, No 21–22. P. 5818–5825.

99. Takeuchi A., Inoue A. Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element. *Materials transactions*. 2005. Vol. 46, No 12. P. 2817 – 2829.

100. Физические величины: Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Москва: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.

101. Григорович В.К. Периодический закон Менделеева и электронное строение металлов. Москва: Наука, 1966. 287 с.

102. Андреев А.А., Саблев Л.П., Шулаев В.М., Григорьев С.Н. Вакуумно-дуговые устройства и покрытия. Харьков: ННЦ ХФТИ, 2005. 236 с.

103. Dollase W.A. Correction of intensities for preferred orientation in powder diffractometry: application of the March model. *Journal of Applied Crystallography*. 1986. Vol. 19, No 4. P. 267–272.

104. Rietveld H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*. 1969. Vol. 2, No 2. P. 65–71.

105. Карпець М.В. Застосування методу Рітвельда для аналізу дифрактометричних даних при високотемпературному „in-situ” дослідженні. *Труди Інститута проблем матеріалознавства ім. І.Н. Францевича НАН України. Серія «Моделювання в матеріалознавстві»*. 2008. №. 10. С. 43–47.

106. Кузьмичева Г.М. Порошкова дифрактометрия в матеріалознавстві. Часть II: Учебное пособие. Москва: МИТХТ., 2006. 84 с.

107. Игнатович С.Р., Закиев И.М. Универсальный микро/наноиндентометр «Микрон-гамма». *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2011. Т. 77, № 1. С. 61–67.

108. ISO 14577-1:2002 Metallic materials — Instrumented indentation test for hardness and materials parameters — Part 1: Test method. 1st ed. 2002. 25 p.

109. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. Книга 1. Гоулдстейн Дж. и др. Москва: Мир, 1984. 303с.

110. Физическое материаловедение. Учебник для вузов: Том 3. Методы исследования структурно-фазового состояния материалов/ Под ред. Б.А. Калина. Москва: МИФИ, 2008. 808 с.

111. Карпец М.В., Мисливченко О.М., Макаренко О.С., Крапівка М.О., Горбань В.Ф. Мікроструктура і фізико-механічні властивості високоентропійного сплаву AlCrCoNiCuFe_x . *Фізика і хімія твердого тіла*. 2014. Т. 15, № 3. С. 661–665.

112. Karpets' M.V., Myslyvchenko O.M., Makarenko O.S., Gorban' V.F., Krapivka M.O., Degula A.I. Effect of nickel on the structure and phase composition of the VCrMnFeCoNi_x high-entropy alloy. *Journal of Superhard Materials*. 2015. Vol. 37. P. 182–188.

113. Cheng J.B., Liang X.B., Xu B.S. Effect of Nb addition on the structure and mechanical behaviors of CoCrCuFeNi high-entropy alloy coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2014. Vol. 240. P. 184–190.

114. Nadutov V.M., Makarenko S.Yu., Volosevich P.Yu. Effect of aluminum on fine structure and distribution of chemical elements in high-entropy alloys $\text{Al}_x\text{FeNiCoCuCr}$. *The Physics of Metals and Metallography*. 2015. Vol. 116. P. 439–444.

115. Karpets M.V., **Makarenko E.S.**, Rokitskaya E.A., Gorban' V.F., Krapivka N.A., Tsebrii R.I., Kantsyr E.V. Effect of phase composition HEA FeCoNiCrVAl_x ($x = 0; 0,5; 1; 2; 3$) on mechanical properties. 5-th International conference *HighMatTech* (Kiev, October 5–8, 2015). Kiev, 2015. P.89.

116. Карпец М.В., **Макаренко О.С.**, Крапівка М.О., Рокицька О.А., Балицька І.Е., Харченко А.Б. Фазовий склад високоентропійних сплавів системи FeCoCrNiVAl_x ($x=0; 0,5; 1; 2; 3$). XIII Всеукраїнська науково-

практична конференція «Спеціальна металургія: вчора, сьогодні, завтра» (Київ, 21 квітня 2015 р.). – Київ, 2015. С.436.

117. Фирстов С.А., Милейко С.Т., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П. Модуль упругости высокоэнтропийных сплавов с ОЦК кристаллической решеткой. *Композиты и наноструктуры*. 2014. Т. 6, № 1. С. 3–17.

118. Механические свойства металлов и сплавов: Справочник. Л.В. Тихонов, В.А. Кононенко, Г.И. Прокопенко, В.А. Рафаловский. Киев: Наукова думка, 1986. 567 с.

119. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Печковский Э.П., Мамека Н.А. Уравнение индентирования. *Доп. НАН України*. 2007. № 12. С. 100–106.

120. **Makarenko O. S.**, Karpets M.V., Rokytska O.A., Gorban V.F., Krapivka M.O., Makarenko S. Yu. Effect of annealing on the phase composition and mechanical properties of high entropy alloy FeCoNiCrV. 6-th International conference HighMatTech-2019 (KyivOctober 28–30, 2019). Kyiv, 2019. P. 42.

121. Salishchev G.A., Tikhonovsky M.A., Shaysultanov D.G., Stepanov N.D., Kuznetsov A.V., Kolodiy I.V., Tortika A.S., Senkov O.N. Effect of Mn and V on structure and mechanical properties of high-entropy alloys based on CoCrFeNi system. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. Vol. 591. P. 11–21.

122. Tsai M.H., Tsai K.-Y., Tsai C.-W., Lee C., Juan C.-C., Yeh J.-W. Criterion for sigma phase formation in Cr- and V-containing high-entropy alloys. *Materials Research Letters*. 2013. Vol. 1, No 4. P. 207–212.

123. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П., Карпец М.В. Связь соотношения σ -фазы и ГЦК-фазы с электронной концентрацией литых двухфазных высокоэнтропийных сплавов. *Композиты и наноструктуры*. 2015. Т. 7, № 2. С. 72–84.

124. **Макаренко О.С.**, Карпец М.В., Рокицька О.А., Горбань В.Ф., Крапівка М.О. Вплив відпалу на фазовий склад та механічні властивості високоентропійного сплаву FeCoNiCrVAl_{0,5}. Міжнародна наукова

конференція «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 9» (Київ, 18–19 грудня, 2019). Київ, 2019. С. 119–121.

125. **Макаренко О.С.**, Карпець М.В., Рокицька О.А., Самелюк А.В. Фазовий склад та механічні властивості високоентропійного сплаву FeCoCrNiVAl. Міжнародна наукова конференція «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 10» (Київ, 10–11 грудня, 2020 р.). Київ, 2020. С. 265–268.

126. Karpets M.V., **Makarenko O.S.**, Gorban' V.F., Krapivka M.O., Rokitska O.A., Makarenko S.Yu. High-temperature phase transformations in multicomponent FeCoCrNiVAl alloy. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2016. V. 55. P.361–368.

127. Карпець М.В., **Макаренко О.С.**, Мисливченко М.О., Крапівка М.О., Цебрій Р.І., Макаренко С.Ю. Формування поверхневого шару на основі σ -фази в високоентропійному сплаві FeCoCrNiVAl. Міжнародна науково-технічна конференція молодих учених та студентів «Актуальні задачі сучасних технологій» (Тернопіль, 19-20 листопада, 2014 р.). Тернопіль, 2014. С. 52–53.

128. Karpets M.V., **Makarenko E.S.**, Rockitskaya E.A., Gorban' V.F., Krapivka N.A., Tsebrii R.I., Kantsyr E.V. Formation of coating on high-entropy FeCoCrNiVAl alloy during annealing. XV Міжнародна конференція «Фізика і технологія тонких плівок та наносистем» (Івано-Франківськ, 20–25 травня 2015р.). Івано-Фрпнківськ, 2015. С. 102.

129. Naohara T., Shinohara K. Sigma phase formation in Cr-Ni binary alloy system. *Scripta Metallurgica*. 1983. V.17. No 1. P. 111–114.

130. Карпець М.В., **Макаренко Е.С.**, Мысливченко А.Н., Крапівка Н.А., Горбань В.Ф. Высокотемпературный *in situ* рентгеноструктурный анализ тугоплавкого сплава NbCrMoVTa. IV Международная самсоновская конференция «Материалы тугоплавких соединений», (Киев, 21 – 23 мая 2014 г.). Киев, 2014. 2 CD. С. 68.

131. Laurent-Brocq M., Akhatova A., Perrière L., Chebini S., Sauvage X., Leroy E., Champion Y. Insights into the phase diagram of the CrMnFeCoNi high entropy alloy. *Acta Materialia*. – 2015. – Vol. 88. – P. 355–365.

132. Yao M.J., Pradeep K.G., Tasan C.C., Raabe D. A novel, single phase, non-equiatomic FeMnNiCoCr high-entropy alloy with exceptional phase stability and tensile ductility. *Scripta Materialia*. 2014. Vol. 72–73. P. 5–8.

133. Gorban V.F., Andreev A.A., Chikryzhov A.M., Karpets M.V., Krapivka N.A., Kovteba D.V., Ostroverkh A.A., Kanzir A.V., Samelyuk A.V. The phase composition and mechanical properties of vacuum coatings produced from equiatomic CrFeCoNiMn alloy. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2019. Vol. 58, No 1–2. P. 58–63.

134. Gorban' V.F., Andreev A.A., Chikryzhov A.M., Karpets M.V., Krapivka N.A., Dolomanov A.V., Ostroverkh A.A. Formation and physicochemical properties of high entropy oxide based on equiatomic alloy CrFeCoNiMn. *Journal of Superhard Materials*. 2019. Vol. 41, No 1. P. 38–42.

135. Карпец М.В., Макаренко Е.С., Мысливченко А.Н., Крапивка Н.А., Горбань В.Ф., Макаренко С.Ю. Высокотемпературное дифрактометрическое исследование особенностей окисления сплава FeCoNiMnCr. *Металлофиз. Новейшие технол.* 2014. Т.36, № 6. С. 829–840.

136. Карпец М.В., Макаренко Е.С., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Рокицкая Е.А., Канцыр Е.В., Цебрый Р.И. Влияние температуры на изменение фазового состава литого высокоэнтروпийного сплава FeCoNiMnCr. V Международная научно-техническая конференция «Перспективные технологии, материалы и оборудование в литейном производстве» (Краматорск, 21–25 сентября, 2015 г.). – Краматорск, 2015. С. 91.

137. Горбань В.Ф., Андреев А.А., Чикрыжов А.М., Карпец М.В., Крапивка Н.А., Долманов А.В., Островерх А.А. Получение и физико-механические свойства высокоэнтропийного оксида на основе

ЭКВИАТОМНОГО СПЛАВА CrFeCoNiMn. *Надтверді матеріали*. 2019. № 1. С. 51–57.

138. Laplanche G., Gadaud P., Horst O., Otto F., Eggeler G., George E.P. Temperature dependencies of the elastic moduli and thermal expansion coefficient of an equiatomic, single-phase CoCrFeMnNi high-entropy alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015. Vol. 623. P. 348–353.

139. Liu Y.X., Cheng C.-Q., Shang J.-I., Wang R., Li P., Zhao J. Oxidation behavior of high-entropy alloys $Al_xCoCrFeNi$ ($x=0.15, 0.4$) in supercritical water and comparison with HR3C steel. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2015. Vol. 25, No 4. P. 1341–1351.

140. Jiang J., Luo X. High temperature oxidation behaviour of AlCuTiFeNiCr high-entropy alloy. *Advanced Materials Research*. 2013. Vol. 652–654. P. 1115–1118.

141. Gali A., George E.P. Tensile properties of high- and medium-entropy alloys. *Intermetallics*. 2013. Vol. 39. P. 74–78.

142. Otto F., Yang Y., Bei H., George E.P. Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys. *Acta Materialia*. 2013. Vol. 61, No 7. P. 2628–2638.

143. Otto F., Hanold N.L., George E.P. Microstructural evolution after thermomechanical processing in an equiatomic, single-phase CoCrFeMnNi high-entropy alloy with special focus on twin boundaries. *Intermetallics*. 2014. Vol. 54. P. 39–48.

144. Pickering E.J., Munoz-Moreno R., Stone H.J., Jones N.G. Precipitation in the equiatomic high-entropy alloy CrMnFeCoNi. *Scripta Materialia*. 2016. Vol. 113. P. 106–109.

145. Stepanov N., Tikhonovsky M., Yurchenko N., Ziyabkin D., Klimova M., Zherebtsov S., Efimov A., Salishchev G. Effect of cryo-deformation on structure and properties of CoCrFeNiMn high-entropy alloy. *Intermetallics*. 2015. Vol. 59. P. 8–17.

146. Gludovatz B., Hohenwarter A., Catoor D., Chang E.H., George E.P., Ritchie R.O. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications. *Science*. 2014. Vol. 345, No 6201. P. 1153–1158.

147. Шульга В.О., Червоный И.Ф., Егоров С.Г., Грицай В.П. Физико-химический анализ процесса раскисления стали. *Металургія*. 2012. Т. 3, № 28. С. 42–58.

148. Otto F., Dlouhý A., Pradeep K.G., Kuběnová M., Raabe D., Eggeler G., George E.P. Decomposition of the single-phase high-entropy alloy CrMnFeCoNi after prolonged anneals at intermediate temperatures. *Acta Materialia*. 2016. Vol. 112. P. 40–52.

149. Karpets M.V., Gorban V.F., Rokitska O.A., Krapivka M.O., **Makarenko E.S.**, Samelyuk A.V. Features of high-temperature oxidation of high-entropy AlCrFe₃CoNiCu alloy. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2018. Vol.57. P.221–228.

150. Современные жаростойкие сплавы: Справочник. / С. Мровец, Т. Вербер; Под ред. С.Б. Масленкова. Москва: Металлургия, 1986. – 359 с.

151. Войтович Р. Окисление сплавов железа и меди с алюминием. *Журнал прикл. химии*. 1965. № 38 (4). с. 946–949.

152. Авиация: Энциклопедия. / Под ред. Г.П. Свищёва. Москва: Большая Российская Энциклопедия, 1994. 736 с.

153. Карпец М.В., Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., **Макаренко Е.С.**, Мысливченко А.Н. Рентгеноструктурный анализ высокоэнтропийного сплава Ni₃₀Cr₁₅Fe₂₀Co₁₅Mo₁₀Ta₅Ti₅. 4я Международная конференция HighMatTech (Киев, 7-11 октября 2013г.). Киев, 2013. С. 128.

154. Gorban' V.F., Karpets M.V., **Makarenko E.S.**, Kostenko A.D., Danilenko N.I. Friction of high-entropy Fe₂₅Cr₂₀Ni₂₀Mn₁₅Co₁₀Al₁₀ alloy for 65G steel. *Journal of Friction and Wear*. 2015. Vol. 36, No 4. P. 342–345.

155. **Makarenko E.S.**, Karpets M.V., Tsebrii R.I., Myslyvchenko O.M. X-ray diffraction studies of system Fe₂₅Ni₂₀Mn₁₅Co₁₀Cr₂₀Al₁₀ high-entropy alloy. Міжнародна конференція МКФТТПН-XIV «Фізика і технологія

тонких плівок та наносистем» (Івано-Франківськ, 20– 25 травня 2013 р.) Івано-Франківськ, 2013. С. 563.

156. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Печковский Э.П. Новая методология обработки и анализа результатов автоматического индентирования материалов: Монография. Київ: Логос, 2009. 82 с.

157. Крагельский И.В., Добычин М.Н., Комбалов В.С. Основы расчетов на трение и износ. Москва: Машиностроение, 1977. 526 с.

158. Wu J.M., Lin S.-J., Yeh J.-W., Chen S.-K., Huang Y.-S., Chen H.-C. Adhesive wear behavior of $Al_xCoCrCuFeNi$ high-entropy alloys as a function of aluminum content. *Wear*. 2006. Vol. 261, No 5–6. P. 513–519.

159. Фирстов С.А., Горбань В. Ф., Даниленко Н.И., Карпец М.В., Костенко А.Д. Триботехнические характеристики высокоэнтропийных сплавов. *Наноструктурное материаловедение*. 2013. №. 2. С. 63–70.

160. Карпец М.В., Горбань В.Ф., Мысливченко А.Н., Марченко С.В., Крапивка Н.А. Влияние содержания никеля на износостойкость литого высокоэнтропийного $VCrMnFeCoNi_x$. *Современная электрометаллургия*. 2015. №1. С. 56–60.

161. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Даниленко Н.И., Копылов В.И. Влияние пластической деформации на фазовый состав и свойства высокоэнтропийных сплавов. *Наукові нотатки*. 2016. Вип. 54. С. 326–338.

162. Tang K., Chen L.B., Wang S., Wei R., Yang Z.Y., Jiang F., Sun J. Development of a large size FCC high-entropy alloy with excellent mechanical properties. *Materials Science and Engineering: A*. 2019. Vol. 761. P. 138039.

163. *Материаловедение: Учебник для высших технических учебных заведений*. Арзамасов Б.Н., Сидорин И.И., Косолапов Г.В. и др. Москва: Машиностроение, 1986. 384 с.

164. Мысливченко О.М. Фазовий склад та зносостійкість високоентропійних стопів. *Металофіз.новітні технол.* 2019. Т. 41, No 7. С.889 –896.

165. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П., Карпец М.В., Пономарев С.С., Ковыляев В.А. Распределение элементов в литых многокомпонентных высокоэнтропийных однофазных сплавах с ОЦК кристаллической решеткой. *Композиты и Наноматериалы*. 2012. № 3. С. 48–64
166. Gorban' V.F., Andreyev A.A., Kartmazov G.N., Chikryzhov A.M., Karpets M.V., Dolomanov A.V., Ostroverkh A.A., Kantsyr E.V. Production and mechanical properties of high-entropic carbide based on the TiZrHfVNbTa multicomponent alloy. *Journal of Superhard Materials*. 2017. Vol. 39, No 3. P. 166–171.
167. Lai C.-H., Lin S.-J., Yeh J.-W., Chang S.-Y. Preparation and characterization of AlCrTaTiZr multi-element nitride coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2006. Vol. 201, No 6. P. 3275–3280.
168. Liang S.-C., Chang Z.-C., Tsai D.-C., Lin Y.-C., Sung H.-S., Deng M.-J., Shieu F.-S. Effects of substrate temperature on the structure and mechanical properties of (TiVCrZrHf)N coatings. *Applied Surface Science*. 2011. Vol. 257, No 17. P.7709–7713.
169. Huang P.-K., Yeh J.-W. Effects of substrate bias on structure and mechanical properties of (AlCrNbSiTiV)N coatings. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2009. Vol. 42, No 11. P.115401 (7pp).
170. Feng X., Tang G., Sun M., Ma X., Wang L., Yukimura K. Structure and properties of multi-targets magnetron sputtered ZrNbTaTiW multi-elements alloy thin films. *Surface and Coatings Technology*. 2013. Vol. 228. P. S424–S427.
171. Tsai D.-C., Shieu F.-S., Chang S.-Y., Yao H.-C., Deng M.-J. Structures and characterizations of TiVCr and TiVCrZrY films deposited by magnetron sputtering under different bias powers. *Journal of The Electrochemical Society*. 2010. Vol. 157, No 3. P. K25–K58.
172. Firstov S.A., Gorban' V.F., Danilenko N.I., Karpets M.V., Andreev A.A., **Makarenko E.S.** Thermal stability of superhard nitride coatings from

high-entropy multicomponent Ti–V–Zr–Nb–Hf alloy. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2014. Vol. 52, No 9–10. P. 560–566.

173. Hao Y.L., Li S.J., Sun S.Y., Zheng C.Y., Yang R. Elastic deformation behaviour of Ti–24Nb–4Zr–7.9Sn for biomedical applications. *Acta Biomaterialia*. 2007. Vol. 3, No 2. P. 277–286.

174. Schneider S.G., Nunes C.A., Rogero S.O., Higa O.Z., Bressiani J.C. Mechanical properties and cytotoxic evaluation of the Ti–3Nb–13Zr alloy. *Biomecánica*. 2000. Vol. 8 (1). P. 84–87.

175. Фирстов С.А., В.Ф. Горбань, Печковский Э.П., Мамека Н.А. Связь прочностных характеристик материалов с показателями автоматического индентирования. *Материаловедение*. 2007. №. 11. С. 26–31.

176. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П., Даниленко Н.И., Карпец М.В. Механические свойства многокомпонентного титанового сплава. *Проблемы прочности*. 2010. №. 5. С. 187–198.

177. **Макаренко О.С.** Особливості фазового складу високоентропійного покриття TiZrVNbHf. Міжнародна науково-технічна конференція «Матеріали для роботи в екстремальних умовах-4» (Київ, 20–21 грудня 2012 р.). Київ, 2012. С.164–167.

ДОДАТКИ

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор науково-технічного
впроваджувального кооперативу
«ІОН-2»

А.О. Андреев

**Акт промислових випробувань твердосплавних фрез**

Ми, що нижче підписалися, від Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича, НАН України, пров. наук. співр. відділу № 22 фізики міцності і пластичності матеріалів д.т.н. Горбань В.Ф., м.н.с. відділу № 18 реологічних та фізико-хімічних основ технології порошкових матеріалів Макаренко О.С., керівник лабораторії Національного наукового центру «Харківський фізико-технічний інститут» к.т.н. В.О. Столбовий склали цей акт про те, що були проведені дослідно-виробничі випробування фрез з твердого сплаву, зміцнених нітридним покриттям VNbTiHfZrN .

Фрези з твердого сплаву зміцнені шляхом нанесення високоентропійних покриттів VNbTiHfZr з катоду, розробленого в ПІМ НАНУ, у Національному науковому центрі «Харківський фізико-технічний інститут» на модернізованій вакуумно-дуговій установці типу «Булат – б».

Випробування показали, що працездатність фрез після нанесення покриття з високоентропійного сплаву VNbTiHfZr підвищилася до 10 разів.

Від НВК «ІОН-2»
ст. інженер
Від ХФТІ
ст.н.сп., к.т.н

А.В. Долومانов

В.О. Столбовий

Від ПІМ НАНУ
пров. н. с.
м. н. с.

В.Ф. Горбань

О.С. Макаренко

ЗАТВЕРДЖУЮ

перший проректор

Сумського державного університету

проф. д.с.н. С. В. Леонов

«25» травня 2021 р.




АКТ

впровадження матеріалу кандидатської дисертації молодшого наукового співробітника Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України Макаренко Олени Сергіївни в навчальний процес.

Даним актом затверджується, що результати дисертаційної роботи Макаренко Олени Сергіївни «Особливості структурно-фазових перетворень та термостабільність високоентропійних сплавів системи Cr-Fe-Co-Ni і покриттів VNbTiHfZr», які представлені на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук, впроваджено в 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».

Декан факультету технічних систем
і енергоефективних технологій,
проф., к.т.н.



Гусак О. Г.

Зав. кафедрою прикладного матеріалознавства і
технології конструкційних матеріалів,
доц., к.т.н.



Гапонова О. П.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИССЕРТАЦІЇ

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 Fe₂₅Cr₂₀Ni₂₀Co₁₀Mn₁₅Al₁₀ 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 Fe₂₅Cr₂₀Ni₂₀Mn₁₅Co₁₀Al₁₀ 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 Al 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 AlCrFe₃CoNiCu 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 МКФТТПН - 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 сплаву $\text{Ni}_{30}\text{Cr}_{15}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{15}\text{Mo}_{10}\text{Ta}_5\text{Ti}_5$ / М.В. Карпец, С.А. Фирстов, В.Ф. Горбань, Н.А. Крапивка, **Е.С. Макаренко**, А.Н. Мысливченко // 4я Международная конференция 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. Карпець М.В. Формування поверхневого шару на основі σ -фази в високоентропійному сплаві FeCoCrNiVAl / М.В. Карпець, **О.С. Макаренко**, О.М. Мысливченко, М.О. Крапивка, Р.І. Цебрій, 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. Карпець М.В. Фазовий склад високоентропійних сплавів системи FeCoCrNiVAl_x (x=0; 0,5; 1; 2; 3) / М.В. Карпець, **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. Krapivka, 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).

ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

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).