МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

МИСЛИВЧЕНКО ОЛЕКСАНДР МИКОЛАЙОВИЧ

УДК 669.01:620.178.1:539.26

ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ СПЛАВІВ СИСТЕМИ Cr-Al-Fe-Co-Ni-Cu-Mn-V

Спеціальність 05.16.01 – металознавство та термічна обробка металів

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Київ – 2016

Дисертацією є рукопис.
Робота виконана в Національному технічному університеті України «Київський політехнічний інститут» Міністерства освіти і науки України на кафедрі металознавства та термічної обробки.

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор
Карпець Мирослав Васильович,
Інститут проблем матеріалознавства
ім. І.М. Францевича НАН України,
провідний науковий співробітник
відділу структурної хімії твердого тіла

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Борисова Алла Лукінічна,
Інститут електрозварювання
ім. Є.О. Патона НАН України,
провідний науковий співробітник

доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник
Рудь Олександр Дмитрович,
Інститут металофізики
ім. Г.В. Курдюмова НАН України,
завідувач лабораторією будови
рідких та аморфних металів

Захист відбудеться «5» квітня 2016 р. о 14^{30} на засіданні спеціалізованої вченої ради Д.26.002.12 при Національному технічному університеті України «Київський політехнічний інститут» за адресою: 03056, м. Київ, просп. Перемоги, 37, корпус 9, ауд. №.203

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут» за адресою: 03056, м. Київ, просп. Перемоги 37.

Автореферат розісланий «3» березня 2016 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 26.002.12 О.В. Степанов

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Потреба у використанні нових металевих матеріалів із високими фізико-механічними та експлуатаційними властивостями, що забезпечать необхідну надійність роботи готових виробів в екстремальних умовах, завжди була актуальною для розвитку сучасної техніки. Досягнення високих експлуатаційних властивостей залежить не лише від хімічного і фазового складу сплаву, а й і від його структури та умов обробки.

Традиційний підхід до розробки металевих сплавів полягає у виборі матеріалу основи залежно від головних вимог, які пред'являють до майбутнього виробу і легувальних елементів для надання необхідних технологічних і експлуатаційних властивостей. Таким чином створено велику кількість багатокомпонентних сплавів на основі одного компоненту, наприклад сталі, мідні, алюмінієві, титанові та ніколові сплави. В окремих випадках в основі сплаву можуть бути два або три компоненти, наприклад латуні на основі системи Cu-Zn, чи тінідур на основі Fe-Ni-Cr. Даний спосіб розробки матеріалів призводить до накопичення великого обсягу знань про сплави на основі одного елемента. Теорії щодо фазоутворення та формування властивостей також обмежуються сплавами на основі одного чи двох елементів. Такий дисбаланс стає більш яскраво вираженим зі збільшенням кількості компонентів, що входять до сплаву. Для п'ятикомпонентних систем і систем вищого порядку інформація про сплави, які знаходяться в центрі діаграми стану, нині відсутня. Все це призводить до зменшення кількості сплавів, які можуть використовуватися для отримання матеріалів та покриттів різного призначення.

Успішною спробою розробити нові багатокомпонентні матеріали є створення високоентропійних сплавів (ВЕСів), які є комбінацією декількох елементів, переважно не менш як п'яти, змішаних у приблизно рівних атомних пропорціях. В цьому випадку ентропія змішування елементів розплаву набуває максимального значення і її вклад перевищує ентальпію утворення певних дво- та трьохкомпонентгих інтерметалічних фаз, що є основною причиною відмінності фазоутворення та формування властивостей між ВЕСами і традиційними сплавами. Як наслідок, у багатьох випадках при кристалізації ВЕСів утворюються лише прості тверді розчини заміщення на основі ГЦК та ОЦК ґраток.

Підвищений інтерес багатьох вчених до ВЕСів як нових матеріалів, що можуть знайти практичне застосування, зумовлений властивостями, які вони демонструють. У першу чергу це їхня висока міцність в литому, відпаленому та деформованому станах у широкому інтервалі температур. Вона досягається внаслідок значного спотворення кристалічної ґратки (твердорозчинного зміцнення), що обумовлене наявністю в ній атомів різнорідних металів. Разом з тим можливе додаткове зміцнення в результаті формування наноструктур або структур, зумовлених спінодальним розпадом. Крім високої міцності ВЕСи характеризуються високою твердістю в литому і відпаленому станах. Для цього класу сплавів характерні термостабільність структури, властивостей, та висока зносостійкість.

Однією з корисних властивостей ВЕСів є можливість впливу на їх фазовий склад та структуру за допомогою зміни значення середньої електронної

концентрації сплаву: $VEC = \sum_{i=1}^{n} c_i \cdot N_i$, де c_i <1 – концентрація елемента в ат. %, n – число компонентів у сплаві, N_i – кількість електронів на зовнішніх орбіталях атома і-го елементу (s+d орбіталі для d-елементів та s+p для p-елементів). Це дає змогу регулювати показники фізико-механічних властивостей сплаву, без використання складних режимів термічної обробки. Однак, на даний момент, літературні дані про вплив концентрації хімічних елементів у ВЕСах на утворення заданих структур мають обмежений характер.

Оскільки вивчення змін структури нового класу сплавів, а також встановлення зв'язків між хімічним і фазовим складом, структурою та фізико-механічними властивостями є визначеними завданнями металознавства та термічної обробки металів як галузі науки, можна стверджувати, що зазначені дослідження відкривають можливість істотної модифікації структурного та фазового стану ВЕСів, які становлять значний інтерес для машинобудування, у чому і полягає актуальність даної роботи.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі металознавства та термічної обробки НТУУ «КПІ» і проводилась в межах держбюджетних НДР «Закономірності структуроутворення та зміцнення еквіатомних (високоентропійних) сплавів у порівнянні із складнолегованими сплавами на основі титану, заліза та цирконію» (№ держреєстрації 0112U002081, 2012-2015 рр.), «Основи створення наноструктурованих металевих матеріалів як з максимальним зміцненням, так і з регульованим поєднанням твердості та пластичності» (№ держреєстрації 0110U005585, 2010-2014 рр.).

Мета і завдання дослідження. Метою роботи було встановлення залежності між хімічним складом, структурою та фізико-механічними властивостями ВЕСів у литому, деформованому і відпаленому станах. На цій основі розробити сплави з високими показниками деформованості та зносостійкості.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі завдання:

1. Дослідити вплив концентрації хімічних елементів на фазовий склад, структуру та фізико-механічні властивості сплавів системи Cr-Ni-Co-Fe-Cu-Al.
2. Встановити вплив пластичної деформації на фазовий склад, текстуру, мікроструктуру та фізико-механічні властивості ВЕСів.
3. Визначити термічну стабільність фізико-механічних властивостей та фазового складу ВЕСу $CrMnFeCoNi_2Cu$ в деформованому стані.
4. Визначити фактори, що сприяють появі інтерметалічної σ-фази, та дослідити її вплив на зносостійкість ВЕСів системи $VCrMnFeCoNi_x$.

Об'єкт дослідження - ВЕСи, отримані методом аргонно-дугової плавки, процеси при їх фазоутворенні, формування мікроструктури та властивостей.

Предмет дослідження - кристалічна структура, текстура, мікроструктура, фізико-механічні, технологічні та експлуатаційні властивості литих, деформованих і відпалених ВЕСів.

Методи дослідження: рентгеноструктурний та мікрорентгеноспектральний аналізи, растрова електронна мікроскопія, металографія, мікроіндентування, енергодисперсійний рентгенофлуоресцентний аналіз.

Наукова новизна отриманих результатів. Розширено уявлення щодо теоретичних основ, формування фазового складу, структури та властивостей ВЕСів систем Cr-Ni-Co-Fe-Cu-Al, Cr-Ni-Co-Fe-Cu-Mn, Cr-Ni-Co-Fe-V-Mn отриманих шляхом аргонно-дугової плавки:

1. Вперше у системі Cr-Ni-Co-Fe-Cu-Al систематично вивчено фазовий склад, структуру та фізико-механічні характеристики ВЕСів. Показано, що в цій системі в досліджуваному концентраційному інтервалі зміни вмісту елементів (0-3 моль), присутні тверді розчини на основі фаз зі структурами типу ГЦК (A1), ОЦК (A2) і впорядкованої ОЦК (B2).

2. Встановлено, що тип твердого розчину в сплавах системи Cr-Ni-Co-Fe-Cu-Al визначається середньою електронною концентрацією сплаву. Значення середньої електронної концентрації, яке відповідає існуванню ОЦК і ГЦК фазовим складовим, залежить від наявності у сплаві елементів із високими позитивними значеннями (понад 6 кДж/моль) попарної ентальпії змішування, що зумовлює їхню ліквацію.

3. Вперше показано, що значення приведеного модуля пружності сплавів системи Cr-Ni-Co-Fe-Cu-Al не залежить від модуля пружності вихідних компонентів, які входять до сплаву, а визначається типом кристалічної ґратки сплаву та її періодом.

4. Вперше запропоновано ВЕС $CrMnFeCoNi_2Cu$ зі структурою ГЦК-фази, здатний до високого ступеня деформації (98 %) за кімнатної температури. Показано, що утворення текстури під час його прокатки подібне до текстуроутворення в металах з ГЦК структурою. Встановлено високу термічну стабільність фазового складу, структури та фізико-механічних властивостей ВЕСу $CrMnFeCoNi_2Cu$.

5. Вперше розроблено композиційний зносостійкий ВЕС $CrMnFeCoNi_xV$, зміцнений частинками інтерметалічної σ-фази. Показано, що у вивчених сплавах σ-фаза наявна не у вигляді бінарного чи потрійного інтерметаліду, а утворює невпорядкований твердий розчин заміщення всіх наявних у сплаві елементів. Вперше досліджено характеристики тертя даних сплавів в умовах абразивного зношування. Показано, що характеристики зносостійкості близькі до характеристик кращих зносостійких матеріалів, які використовуються в промисловості.

Практичне значення одержаних результатів. Одержані в роботі наукові результати і встановлені фізичні закономірності становлять практичний інтерес при створенні методичних та наукових основ розробки ВЕСів для цілеспрямованого керування їхніми структурою та властивостями, а також використанню цього класу сплавів при виготовленні виробів, які мають поліпшений комплекс властивостей.

Безпосередній практичний інтерес становлять:

– вплив концентрації хімічних елементів на фазовий склад, розподіл елементів між фазовими складовими, структуру та фізико-механічні властивості ВЕСів;

– аналіз зміни структури та фізико-механічних властивостей сплаву $CrMnFeCoNi_2Cu$ під час холодної пластичної деформації та подальшого відпалу.

– утворення інтерметаліду зі структурою σ-фази типу FeCr у системі $CrMnFeCoNi_xV$ та його вплив на розподіл елементів між фазовими складовими, фізико-механічні властивості та зносостійкість.

Покриття з розробленого в роботі сплаву CrMnFeCoNiV нанесено з використанням установки «Булат» на обойми зі сталі марки 20Х13, які застосовували під час пресування гумової суміші марки В-14. Випробовування здійснювали на виробничих потужностях ТОВ «Науково-впровадницьке підприємство Сумипластполімер». Під час роботи прес-форми на обойму діяли високі теплові та силові навантаження. Випробування показали, що середня стійкість обойми після нанесення покриття з ВЕСу VCrMnFeCoNi підвищилась з 4,5-5,0 до 10,0-14,0 тис. виготовлених виробів.

Особистий внесок здобувача. Пошук і критичний аналіз літературних даних, проведення експериментів з рентгенівської дифрактометрії, світлової металографії та вимірювання зносостійкості зразків здобувачем проведено самостійно.

Формулювання теми, постановка завдань, вибір об’єктів дослідження, а також обробку даних рентгеноструктурного аналізу та узагальнення результатів здійснювали разом з науковим керівником д.ф.-м.н., проф. Карпцем М.В.; отримання та відпал зразків відбувалося в ІПМ НАН України разом із к.т.н. Крапівкою М.О.; контроль хімічного складу здійснювався в центрі електронної мікроскопії НТУУ «КПІ» разом із м.н.с. Бибою Е. Г.; вимір мікротвердості й модуля пружності та обговорення отриманих результатів здійснювали в ІПМ НАН України разом з д.т.н. Горбанем В.Ф.; дослідження мікроструктури та розподілу елементів між фазовими складовими виконані в центрі електронної мікроскопії НТУУ «КПІ» разом із провідним інженером Романенко Ю.М.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дослідження доповідали і обговорювали на наукових конференціях і семінарах: Науково-технічної конференції викладачів, співробітників, аспірантів і студентів факультету технічних систем та енергоефективних технологій «Сучасні матеріали у промисловому виробництві» (Суми, 23-26 квітня 2013 р.); XVII Наукова конференція Тернопільського національного технічного університету ім. І. Пулюя (Тернопіль, 20-21 листопада 2013 р.); XII Всеукраїнська науково-практична конференція «Спеціальна металургія: вчора, сьогодні, завтра» (Київ, НТУУ «КПІ» 15.04.2014 р.); Международная научно-техническая конференция «Университетская наука», (Мариуполь, 20-21 мая 2014 г.); Международная конференция «Актуальные проблемы прочности» (Харьков, 9-13 июня 2014 г.); Восьмая международная конференция «Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий» (Киев, сентябрь 2014); XV International Conference Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (Ivano-Frankivsk, 11-16 May 2015).

Публікації. Основні положення за темою дисертаційної роботи опубліковано в 17 друкованих наукових працях, в тому числі 10 статей у наукових фахових виданнях, з них 2 статті у виданнях іноземних держав, 5 статей у виданнях України, які включені до міжнародних наукометричних баз та в 7 тезах доповідей в збірниках матеріалів наукових конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, п’яти розділів, висновків по розділах та загального висновку, списку використаних джерел літератури (139 найменувань) та додатків. Загальний обсяг роботи становить 163 сторінок, включаючи 57 рисунків та 29 таблиць. Акт виробничих випробовувань наведено в додатку на 2 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, її зв'язок з науковими програмами; сформульовано мету і завдання дослідження; визначено методи, об’єкт і предмет дослідження, наукову новизну та практичне значення отриманих результатів; наведено дані щодо публікації, апробації результатів дослідження, структури і обсягу дисертації; зазначено особистий внесок здобувача.

Перший розділ містить інформацію про методи отримання ВЕСів. Розглянуто методи литва, порошкової металургії і покриттів (вакуумно-дугових та магнетронних) з ВЕСів, вказано їх переваги та недоліки. Наведено різновиди типів кристалічних структур й проаналізовано умови їх виникнення в зазначених сплавах. Показано, що механічні властивості ВЕСів можуть відрізнятися від будь-яких складових компонентів сплаву та змінюватись в широкому інтервалі при зміні концентрації вихідних хімічних елементів або пластичній деформації.

На основі проведеного аналізу літературних джерел для отримання ВЕСів вибрано метод аргонно-дугової плавки. Показано перспективність дослідження цього класу матеріалів задля поліпшення їхніх властивостей.

У другому розділі наведено відомості про використані матеріали, методику отримання сплавів, а також методи досліджень, які використані в ході виконання дисертаційної роботи.

Усі зразки, розглянуті цій роботі, отримано методом аргонно-дугової плавки в печі МІФІ-9-3 у захисному середовищі аргону. Вихідним матеріалом були метали з чистотою близько 99 %. Охолодження розплаву після плавки відбувалось зі швидкістю близько 80-100 К/с. По завершенню процесу плавки хімічний склад контролювали за втратою маси під час плавки та з використанням рентгенофлуоресцентного аналізу на приладі «EXPERT 3L».

Рентгеноструктурні дослідження проводили на рентгенівських дифрактометрах ДРОН УМ-1 та Ultima IV в монохроматичному Cu-$K\alpha$ випромінюванні (λ=0,15418 нм), фокусування здійснювалося за методом Брега-Брентано. Як монохроматор використовували встановлений на дифрагованому пучку монокристал графіту. Обробку результатів виконували за допомогою програми для повнопрофільного аналізу рентгенівських спектрів PowderCell 2.4. При повнопрофільному аналізі дифракційних картин враховували наявність текстури в зразках за допомогою моделі March-Dollase.

Дослідження фізико-механічних характеристик матеріалу проводили методом мікроіндентування на установці «Мікрон-гамма» при навантаженні до F = 2,0 H алмазною пірамідкою Берковича з кутом заточки 65º, навантаження і розвантаження виконувалося автоматично протягом 30 с. Одночасно проводився запис діаграми навантаження, витримки і розвантаження в координатах F-h. Цей прилад

автоматично вираховує мікротвердість (H), приведений модуль Юнга (E_r), коефіцієнти пружності (ε_{es}) і повзучості (σ_{es}) у відповідності до міжнародного стандарту ISO 14577-1:2002(E).

Мікроструктурні дослідження здійснювали з використанням растрової електронної мікроскопії прилади Superprobe-733 і РЕМ-106І та оптичної мікроскопії Neophot 21.

Деформування зразків відбувалось послідовною прокаткою за кімнатної температури на прокатних станах ДУО-500, ДУО-300, КВАРТО-100, відпал зразків здійснювали у вакуумній печі СШВ-1,25/25-И.

Для визначення зносостійкості використано метод «тертя по нежорстко закріплених абразивних частинках» згідно з ГОСТ 23.208-79.

У Третьому розділі проаналізовано вплив концентрації вихідних хімічних елементів на сплави системи Cr-Ni-Co-Fe-Cu-Al. За отриманими експериментальними даними визначено параметри, що впливають на фазоутворення і формування властивостей.

У результаті додаткового введення до сплаву AlCrFeCoNi міді в кількості 0,5; 1,0; 2,0 та 3,0 моль її фазовий склад змінювався від одного твердого розчину на основі фази з ОЦК-структурою до трьох (ОЦК+ГЦК$_1$+ГЦК$_2$) (рис.1, табл.1). У всіх досліджених сплавах період ґратки твердого розчину на основі фази з ОЦК-структурою функціональної залежності не має, як і періоди ГЦК$_1$ та ГЦК$_2$ фазових складових.

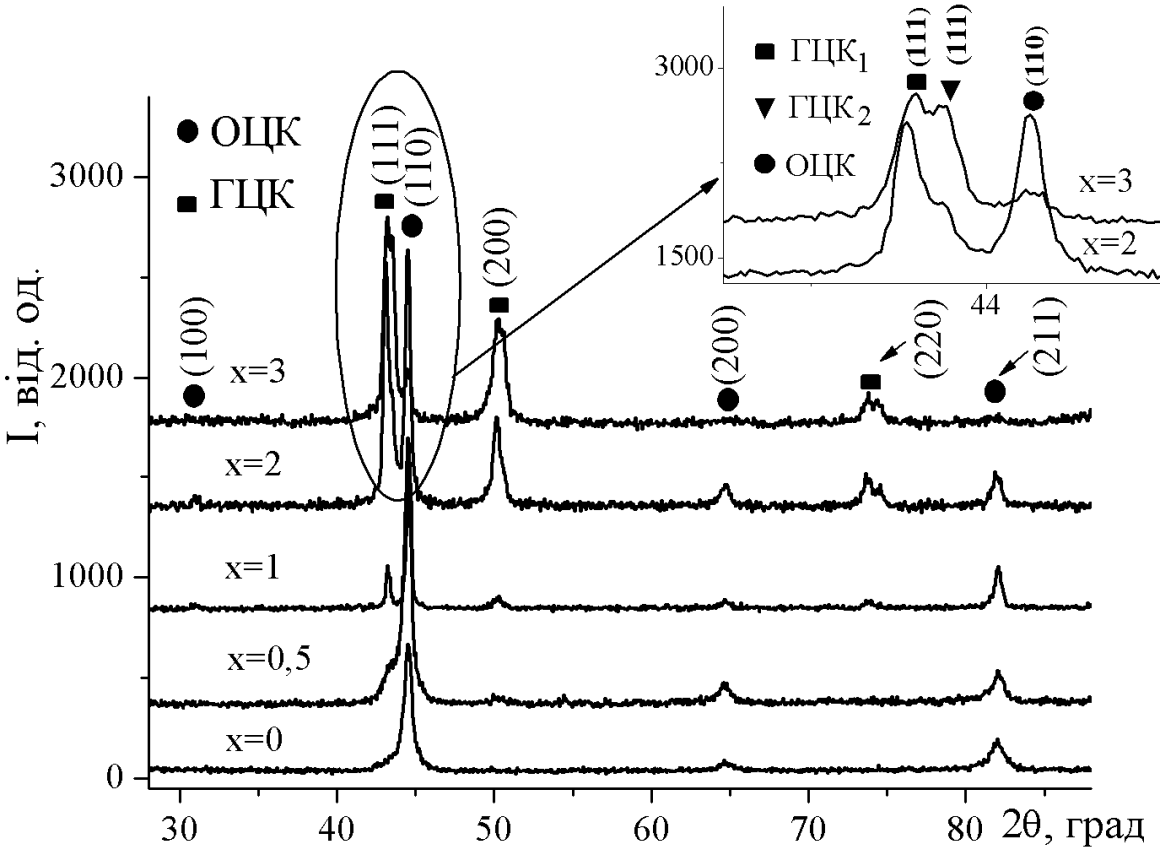


Рис. 1 – Дифрактограми сплавів системи AlCrFeCoNiCu$_x$, залежно від вмісту міді: а) x = 0; б) x = 0.5; в) x = 1; г-д) x = 2; ж) x = 3

Таблиця 1 – Фазовий склад, періоди ґратки, та механічні властивості сплавів системи $AlCrFeCoNiCu_x$

Сплав	Фазовий склад		Період ґратки, нм	Мікротвер-дість, ГПа	Модуль Юнга, ГПа
	Структура	% мас.			
AlCrFeCoNi	ОЦК	100	0,2884(2)	5,8±0,1	111±2,2
$AlCrFeCoNiCu_{0,5}$	ОЦК	88,5	0,2873(2)	6,1±0,3	109±8,7
	ГЦК	11,5	0,3600(9)		
AlCrFeCoNiCu	ОЦК	71	0,2883(2)	5,0±0,3	92±7,3
	ГЦК	29	0,3632(3)		
$AlCrFeCoNiCu_2$	ОЦК	41,5	0,2877(2)	4,2±0,2	89±7,1
	$ГЦК_1$	36,5	0,3634(8)		
	$ГЦК_2$	21	0,3603(8)		
$AlCrFeCoNiCu_3$	ОЦК	5	0,2877(8)	3,4±0,2	87±6,9
	$ГЦК_1$	51	0,3632(8)		
	$ГЦК_2$	44	0,3602(8)		

Структура сплаву AlCrFeCoNi складається з рівновісних зерен. При додаванні до нього 0,5 моль міді мікроструктура не змінюється, за виключенням того, що істотно зменшується розмір зерен, а міжзеренні границі декоруються тонким прошарком твердого розчину на основі фази з ГЦК-структурою. Решта сплавів мають дендритну будову. Локальний хімічний аналіз виявив, що міждендритні області більшості сплавів збагачені міддю, так у сплаві $AlCrFeCoNiCu_3$ міждендритна область на 73 % ат. складається з неї.

Найвищу мікротвердість має сплав $AlCrFeCoNiCu_{0,5}$ (6,1 ГПа), що відповідно до співвідношення Холла-Петча пояснюється його малим розміром зерен. У решті сплавів мікротвердість пропорційна об’ємному вмісту твердого розчину на основі фази з ГЦК-структурою.

За повної відсутності ніколу сплав $AlCrFeCoCuNi_x$ (де x = 0,5; 1,0; 2,0, 3,0 моль) не є однофазним (табл.2). По мірі зростання вмісту ніколу зменшується кількість твердого розчину на основі фази впорядкованої по типу B2; відбувається зниження мікротвердості та модуля Юнга, також мікроструктура сплавів змінювалася від дендритної до однорідної. Дендрити сплавів з x = 0 – 1,0 моль збагачені хромом, залізом, кобальтом, та асоціюються з твердим розчином на основі фази з ОЦК-структурою. У сплаві $AlCrFeCoCuNi_2$ дендритами вже є фаза на основі твердого розчину з ГЦК-структурою, збагачена ніколом, хромом і залізом. Аналіз отриманих даних показав, що саме підвищення середньої електронної концентрації первинної фази (дендриту) за рахунок входження до її складу ніколу та витіснення алюмінію в міждендритну область, є причиною зміни типу кристалічної ґратки. Періоди ґраток утворених фаз не мають функціональної залежності від вмісту ніколу в сплаві.

Таблиця 2 – Фазовий склад, періоди ґратки та механічні властивості сплавів системи $AlCrFeCoCuNi_x$

Сплав	Фазовий склад		Період ґратки, нм	Мікротвердість, ГПа	Модуль Юнга, ГПа
	Структура	мас. %			
AlCrCoCuFe	ОЦК	75	0,2880(2)	6,5±0,3	140±11,2
	ГЦК	25	0,3655(3)		
$AlCrCoCuFeNi_{0,5}$	ОЦК	74	0,2878(2)	6,0±0,3	128±10,2
	ГЦК	26	0,3639(3)		
AlCrCoCuFeNi	ОЦК	72	0,2878(2)	6,3±0,3	123±9,8
	ГЦК	28	0,3628(3)		
$AlCrCoCuFeNi_2$	ОЦК	8	0,2885(9)	4,6±0,2	103±8,2
	ГЦК	92	0,3602(2)		
$AlCrCoCuFeNi_3$	ГЦК	100	0,3598(2)	3,8±0,1	100±2,0

Додаткове введення кобальту до системи AlCrFeNiCu призводить до утворення твердого розчину на основі фази з ГЦК-структурою (табл. 3). У сплаві $AlCrFeNiCuCo_3$ зареєстровано два тверді розчини з ГЦК-структурою, які незначно відрізняються один від одного періодом ґратки. Періоди ґраток усіх фаз зменшуються зі збільшенням вмісту кобальту в сплавах. У всьому досліджуваному концентраційному інтервалі зміни вмісту кобальту спостерігається дендритний характер кристалізації. Якщо у сплавах з вмістом x=0, 0,5 і 1,0 моль кобальту дендрити асоціюються з твердим розчином на основі фази з ОЦК-структурою, то у сплавах з 2,0 і 3,0 моль – з твердим розчином на основі фази з ГЦК-структурою.

Таблиця 3 – Фазовий склад, періоди ґратки та механічні властивості сплавів системи $AlCrFeNiCuCo_x$

Сплав	Фазовий склад		Період ґратки, нм	Мікротвердість, ГПа	Модуль Юнга, ГПа
	Структура	% мас.			
AlCrFeNiCu	ОЦК	71	0,2887(2)	7,5±0,4	144±11,5
	ГЦК	29	0,3643(2)		
$AlCrFeNiCuCo_{0,5}$	ОЦК	65	0,2879(2)	6,8±0,3	118±9,4
	ГЦК	35	0,3629(2)		
AlCrFeNiCuCo	ОЦК	61	0,2878(2)	6,3±0,3	123±9,8
	ГЦК	39	0,3625(2)		
$AlCrFeNiCuCo_2$	ОЦК	14	0,2877(4)	5,6±0,3	135±10,8
	ГЦК	86	0,3602(2)		
$AlCrFeNiCuCo_3$	$ГЦК_1$	67	0,3590(4)	4,1±0,1	126±2,5
	$ГЦК_2$	33	0,3611(9)		

Мікротвердість сплавів по мірі збільшення вмісту кобальту зменшується, що спричинено зменшенням кількості твердого розчину на основі фази з ОЦК-структурою. Модуль пружності такої залежності не має, що обумовлено

стандартною ситуацією, коли існують дві протилежні тенденції при введенні кобальту. Перша – це зниження модуля пружності за рахунок збільшення кількості фази на основі твердого розчину з ГЦК-структурою, яка характеризується низьким модулем і друга – підвищення модуля внаслідок зменшення періоду ґратки.

Рентгеноструктурним аналізом встановлено, що додавання алюмінію, який має три електрони на зовнішній орбіталі та інтенсивно знижує середню електронну концентрацію сплаву, призводить до утворення твердого розчину на основі фази з ОЦК-структурою. Введення до сплаву цього елементу також підвищує мікротвердість (від 3,1 до 8,4 ГПа) та величину періодів ґраток усіх утворених фаз. Максимальне значення приведеного модуля пружності має сплав $CrFeNiCuCoAl_2$ (150 ГПа). Мікроструктура однофазного сплаву $CrFeNiCuCoAl_3$ складається з рівновісних зерен, решта сплавів даної системи мають типові для литва дендритні мікроструктури. В сплавах з вмістом алюмінію x = 0,5; 1,0; 2,0 моль міждендритна область має складну будову, оскільки в ній присутні вторинні дендрити. В кожному з цих трьох сплавів вторинні дендрити мають різну природу походження, так в $CrFeNiCuCoAl_{0,5}$ вони кристалізуються самостійно з рідкої фази, в еквіатомному сплаві – гетерогенно на поверхні первинного, та наслідують його геометрію, а в $CrFeNiCuCoAl_2$ виділяються у виді тонкого прикордонного прошарку між первинними дендритами та міждендритною областю.

Таблиця 4 – Фазовий склад, періоди ґратки та механічні властивості сплавів системи $CrFeNiCuCoAl_x$

Сплав	Фазовий склад		Період ґратки, нм	Мікротвердість, ГПа	Модуль Юнга, ГПа
	Структура	% мас.			
CrFeNiCuCo	$ГЦК_1$	65,5	0,3584(8)	3,1±0,1	119±2,3
	$ГЦК_2$	34,5	0,3608(8)		
$CrFeNiCuCoAl_{0,5}$	$ГЦК_1$	38	0,3600(8)	4,1±0,2	107±8,6
	$ГЦК_2$	33	0,3629(8)		
	ОЦК	29	0,2873(3)		
CrFeNiCuCoAl	$ГЦК_1$	16,5	0,3602(8)	6,3±0,3	123±9,8
	$ГЦК_2$	30	0,3630(8)		
	ОЦК	53,5	0,2876(3)		
$CrFeNiCuCoAl_2$	$ГЦК_1$	6	0,3617(9)	7,9±0,4	154±12,3
	$ГЦК_2$	17	0,3634(9)		
	ОЦК	77	0,2881(2)		
$CrFeNiCuCoAl_3$	ОЦК	100	0,2898(2)	8,4±0,1	143±2,8

Не дивлячись на те, що алюміній є найбільш легкоплавким серед усіх складових елементів сплаву, суттєвої його ліквації за даними локального хімічного аналізу не спостерігається, а вміст цього елементу в дендритах в більшості випадків навіть вищий, ніж в міждендритній області. Утворення в даній системі двох фаз на основі твердого розчину з ГЦК-структурою замість одного обумовлено особливостями синтезу, а саме більш повільною кристалізацією

Обчислення середньої електронної концентрації сплавів $AlCrCoNiCuFe_x$ (де 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 моль) показало, що їх середня кількість електронів на атом VEC~7,8 ел./ат. Це свідчить про те, що кожен сплав має складатися з суміші ГЦК+ОЦК фазових складових, причому співвідношення фаз не повинні суттєво відрізнятися. Рентгеноструктурний аналіз частково підтвердив цю думку – на усіх дифрактограмах фіксується лише два тверді розчини на основі фаз з ОЦК- та ГЦК-структурами, проте немає залежності між їх кількістю та вмістом заліза в сплаві табл. 5, тобто в даній системі залізо не є фазоутворючим елементом. Додавання феруму з малим атомним радіусом призводить до послідовного зниження періоду ґратки як в твердому розчині на основі фази з ОЦК- так і ГЦК-структурою, також існує закономірність між мікротвердістю та кількістю твердих розчинів на основі фаз з ОЦК- та ГЦК- структурами.

Таблиця 5 – Фазовий склад, періоди ґратки та механічні властивості сплавів системи $AlCrCoNiCuFe_x$

Сплав	Фазовий склад		Період ґратки, нм	Мікротвердість, ГПа	Модуль Юнга, ГПа
	Структура	% мас.			
AlCrCoNiCu	ОЦК	66	0,2890(2)	5,7±0,29	111±8,9
	ГЦК	34	0,3638(2)		
$AlCrCoNiCuFe_{0,5}$	ОЦК	61	0,2885(2)	5,6±0,28	121±9,7
	ГЦК	39	0,3637(2)		
AlCrCoNiCuFe	ОЦК	72,5	0,2878(2)	6,0±0,30	129±10,3
	ГЦК	27,5	0,3627(2)		
$AlCrCoNiCuFe_2$	ОЦК	13,5	0,2877(2)	4,9±0,24	131±10,5
	ГЦК	86,5	0,3612(2)		
$AlCrCoNiCuFe_3$	ОЦК	37	0,2877(2)	5,2±0,27	130±10,0
	ГЦК	63	0,3612(2)		

Сплави системи $FeNiCuCoAlCr_x$ у всьому досліджуваному концентраційному інтервалі зміни вмісту хрому кристалізуються з утворенням твердих розчинів на основі фаз з ОЦК- та ГЦК-структурами. Оскільки хром має 6 електронів на зовнішній орбіталі, то нами постійно фіксувалося збільшення кількості ОЦК фазової складової. В таблиці 6 представлено результати кількісного рентгеноструктурного аналізу. З даних таблиці видно, що при зміні вмісту хрому від 0 до 3 моль кількість твердого розчину на основі фази з ОЦК-структурою збільшується від 37 до 80 % мас. і, ймовірно, при більш високій концентрації хрому сплави можуть бути однофазними. Також зі збільшенням вмісту ОЦК фазової складової, в сплавах відбувається зростання мікротвердості та приведеного модуля пружності.

Аналіз отриманих результатів показав можливість керованого управління фазовим складом і, відповідно, фізико-механічними властивостями ВЕСів системи Cr-Al-Fe-Co-Ni-Cu шляхом зміни вмісту компонентів. Різні елементи, які присутні у сплаві по-різному впливають на середню електронну концентрацію сплаву. Варіації кількості елементів, які найбільш суттєво впливають на середню електронну концентрацію сплаву, дозволяють в широких межах змінювати його фазовий склад.

Таблиця 6 – Фазовий склад, періоди ґратки та механічні властивості сплавів системи $FeNiCuCoAlCr_x$

Сплав	Фазовий склад		Період ґратки, нм	Мікротвердість, ГПа	Модуль Юнга, ГПа
	Структура	% мас.			
FeNiCuCoAl	ОЦК	37	0,2872(3)	5,1±0,3	113±9
	ГЦК	63	0,3611(2)		
$FeNiCuCoAlCr_{0,5}$	ОЦК	40	0,2873(3)	5,6±0,3	128±10
	ГЦК	60	0,3609(3)		
FeNiCuCoAlCr	ОЦК	65	0,2875(2)	6,6±0,3	128±10
	ГЦК	35	0,3620(3)		
$FeNiCuCoAlCr_2$	ОЦК	75	0,2864(2)	7,2±0,4	131±11
	ГЦК	25	0,3606(3)		
$FeNiCuCoAlCr_3$	ОЦК	80	0,2864(2)	8,3±0,4	148±11
	ГЦК	20	0,3610(5)		

У четвертому розділі роботи наведено результати досліджень впливу холодної пластичної деформації ВЕСу $CrMnFeCoNi_2Cu$ на його фазовий склад структуру, текстуру, фізико-механічні властивості й термостабільність в деформованому стані. Зразки сплаву $CrMnFeCoNi_2Cu$ деформувались прокаткою, за кімнатної температури, на ступінь деформації 50, 70, 80, 90, 98 %.

Фазовий склад сплаву в литому стані – це два твердих розчини на основі фази з ГЦК-структурою, які відрізняються один від одного лише періодом ґратки. Таке розшарування твердого розчину на дві складові характерне для систем, які мають у своєму складі елемент схильний до ліквації. У даному випадку – це мідь, яка має високі значення ентальпії змішування з іншими елементами цього сплаву. На базі міді, під час кристалізації матричного розплаву ($ГЦК_2$), утворюється твердий розчин на основі фази з $ГЦК_1$-структурою з більшим періодом ґратки із-за більшого розміру атомів купруму. В усіх зразках фазовий склад якісно залишається незмінним (це тверді розчини на основі фаз з $ГЦК_1$- та $ГЦК_2$-структурами), змінюються лише співвідношення фаз і періоди кристалічних ґраток (табл. 7). Згідно з експериментальними даними, зі збільшенням величини деформації збільшується кількість твердого розчину на основі фази з $ГЦК_2$-структурою, який має менший період ґратки. Отже, під час деформації відбувається ущільнення початкової «розрихленої» кристалічної ґратки сплаву і домінуючим стає твердий розчин на основі фази з $ГЦК_2$-структурою (табл. 7).

При побудові прямих полюсних фігур і відповідних їм теоретичних гномостереографічних проекцій встановлено, що під час холодної прокатки ВЕСу $CrMnFeCoNi_2Cu$ кристаліти переважно орієнтуються так, що в площині прокату встановлюється діагональна площина кубу (110), а кристалографічний напрям $<\bar{2}11>$ співпадає з напрямом прокатки. Відповідно досліджений ВЕС, фазовий склад якого складається з двох твердих розчинів з ГЦК-структурою, під час прокатки підпорядковується тим самим закономірностям утворення текстур (утворення

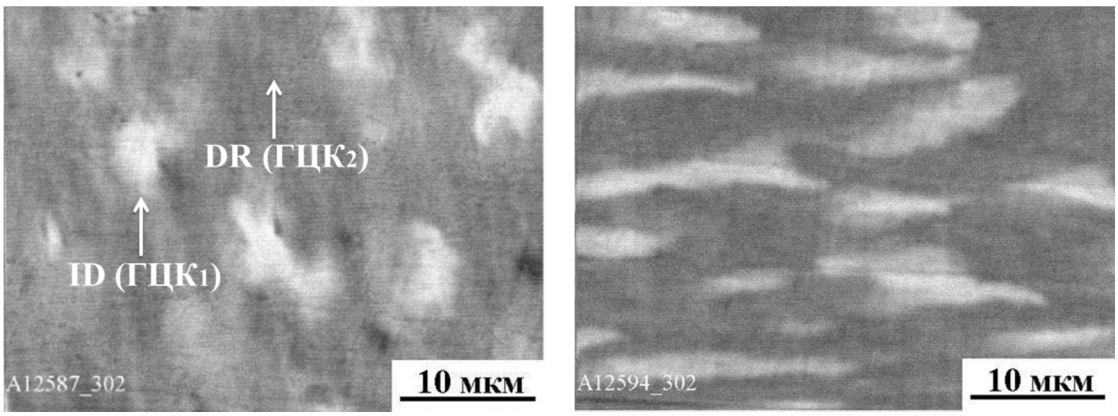
текстури з основними компонентами {110} <112>), що й інші метали та сплави з ГЦК-структурою.

Таблиця 7 – Результати рентгеноструктурного аналізу сплаву $CrMnFeCoNi_2Cu$ залежно від ступеня деформації

Стан зразка	ГЦК$_1$			ГЦК$_2$		
	% мас.	а, нм	τ_{hkl}*	% мас.	а, нм	τ_{hkl}*
литий	36,5	0,3633(4)	$(0,50)_{200}$	63,5	0,3597(3)	$(0,58)_{200}$
50 %	12,6	0,3635(5)	$(0,39)_{200}$	87,4	0,3589(4)	$(0,54)_{200}$
70 %	12,4	0,3641(6)	$(0,47)_{200}$	87,6	0,3598(4)	$(0,61)_{200}$
80 %	11,6	0,3635(7)	$(0,35)_{220}$	88,4	0,3586(5)	$(0,46)_{220}$
90 %	11,4	0,3634(8)	$(0,30)_{220}$	88,6	0,3595(6)	$(0,37)_{220}$
98 %	10.0	0.3633(9)	$(<0,3)_{220}$	90.0	0.3596(8)	$(<0,3)_{220}$

τ_{hkl}^* коефіцієнт та вісь текстури

Результати растрової електронної мікроскопії добре узгоджуються з результатами рентгеноструктурного аналізу. На мікроструктурах спостерігаються світла і темна області, що асоціюються в нас з твердими розчинами на основі фаз з ГЦК$_1$- та ГЦК$_2$-структурами відповідно (рис. 2). Зі збільшенням ступеня деформації світла фаза витягується уздовж напряму прокатки, і утворюється типова волокниста структура прокатки. На мікроструктурі сплаву, деформованого на 98 %, вже не спостерігається чітких меж поділу фаз. Тобто прокатка цього сплаву призводить до дифузії між структурними складовими і сприяє утворенню однорідної структури.



а б

Рис. 2 – Мікроструктура у відбитих електронах сплаву $CrMnFeCoNi_2Cu$ залежно від ступеня деформації: а) литий стан; б) 70 %

Результати вимірювання фізико-механічних властивостей представлено в табл. 8. Відношення мікротвердості до приведеного модуля пружності (H/E_r) для сплаву деформованого на 90 та 98 % складає 0,044, що, згідно з літературними даними характерно для чистих металів і низьколегованих сплавів в нанокристалічному стані.

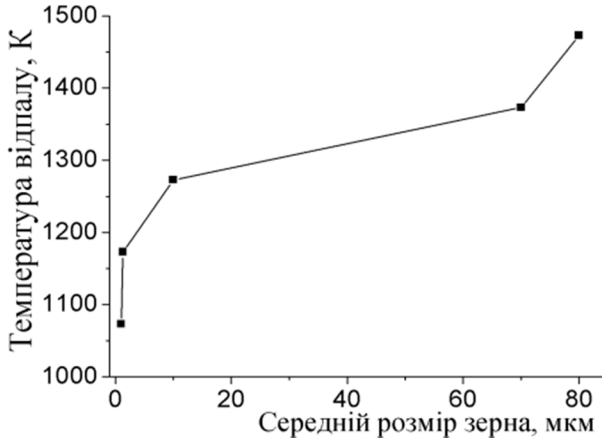
З метою дослідження термічної стабільності фазового складу, структури та фізико-механічних властивостей, ми провели двохгодинний відпал сплаву, деформованого на 98 % у вакуумі за температур 1073, 1173, 1273, 1373, 1473 К. Встановлено, що відпал сплаву, деформованого на 98 %, до 1273 К сприяє

гомогенізації і утворенню одного твердого розчину на основі фази з ГЦК$_2$-структурою замість двох. У разі відпалу при 1373 К і вище відбувається виділення по межах зерен, переважно на поверхні, ГЦК$_1$ фазової складової. При відпалі 1373 К протягом 2 год. недеформованого та деформованого на 80 % досліджуваного сплаву, рентгеноструктурним аналізом ГЦК$_1$ фазову складову не виявлено. Поява цієї фази залежить, перш за все, від довжини границь зерен.

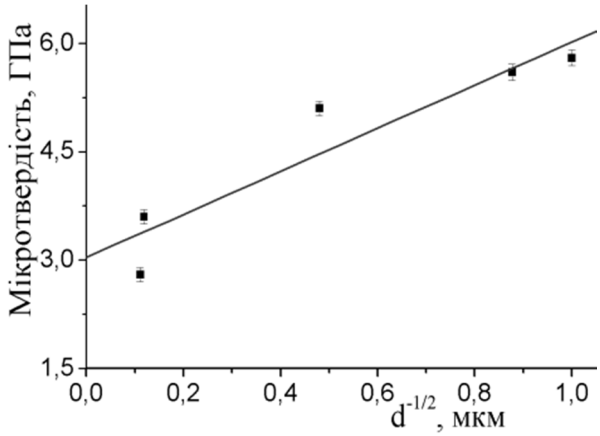
Таблиця 8 – Механічні властивості сплаву $CrMnFeCoNi_2Cu$ залежно від ступеня деформації

Механічна характеристика	Литий	Ступінь деформації зразка, %				
		50	70	80	90	98
Мікротвердість (H), ГПа	2,6±0,10	4,5±0,11	4,6±0,11	5,5±0,11	6±0,12	6,1±0,12
Модуль Юнга (E_r), ГПа	122±3	135±5	138±5	138±5	137±5	138±5
H/E_r	0,021	0,033	0,033	0,040	0,044	0,044

Дослідження фізико-механічних властивостей показало, що даний сплав має високу температуру рекристалізації, бо рівень мікротвердості зберігається до температури відпалу 1273 К (0,84 $T_{плавл}$). Спостерігається також сповільнений, порівняно з класичними сплавами, ріст розміру зерен (рис. 3).



а



б

Рис. 3 – Графіки залежності: а) – середнього розміру зерен від температури відпалу; б) – мікротвердості від середнього розміру зерен, деформованого на 98 % сплаву $CrMnFeCoNi_2Cu$

У п'ятому розділі дисертації проаналізовано умови утворення багатокомпонентної інтерметалічної σ–фази з метою розробки ВЕСу стійкого в умовах абразивного зношування. Відповідно до розрахунків, у сплаві $CrMnFeCoNi_2Cu$ можливе існування інтерметалічної σ–фази при заміні міді на ванадій та зниженні його середньої електронної концентрації.

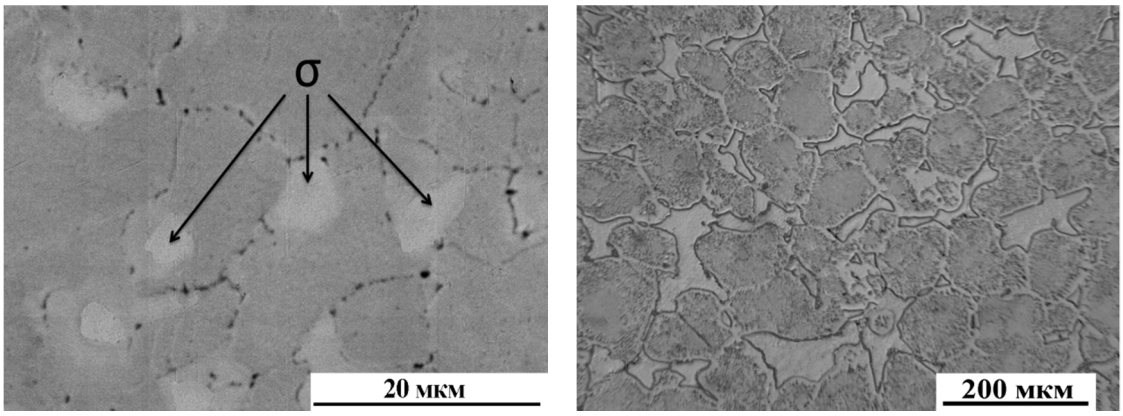
На основі наведених розрахунків були виготовлені та досліджені сплави $CrMnFeCoNi_xV$ (де x = 2,0; 1,5; 1,0; 0,5; 0 моль). Результати рентгеноструктурного аналізу показали, що сумісне існування σ–фази і твердого розчину на основі фази з ГЦК-структурою наявне у сплавах $CrMnFeCoNi_{1,5}V$ та $CrMnFeCoNiV$ (табл. 9).

Згідно з результатами растрової електронної мікроскопії виділення σ–фази рівномірно розподілені в матриці сплаву $CrMnFeCoNi_{1,5}V$ і мають середній діаметр близько 5 мкм (рис. 4, а). Локальний хімічний аналіз показав, що σ-фаза дещо збагачена хромом, в той час як твердий розчин на основі фази з ГЦК-структурою – ніколом. Зменшення вмісту ніколу до еквіатомного, згідно даних оптичної мікроскопії, призводить до збільшення розмірів частинок σ–фази до декількох десятків мікрометрів. Також варто відмітити, що в середині частинок σ–фази спостерігається утворення твердого розчину на основі фази з ГЦК-структурою.

Таблиця 9 – Середня електронна концентрація (VEC) і результати рентгеноструктурного аналізу сплавів системи $CrMnFeCoNi_xV$

Сплав	VEC, ел/ат	Фазовий склад		Періоди ґраток, нм
		Структура	Вміст, %	
$CrMnFeCoNi_2V$	7,85	ГЦК	100	a = 0,3604(2)
$CrMnFeCoNi_{1,5}V$	7,69	σ	16	a = 0,8787(9) c = 0,4664(9)
		ГЦК	84	a = 0,3599(2)
CrMnFeCoNiV	7,47	σ	68	a = 0,8885(6) c = 0,4603(6)
		ГЦК	32	a = 0,3625(2)
$CrMnFeCoNi_{0,5}V$	7,27	σ	100	a = 0,8853(4) c = 0,4582(4)
CrMnFeCoV	7,00	σ	100	a = 0,8844(4) c = 0,4570(4)

Аналіз результатів досліджень абразивної зносостійкості сплавів $CrMnFeCoNi_2V$, $CrMnFeCoNi_{1,5}V$, CrMnFeCoNiV та їх порівняння з промисловим зносостійким наплавленим сплавом Т-590 виявив високий опір абразивному зносу. Відносна зносостійкість сплавів з вмістом ніколу x = 2; 1,5; 1 моль, становила К = 1,54; К = 1,69; К = 3,03 відповідно, а металу, наплавленого електродами Т-590 – К = 3,09.



а б

Рис. 4 – Мікроструктури литих сплавів: а) – $CrMnFeCoNi_{1,5}V$ (РЕМ в режимі BEI); б) – CrMnFeCoNiV (оптична мікроскопія)

Механічні властивості матеріалів у зоні та поза зоною тертя відрізняються (табл. 10). Як показали результати рентгеноструктурного аналізу, якісних або кількісних змін фазового складу в зоні тертя не відбулося. Збільшення мікротвердості в процесі тертя на поверхні матеріалу пояснюється утворенням вторинної наноструктури внаслідок деформації зсуву.

Таблиця 10. Мікротвердість (H), приведений модуль пружності (E_r), нормована твердість (H/E_r) та твердість (H_{HRC}) в зоні та поза зоною тертя

Сплав	H, ГПа		E_r, ГПа		H/E_r		Поза зоною, H_{HRC}
	У зоні	Поза зоною	У зоні	Поза зоною	У зоні	Поза зоною	
Ni_1	15,0±0,7	9,1±0,5	175±9	147±7	0,086	0,062	53±1
$Ni_{1,5}$	6,5±0,3	5,0±0,3	160±8	140±7	0,041	0,035	23±1
Ni_2	5,4±0,3	3,6±0,2	148±7	131±6	0,036	0,028	14±2
Т-590	14,0±0,7	11,4±2,2	175±9	165±33	0,08	0,069	64±1

ВИСНОВКИ

1. Вперше систематично досліджено фазовий склад, мікроструктуру та фізико-механічні властивості сплавів системи Cr-Ni-Co-Fe-Cu-Al в концентраційному інтервалі (0-3 моль) вмісту хімічних елементів. Встановлено, що в дослідженій системі внаслідок високої ентропії змішування утворюються лише прості тверді розчини заміщення на основі ГЦК та ОЦК структур, які характеризуються високим комплексом фізико-механічних властивостей, не притаманних жодному із складових компонентів.
2. Основним фактором фазоутворення у високоентропійних сплавах є величина середньої електронної концентрації сплаву. Інтервал значень середньої електронної концентрації, в якому існують ОЦК чи ГЦК структури, залежить від швидкості кристалізації розплаву та наявності в сплаві елементів, схильних до ліквації. Встановлено елементи-стабілізатори твердих розчинів на основі фаз з ОЦК (Al, Cr) та ГЦК (Cu, Ni, Co) структурами.
3. Вперше розроблено високоентропійний сплав $CrMnFeCoNi_2Cu$ на основі твердого розчину зі структурою ГЦК фази, здатний деформуватись прокаткою при кімнатній температурі на 98 % без появи тріщин або надривів. Досліджено його фазовий склад, мікроструктуру та фізико-механічні властивості на усіх етапах деформування.
4. Вперше показано, що при холодній прокатці у високоентропійному сплаві $CrMnFeCoNi_2Cu$, подібно до чистих металів та сплавів з ГЦК-структурою, виникає текстура прокатки з основною компонентою {110} <112>.
5. Вперше при визначенні термічної стабільності структури, фазового складу та фізико-механічних властивостей сплаву $CrMnFeCoNi_2Cu$ встановлено, що рівень мікротвердості сплаву деформованого на 98 % зберігається до температури відпалу 1273 К (0,84 $T_{плавл}$), а наноструктурний стан до 1073 К (0,7 $T_{плавл}$).

6. Вперше показано, що відпал сплаву $CrMnFeCoNi_2Cu$ деформованого на 98 %, до 1273 К сприяє гомогенізації і утворенню однофазного твердого розчину на основі фази з ГЦК-структурою. При відпалі вище 1273 К відбувається виділення $ГЦК_2$ фазової складової по межах зерен.

7. Вперше розроблено систему ВЕСів $CrMnFeCoNi_xV$, стійких в умовах абразивного зношування. Встановлено коефіцієнт відносної зносостійкості сплавів $VCrMnFeCoNi_2$, $VCrMnFeCoNi_{1,5}$, VCrMnFeCoNi при терті по нежорстко закріпленим абразивним частинкам. Показано, що сплав VCrMnFeCoNi, в складі якого міститься найбільша кількість σ-фази по значенню коефіцієнта зносостійкості не поступається зносостійкому покриттю, наплавленому штучним електродом Т-590.

СПИСОК ПРАЦЬ ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у виданнях іноземних держав:

1. Фирстов С.А. Влияние скорости кристаллизации на структуру, фазовый состав и твердость высокоэнтропийного сплава AlTiVCrNbMo / С.А. Фирстов, Т.Г. Рогуль, Н.А. Крапивка С.С. Пономарев, В.В. Ковыляев, Н.Д. Рудык, М.В. Карпец, А.Н. Мысливченко. // Деформация и разрушение материалов г. Москва. – 2013. – №10. – С. 8–15. (*Особистий внесок здобувача: участь у проведенні рентгеноструктурного аналізу.)*

2. Крапивка Н.А. Особенности фазообразования и формирования структуры в высокоэнтропийных сплавах системы $AlCrFeCoNiCu_x$ (x = 0; 0.5; 1.0; 2.0; 3.0) / Н.А. Крапивка, С.А. Фирстов, М.В. Карпец, А.Н. Мысливченко, В.Ф. Горбань. // Физика металлов и металловедение. – 2015. – №5. – С. 496–504. *Журнал включено до міжнародної науковометричної бази Scopus*. (*Особистий внесок здобувача: виготовлення мікрошліфів, дослідження мікроструктури, отримання та обробка дифрактограм, обговорення отриманих результатів.)*

Статті у наукових фахових виданнях України, що входять до міжнародних наукометричних баз даних:

3. Карпець М.В. Властивості багатокомпонентного високоентропійного сплаву AlCrFeCoNi легованного міддю / М. В. Карпець, О.М. Мисливченко, О.С. Макаренко, О.М. Крапівка, В.Ф. Горбань, А.В. Самелюк // Проблеми тертя та зношування. – 2014. – №2. – С. 103–111. *РІНЦ, EBSCO, WorldCat, Google Scholar.* (*Особистий внесок здобувача: ідея дослідження, участь у виготовленні зразків, виготовлення мікрошліфів, отримання та обробка експериментальних даних, написання статті.)*

4. Карпець М.В. Вплив пластичної деформації на фазовий склад, текстуру та механічні властивості високоентропійного сплаву $CrMnFeCoNi_2Cu$ / М.В. Карпець, О.М. Мисливченко, М.О. Крапівка, В.Ф. Горбань, О.С. Макаренко, В.А. Назаренко. // Надтверді матеріали. – 2015. – №1. – С. 30–36. *Scopus*. (*Особистий внесок здобувача: ідея дослідження, виготовлення мікрошліфів, отримання та обробка експериментальних даних, написання статті.)*

5. Карпец М.В. Влияние содержания Ni на износостойкость литого высокоэнтропийного сплава $VCrMnFeCoNi_x$ / М.В. Карпец, В.Ф. Горбань, А.Н. Мысливченко, С.В. Марченко, Н.А. Крапивка. // Современная электрометаллургия. – 2015. – №1. – С. 56–60. *Scopus*. (*Особистий внесок здобувача: ідея дослідження, участь у виготовленні зразків та мікрошліфів, проведення випробування на зносостійкість, отримання та обробка дифрактограм, вимірювання твердості, обробка експериментальних даних, написання статті.)*

6. Карпець М.В. Вплив нікелю на структуру та фазовий склад високоентропійного сплаву $VCrMnFeCoNi_x$ / М.В. Карпець, О.М. Мисливченко, О.С. Макаренко, В.Ф. Горбань, М.О. Крапівка, А.І. Дегула. // Надтверді матеріали. – 2015. – №3. – С. 52–60. *Scopus*. (*Особистий внесок здобувача: ідея дослідження, участь у виготовленні зразків, виготовлення мікрошліфів, отримання і обробка експериментальних даних, написання статті.)*

7. Карпец М.В. Механічні властивості та особливості формування фаз в високоентропійних сплавах системи $CrFeNiCuCoAl_x$ / М.В. Карпец, О.М. Мисливченко, О.С. Макаренко, В.Ф. Горбань, М.О. Крапівка // Порошкова металургія. – 2015. – №5/6. – С. 116–126. *Scopus*. (*Особистий внесок здобувача: ідея дослідження, участь у виготовленні зразків, виготовлення мікрошліфів, отримання і обробка експериментальних даних, написання статті.)*

Статті у наукових фахових виданнях України:

8. Карпець М.В. Вплив Ni на фазовий склад, мікроструктуру та механічні властивості системи високоентропійних сплавів $AlCrCoCuFeNi_x$ (x = 0; 0,5; 1; 2; 3) / М.В.Карпець, О.С. Макаренко, О.М. Мисливченко, В.Ф. Горбань. // Наукові вісті НТУУ «КПІ». – 2014. – №2. – С. 46–52. (*Особистий внесок здобувача: ідея дослідження, виготовлення мікрошліфів, отримання дифрактограм, обговорення результатів дослідження.)*

9. Карпець М.В. Мікроструктура і фізико-механічні властивості високоентропійного сплаву $AlCrCoNiCuFe_x$ / М.В. Карпець, О.М. Мисливченко, О.С. Макаренко, О.М. Крапівка, В.Ф. Горбань. // Фізика і хімія твердого тіла. – 2014. – №3. – С. 661–665. (*Особистий внесок здобувача: ідея дослідження, отримання та обробка експериментальних даних, написання статті.)*

10. Горбань В.Ф. Вплив Co на фазовий склад, мікроструктуру і механічні властивості високоентропійного сплаву $AlCrFeNiCuCo_x$ / В.Ф. Горбань, М.В. Карпець, О.М. Мисливченко, О.С. Макаренко, М.О. Крапівка. А.В. Самелюк. // Вісник Українського матеріалознавчого товариства. – 2014. – №7. – С. 99–106. (*Особистий внесок здобувача: ідея дослідження, участь у виготовленні зразків, виготовлення мікрошліфів, отримання і обробка експериментальних даних, написання статті.)*

Тези доповідей в збірниках наукових конференцій:

11. Мисливченко О.М. Макаренко О.С. Стабільність ОЦК структури високоентропійного сплаву AlTiVCrNbMo / О.М. Мисливченко, О.С. Макаренко // Сучасні матеріали у промисловому виробництві : матеріали науково-технічної конференції Частина 1. – Суми. – 2013. – С. 103. (*Особистий внесок здобувача: ідея дослідження, отримання та обробка експериментальних даних, написання роботи.)*

12. Розшарування фаз у багатокомпонентному високоентропійному сплаві FeCoNiCuAg / М.В. Карпець, О.М. Мисливченко, О.С. Макаренко, М.О. Крапівка, В.Ф. Горбань, Р.І. Цебрій / XVII Наукова конференція Тернопільського національного технічного університету ім. І.Пулюя. – Тернопіль, 2013. – С. 38 (*Особистий внесок здобувача: ідея дослідження, отримання та обробка експериментальних даних, написання роботи.)*

13. Фазовий склад та механічні властивості системи високоентропійних сплавів $AlCrCoCuFeNi_x$ / М.В. Карпець, О.С. Макаренко, О.М. Мисливченко, М.О. Крапівка, В.Ф. Горбань, Р.І. Цебрій, І.О. Булигін. // ІІ Всеукраїнська науково-практична конференція «Спеціальна металургія: вчора, сьогодні, завтра». – Київ, 2014. – С. 458-463 (*Особистий внесок здобувача: ідея дослідження, участь у отриманні та обробці експериментальних даних.)*

14. Фазовый состав и механические свойства литого высокоэнтропийного сплава VNbCrMoFeCoNiCu / М.В. Карпец, А.Н. Мысливченко, Е.С. Макаренко, Н.А. Крапивка, Ю.Ю. Куцомеля // Международная научно-техническая конференция «Университетская наука-2014» Том I. Металлургический факультет. – Мариуполь, 2014. – С. 230-231. (*Особистий внесок здобувача: ідея дослідження, отримання та обробка експериментальних даних, написання роботи.)*

15. Исследование фазового состава, микроструктуры и механических свойств вэс TiZrHfVNbTaCrMoWFeCoNiCu / М.В. Карпец, А.Н. Мысливченко, Е.С. Макаренко, Н.А. Крапивка, А.В. Самелюк. // Международная конференция «Актуальные проблемы прочности». – Харьков, 2014. – С. 82. (*Особистий внесок здобувача: ідея дослідження, отримання та обробка експериментальних даних, написання роботи.)*

16. Фазовый состав и механические свойства высокоэнтропийных сплавов $VCrMnFeCoNi_x$ / М.В. Карпец, А.Н. Мысливченко, Е.С. Макаренко, Н.А. Крапивка, Р.И. Цебрий // Восьмая международная конференция «Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий». – Киев, 2014. – С. 133. (*Особистий внесок здобувача: ідея дослідження, отримання та обробка експериментальних даних, написання роботи.)*

17. The Structure of Resistant Surface Layer in High-Entropy Alloys of System $VCrMnFeCoNi_x$ / M.V. Karpets, O.M. Myslyvchenko, O. A. Rokitska, M.O. Krapivka, S.V. Marchenko // Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems. Materials of XV International Conference. – Ivano-Frankivsk, 2015. – P. 322-323. (*Особистий внесок здобувача: ідея дослідження, отримання та обробка експериментальних даних, написання роботи.)*

АНОТАЦІЯ

Мисливченко О.М. Особливості структуроутворення та властивості високоентропійних сплавів системи Cr-Al-Fe-Co-Ni-Cu-Mn-V. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.16.01 – металознавство і термічна обробка металів. –

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», Київ, МОН України, 2016.

Дисертація присвячена вирішенню науково-технічної задачі з розробки нових багатокомпонентних сплавів, які мають поліпшені властивості.

Вивчено вплив концентрації вихідних елементів на фазовий склад, мікроструктуру та фізико-механічні властивості сплавів системи Cr-Ni-Co-Fe-Cu-Al.

Розроблено шестикомпонентний сплав $CrMnFeCoNi_2Cu$ з високими показниками деформованості. Досліджено вплив деформації цього сплаву на фазовий склад, текстуру, мікроструктуру, фізико-механічні властивості та показано високу термічну стабільність цих показників.

Визначено умови утворення σ-фази в багатокомпонентних сплавах. На їх основі розроблено систему сплавів, які містять σ-фазу, досліджено фазовий склад, мікроструктуру, фізико-механічні властивості та зносостійкість.

Ключові слова: високоентропійні сплави, кристалічна структура, твердорозчинне зміцнення, мікроструктура, мікротвердість, модуль Юнга, холодна прокатка, текстура, відпал, термічна стабільність, зносостійкість.

АННОТАЦИЯ

Мысливченко А.Н. Особенности структурообразования и свойства высокоэнтропийных сплавов системы Cr-Al-Fe-Co-Ni-Cu-Mn-V. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание научной степени кандидата технических наук по специальности 05.16.01 – металловедение и термическая обработка металлов. – Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт», МОН Украины, Киев, 2016.

Диссертация посвящена решению научно-технической задачи по разработке высокоэнтропийных сплавов с улучшенными свойствами.

Сплавы получены аргонно-дуговой плавкой и исследованы рентгеноструктурным анализом, растровой электронной микроскопией с локальным рентгеноспектральным анализом, оптической микроскопией, энергодисперсионным рентгенофлуоресцентным анализом, микроиндентированием. Были проведены испытания на износостойкость согласно ГОСТ 23.208-79.

В работе впервые систематически исследовано и определено влияние содержания элементов на сплавы системы Cr-Al-Fe-Co-Ni-Cu. Исследованы фазовый состав, микроструктура, физико-механические свойства и распределение элементов между структурными составляющими. Все сплавы, данной системы, характеризуются высокой твердостью, которая не присущая ни одному из исходных компонентов.

Показано, что во всем исследованном концентрационном интервале изменения содержания элементов, вследствие высокой энтропии смешения, образуются только фазы на основе неупорядоченных твердых растворов замещения с ОЦК- и ГЦК-структурами, а также твердый раствор на основе фазы упорядоченной по типу B2. Показано, что в данной системе тип кристаллической решётки твердого раствора определяется средней электронной концентрацией

исходных компонентов. Элементы, повышающие среднюю электронную концентрацию (Cu, Ni, Co), способствуют образованию твердого раствора на основе фазы с ГЦК-структурой, понижающие (Al, Cr) – твердого раствора на основе фазы с ОЦК-структурой. Элементы, не влияющие на среднюю электронную концентрацию (Fe), к его однофазному состоянию не приводят.

Разработан сплав $CrMnFeCoNi_2Cu$ способен деформироваться холодной прокаткой на большие степени деформации без появления трещин или надрывов. Деформация осуществлялась путем последовательной прокатки на станах ДУО-500, ДУО-300, и КВАРТО-100, при комнатной температуре. Показано, что при деформации возрастает его микротвердость, а модуль Юнга остается постоянным после деформации на 70 %. Фазовый состав сплава в литом состоянии состоит из двух твердых растворов на основе фаз с ГЦК-структурами. По мере увеличения степени деформации количество твердого раствора на основе фазы с $ГЦК_1$-структурой уменьшается. Холодная прокатка разработанного сплава приводит к изменению текстуры литья в текстуру прокатки, которая подобна к текстуре прокатки ГЦК-металлов и сплавов. Проведенные отжиги показали высокую термическую стабильность фазового состава, структуры и физико-механических свойств. Так, микротвердость и модуль Юнга сплава деформированного на 98 %, снизились до показателей в литом состоянии только после двухчасового отжига при Т= 1473 К, что составляет (0,97 $T_{плавл}$). Отжиг данного сплава в литом и деформированном на 80 % состоянии, при температуре 1073 К и выше, способствует гомогенизации и образованию одного твердого раствора на основе фазы с ГЦК-структурой вместо двух. Отжиг свыше 1273 К, сплава деформированного на 98 %, приводит к выделению по границам зерен $ГЦК_1$ фазовой составляющей. Изменение микротвердости от среднего размера зерен подчиняется соотношению Холла-Петча.

Определены условия формирования многокомпонентной σ-фазы типа (FeCr) в системе V-Cr-Mn-Fe-Co-Ni. Получены сплавы данной системы, исследованы их фазовый состав, микроструктура и физико-механические свойства. Определена износостойкость сплавов $VCrMnFeCoNi_2$, $VCrMnFeCoNi_{1,5}$, VCrMnFeCoNi при трении об нежестко закрепленные абразивные частицы. Показано, что износостойкость сплава VCrMnFeCoNi близка к промышленному наплавочному материалу Т-590.

Ключевые слова: высокоэнтропийные сплавы, кристаллическая структура, твердорастворное упрочнение, микроструктура, микротвердость, модуль Юнга, холодная прокатка, текстура, отжиг, термическая стабильность, износостойкость.

ANNOTATION

Myslyvchenko O.M. The features of structure formation and properties of high-entropy alloys of the Cr-Al-Fe-Co-Ni-Cu-Mn-V system. – Manuscript.

Dissertation on rewarding of the scientific degree of Candidate of engineering science on speciality 05.16.01 - physical metallurgy and heat treatment of metals. – The National technical university of Ukraine «Kyiv polytechnic institute», Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2016.

Dissertation is devoted to the solution of scientific and technical problem on finding of the new multicomponent alloys, having dipped properties.

The features of the structure and properties of high-entropy alloys of Cr-Al-Fe-Co-Ni-Cu-Mn-V. The effect of additional doping on their phase composition, microstructure and physical and mechanical properties.

Developed six component alloy $CrMnFeCoNi_2Cu$ with high deformability. The influence of strain on alloy phase composition, texture, microstructure, physical and mechanical properties and high thermal stability shown in these figures.

The conditions of formation of σ-phase multicomponent alloys. Based on these conditions, the system of alloys containing σ-phase studied their phase composition, microstructure, physical and mechanical properties and wear resistance.

Keywords: high-entropy alloys, crystal structure, solid solution strengthening, мicrostructure, microhardness, Young's modulus, cold rolling, texture, annealing, thermal stability, wear.