

**Національний технічний університет України
“Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського”**

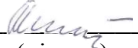
Факультет	Інженерно-фізичний
Кафедра	Високотемпературних матеріалів та порошкової металургії
Рівень вищої освіти	другий (магістерський)
Спеціальність	132 МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО
Освітньо-наукова програма	Нанотехнології та комп'ютерний дизайн матеріалів
Вибірковий блок	Нанотехнології та комп'ютерний дизайн матеріалів

“ЗАТВЕРДЖУЮ”

В. о. завідувача кафедри

Мазур В.І.

(прізвище, ініціали)


(підпис)

“ 13 ” _____ 05 _____ 2020 р.

ЗАВДАННЯ

на магістерську дисертацію магістранту

Кушніру Владиславу Володимировичу

(прізвище, ім'я, по батькові)

- 1 Тема дисертації: Структура та механічні властивості високоентропійних Al-Co-Cr-Fe-V-Ni-Ti сплавів, отриманих механічним легуванням та спіканням
- 2 Науковий керівник: Професор каф. ВТМтаПМ, д.т.н., професор Юркова О.І.
(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)
затверджений наказом по університету від 17.03.2020 року №893-с
- 3 Строк подання дисертації: 18 травня 2020 р
- 4 Вихідні дані до дисертації: Сплави розвивались від простих до складних в залежності від здатності людства розробляти матеріали. Отримані покращенні характеристики сплавів дозволяли досягти прогресу цивілізацій. В минулому столітті розвиток матеріалів призвів до винайдення таких спеціальних сплавів, як нержавіючі сталі, жароміцні сталі, суперсплави та інші. Тому подальший розвиток матеріалознавства приводив до збільшення елементів в сплаві та утворення більш складних композицій. Такі складні композиції не обов'язково приводять до більш складної структури або збільшення крихкості, навпаки зі збільшенням кількості елементів, завдяки збільшенню ентропії, відбувається спрощення структури та надання сплавам привабливих властивостей, такі сплави отримали назву високоентропійні сплави. Так, високоентропійні сплави складаються з 5–13 елементів, які знаходяться в співвідношенні близькому до еквімолярного від 5ат.% до ат.35%, і поєднують в собі такі властивості як: висока твердість і міцність, підвищена

термічна стабільність, висока зносостійкість і стійкість до окиснення, які забезпечуються завдяки сповільненій дифузії, високій ентропії, викривленню ґратки та коктейльному ефекту.

5 Зміст пояснювальної записки (перелік питань, що їх належить розробити): Отримати багатокомпонентні високо-ентропійні AlCoCrFeVNі та AlCoCrFeVTі сплави методом механічного легування; Отримати компактні зразки спіканням у вакуумі та спіканням під тиском; Дослідити формування структури, фазового складу та комплексу механічних властивостей; Провести обговорення результатів та зробити висновки по виконаній роботі.

6 Перелік графічного матеріалу:
тема роботи; актуальність теми; високоентропійні сплави (3 слайд.); мета, об'єкт, завдання; матеріали та методики проведення експерименту (2 слайд.); мікроструктура порошків та компактних зразків (4 слайд.); спектри рентгенівської дифракції порошків та компактних зразків (2 слайд.); структура сплавів (2 слайд.); мікротвердість, тріщиностійкість, механічні властивості; висновки.

7 Консультанти розділів дисертації

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Розділ охорони праці та безпеки в надзвичайних ситуаціях	Левченко Олег Григорович, доктор технічних наук, професор	10.04.20	24.04.24

8 Дата видачі завдання: 03.02.2020 р.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ п/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Строк виконання етапів магістерської дисертації	Примітка*
1	Патентно-інформаційні дослідження по темі. Написання літературного огляду.	03.02.20– 06.03.2020	виконано
2	Вибір та обґрунтування хімічного складу ВЕС з метою отримання сплавів з підвищеними механічними характеристиками.	11.02.20	виконано
3	Підготовка порошків: - розрахунок наважок для кожного сплаву; - визначення вихідних параметрів порошків	15.02.20	виконано

4	Механічне легування порошкових сумішей різного складу, з проведенням контролю на різних етапах (0, 0.5, 1, 2, 5 та 10 год).	25.02.20	виконано
5	Проведення компактування порошку після механічного легування: - методом спікання під тиском; - спіканням в вакуумі.	01.03.20	виконано
6	Дослідження компактів ВЕС: - виготовлення шліфів та підготовки зразків для досліджень; - визначення фазового складу, структури, періодів кристалічних ґраток фазових складових спечених ВЕС; - визначення хімічного складу і мікроструктури спечених ВЕС; - визначення твердості та тріщиностійкості спечених ВЕС; - побудова кривих напруження-деформація методом індентування для спечених ВЕС.	15.03.20	виконано
7	Обробка отриманих експериментальних даних.	15.04.20	виконано
8	Аналіз та узагальнення отриманих результатів	25.04.20	виконано
9	Розділ охорони праці та безпеки в надзвичайних ситуаціях	30.04.20	виконано
10	Оформлення дипломної роботи	08.05.20	виконано

Магістрант



Науковий керівник дисертації



Кушнір В.В.

(ініціали, прізвище)

Юркова О.І.

(ініціали, прізвище)

(підпис)

РЕФЕРАТ

Магістерська дисертація вміщує: 122 с., 39 рис., 14 табл., 129 джерел.

ВИСОКОЕНТРОПІЙНІ СПЛАВИ, ТВЕРДИЙ РОЗЧИН, ПОРОШОК, СПІКАННЯ У ВАКУУМІ, СПІКАННЯ ПІД ТИСКОМ, СТРУКТУРА, ФАЗОВИЙ СКЛАД, МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ.

Метою роботи є дослідження особливостей формування структури, фазового складу та механічних властивостей високоентропійних AlCoCrFeVNi та AlCoCrFeVTi сплавів в процесі механічного легування (МЛ) та спікання.

Об'єкт дослідження – високоентропійні AlCoCrFeVNi та AlCoCrFeVTi сплави, отриманих механічним легуванням та спіканням.

Предмет дослідження – структура, фазовий склад, механічні властивості AlCoCrFeVNi та AlCoCrFeVTi сплавів, отриманих механічним легуванням з наступним спіканням у вакуумі та під високим тиском.

Методи дослідження та апаратура: механічне легування проводили в планетарному млині. Порошки сплавів компактували методом спікання під тиском 5 ГПа в апаратах високого тиску на гідравлічному пресі моделі ДО 044. Спікання у вакуумі проводили в вакуумній печі. За допомогою комплексу високоінформативних методів фізичного матеріалознавства, зокрема, рентгенівського аналізу на дифрактометрі Ultima IV, Rigaku (Японія), мікроструктурного та мікрорентгенспектрального аналізу в скануючому електронному мікроскопі з мікроаналізатором РЕММА-106И та методу мікроіндентування на приладі ПМТ-3, встановлено структура, фазовий та хімічний склад, комплекс механічних властивостей високоентропійних AlCoCrFeVNi та AlCoCrFeVTi сплавів після механічного легування та спікання.

Наукова новизна отриманих результатів:

– Встановлено, що на відміну від спікання у вакуумі, спікання під високим тиском (5 ГПа) при порівняно низькій температурі (800 °С) сприяє збереженню наноструктурного стану та фазового складу AlCoFeCrVNi та AlCoFeCrVTi сплавів, отриманих під час механічного легування.

– Показано, що порівняно з іншими методами комбінація методів механічного легування та спікання під високим тиском виявляється ефективним способом підвищення характеристик міцності високоентропійних сплавів завдяки формуванню та збереженню їх наноструктурного стану.

ABSTRACT

The master's thesis contains 122 p., 39 fig., 14 tab., 129 sources.

HIGH ENTROPY ALLOYS, SOLID SOLUTION, POWDERS, SINTERING IN VACUUM, SINTERING UNDER PRESSURE, STRUCTURE, PHASE COMPOSITION, MECHANICAL PROPERTIES

The aim of the work is to study the features of formation of structure, phase composition and mechanical properties of high entropy AlCoCrFeVNi and AlCoCrFeVTi alloys resulted from mechanical alloying (MA) and subsequent sintering.

The object of research: high entropy AlCoCrFeVNi and AlCoCrFeVTi alloys, obtained by mechanical alloying and sintering.

The subject of research: structure, phase composition, mechanical properties of AlCoCrFeVNi and AlCoCrFeVTi alloys obtained by mechanical doping followed by sintering in vacuum and under high pressure.

Research methods and equipment: mechanical alloying was carried out in a planetary ball mill. Powders of AlCoCrFeVNi and AlCoCrFeVTi alloys were compacted with a sintering method at a pressure of 5 GPa in high pressure apparatuses on a hydraulic press of the model DO 044. Sintering in vacuum was carried out in a vacuum furnace. To study the structure and phase evolution during milling and after sintering XRD experiments were carried out in Ultima IV, Rigaku (Japan) diffractometer. A scanning electron microscope (SEM) equipped with energy dispersive spectrometry (EDS) was used for microstructural characterization and composition analysis of the phases of the above-mentioned alloy. To study the mechanical properties by the indentation method was carried out on the instrument of ПИМТ-3.

Scientific novelty of the results:

– It was found that sintering under high pressure (5 GPa) at a relatively low temperature (800 °C) instead of vacuum sintering, helps to preserve the nanostructured state and phase composition of AlCoFeCrVNi and AlCoFeCrVTi alloys obtained during mechanical alloying.

– It is shown that in comparison with other methods the combination of mechanical alloying and sintering under high pressure is an effective way to increase the strength characteristics of high-entropy alloys due to the formation and conservation of their nanostructured state.

Зміст

ВСТУП.....	10
1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	12
1.1 Загальна характеристика високоентропійних сплавів.....	12
1.2 Умови формування ВЕС.....	12
1.3 Чотири основні ефекти ВЕС.....	18
1.3.1 Ефект високої ентропії.....	19
1.3.2 Ефект викривлення кристалічної ґратки.....	20
1.3.3 Ефект сповільненої дифузії.....	23
1.3.4 Коктейльний ефект.....	23
1.4 Вплив окремих елементів на структуру та властивості ВЕС.....	24
1.4.1 Вплив Al.....	24
1.4.2 Вплив Co.....	25
1.4.3 Вплив Cr.....	25
1.4.4 Вплив Fe.....	26
1.4.5 Вплив V.....	26
1.4.6 Вплив Ni.....	27
1.4.7 Вплив Ti.....	28
1.5 Методи отримання ВЕС.....	28
1.5.1 Лиття.....	29
1.5.2 Механічне легування.....	31
1.5.3 Осадження з газової фази.....	33
1.5.4 Наплавлення покриттів.....	34
1.6 Властивості ВЕСів.....	37
1.6.1 Термічні властивості.....	37
1.6.2 Магнітні властивості.....	38
1.6.3 Електричні властивості.....	39
1.6.4 Твердість.....	40
1.6.6 Міцність.....	42

1.6.5 Пластичність	44
1.6.7 Інші властивості ВЕСів	44
1.7 Висновки та постановка завдання досліджень	45
2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	46
2.1 Матеріали та методика досліджень	46
2.1.1 Матеріал дослідження.....	46
2.1.2 Механічне легування	48
2.1.3 Консолідація високоентропійних сплавів методом спікання в вакуумі.....	50
2.1.4 Консолідація високоентропійних сплавів методом спікання під тиском.....	50
2.1.5 Аналіз мікроструктури та хімічного складу сплавів	52
2.1.6 Рентгеноструктурний аналіз сплавів.....	53
2.1.7 Визначення мікротвердості сплавів.....	55
2.1.8 Методи визначення комплексу механічних характеристик.....	56
2.1.9 Тріщиностійкість	58
2.2 Результати досліджень	61
2.2.1 Мікроструктурний аналіз.....	61
2.2.2 Рентгеноструктурний аналіз.....	67
2.2.3 Мікротвердість сплавів та вихідних компонентів.....	72
2.2.5 Механічні властивості сплавів.....	72
2.2.6 Тріщиностійкість	73
3 ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.....	74
3.1 Формування структури та фазового складу еквіатомних високоентропійних AlCoCrFeVNі та AlCoCrFeVTі сплавів під час механічного легування.....	74
3.2 Структура та фазовий склад високоентропійних AlCoCrFeVNі і AlCoCrFeVTі сплавів після спікання.....	82
3.3 Механічні властивості високоентропійних AlCoCrFeVNі та AlCoCrFeVTі сплавів після спікання	86
4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКИ В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ.....	92
4.1 Аналіз шкідливих та небезпечних виробничих факторів (ШНВФ).....	92
4.2 Інженерні рішення для забезпечення безпеки праці	96

4.3 Розрахунок інженерного рішення.....	99
4.4 Вимоги безпеки в надзвичайних ситуаціях	101
4.4.1 Пожежна безпека	102
4.4.2 Вимоги безпеки в аварійних ситуаціях.....	103
4.5 Висновки.....	104
ВИСНОВКИ.....	105
CONCLUSIONS	107
Список використаної літератури	109

ВСТУП

Легування є одним з найзначніших відкриттів. Адже людство починало з самородних металів, таких як золото, мідь та інших чистих металів. Проте чисті метали, зазвичай володіють недостатніми властивостями, і не можуть задовільнити постійно зростаючим вимогам. Таким чином, ще в 2500 р. до н.е. людство свідомо легувало мідь оловом, отримавши олов'яну бронзу, що породило бронзовий вік [1]. З того часу, по мірі відкриття нових елементів, створювались нові сплави. Нові леговані метали стали значно перевершувати, за властивостями, чисті метали. Легування не обмежується лише металами, так само легування застосовується і до кераміки та полімерів.

Проте класичні сплави, які використовуються вже тривалий час, мають в основі лише один або два елемента, та невелику кількість легуючих елементів. Дана концепція породила не мало сплавів, які були ключовими, як в розвитку людства так і в повсякденному житті. Але, це все ще обмежує степінь свободи в складі сплаву, і таким чином обмежує розробку спеціальних мікроструктур, властивостей, області застосування, та потенціал легування в цілому.

Першим в світі, багатоконпонентними сплавами зайнявся німецький вчений Franz Karl Achard, який за результатами своєї роботи, в 1788 році видав книгу "Recherches sur les Propriétés des Alliages Métallique" [2]. В своїй книзі Franz Karl Achard описав експерименти з понад 900 сплавів з 11 металів, до яких входять залізо, мідь, свинець, олово, цинк, вісмут, стибій, миш'як, срібло, кобальт та платина. Окрім подвійних і потрійних систем, він досліджував сплави з всіх можливих комбінацій аж до семи елементів, з рівним по масі вмістом всіх компонентів. Всі сплави були в литому стані, і на них він проводив дослідження щільності, твердості, ударостійкості, пластичності, зносостійкості та стійкості до окислення на повітрі та в парах кислоти HCl і т.д. Проте ця робота залишилась без уваги.

Лише в кінці 20-го століття, незалежно оди від одного, багатоконпонентними сплавами почали займатись Brian Cantor та Jien-Wei Yeh. Так перша робота була опублікована в 1981 році Brian Cantor, а Jien-Wei Yeh першу статтю опублікував лише в 1995 році. Проте лише в 2004 році Jien-Wei Yeh представив концепцію високоентропійних сплавів (ВЕС), перед цим подавши заявку на патент, ще в 1998 році [3].

Таким чином ВЕС це сплави, які містять в своєму складі 5 або більше елементами з концентрацією кожного 5–35 ат. %. Данні сплави мають значно кращий комплекс властивостей відносно звичайних сплавів, а саме: високу твердість, міцність на стиск та розтяг, пластичність, високу стійкість до зношування та корозії і т.д. Такі властивості ВЕСів пов'язані з ефектами викривлення ґратки, сповільнення дифузії, високої ентропії та коктейлю [4].

На даний момент ВЕС є багатообіцяючим та перспективним класом матеріалів через свої унікальні властивості та велику варіативність складу, оскільки в якості компонентів може бути використана велика кількість хімічних елементів. Тому ВЕС з правильно підібраним складом можуть конкурувати та застосовуватись замість існуючих сплавів в будь-якій галузі. Їх можна використовувати як: зносостійкі матеріали, наприклад, легкі сплави, матеріали для криогенних температур, жароміцні матеріали і т.д [4].

Оскільки комбінацій складу та методів отримання ВЕС багато, і кожен з ВЕС має своє унікальне поєднання мікроструктури та властивостей, які необхідно визначити та опрацювати, то можна зазначити, що перед науковою спільнотою стоїть ще немало роботи в напрямку дослідження ВЕС [5].

1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Загальна характеристика високоентропійних сплавів

Перші відомості про високоентропійні сплави (ВЕС) з'явилися в закордонних публікаціях у 2004 році, а їх першовідкривачами стали тайванський вчений Yeh [6] та вчений з Великої Британії В. Cantor [7]. Вони запропонували нову концепцію створення багатокомпонентних сплавів, спираючись на відомі термодинамічні факти, а саме, те що конфігураційна ентропія сплаву є максимальною, коли компоненти знаходяться в еквіатомних пропорціях, і зростає зі збільшенням компонентів в сплаві. Проте багатокомпонентні не еквіатомні сплави, також зберігають високу ентропію, і в вважаються ВЕСами.

То ж, до ВЕС відносяться сплави до складу яких входить від 5 і більше хімічних елементів, зазвичай в рівних долях, проте їх вміст може коливатись від 5 до 35 ат.%. Також, основною особливістю ВЕС і тим, що їх виділяє серед інших сплавів, є те що за рахунок значної високої ентропії змішування, в них зростає стабільність фаз твердого розчину в порівнянні з інтерметалідними фазами, особливо при підвищених температурах. При цьому, ці тверді розчини майже завжди є простими, а саме ГЦК, ОЦК або ГЦК + ОЦК [4].

Проста структура ВЕСів дозволяє легко їх синтезувати, обробляти, аналізувати, маніпулювати ними та використовувати.

1.2 Умови формування ВЕС

ВЕС є багатокомпонентними сплавами, тому виходячи з концепції класичної металургії, можна очікувати, що компоненти в таких сплавах будуть мати багато різних взаємодій між собою, і утворювати подвійні, потрібні сполуки або окремі фази, відповідно до правила фаз Гіббса (рівняння 1.1). Або, взагалі відбудеться утворення аморфної фази, викликане великою різницею

атомних радіусів. Проте на практиці, зазвичай утворюються прості тверді розчини з ГЦК, ОЦК або ГЦК + ОЦК структурою, з малим вмістом, або взагалі відсутніми впорядкованими структурами (інтерметалідами).

$$F = C - P + 2, \quad (1.1)$$

де C - кількість елементів в сплаві;

P - кількість степенів свободи.

Так, наприклад в сплаві AlCoCuFeNi [8], в склад якого входить п'ять компонентів, за правилом фаз Гіббса, повинно утворюватись шість рівновісних фаз, проте на практиці утворюється один твердий розчин з ГЦК структурою.

Тому очевидно, що для прогнозування структури ВЕСів, не можна використовувати ті ж закони, що і для сплавів на основі одного або двох компонентів. Тому, для прогнозування структури ВЕСів, було запропоновано використовувати наступні параметри [9]:

- різницю розмірів атомів, що входять в сплав (δ , %);
- ентальпію змішування (ΔH_{mix} , КДж/моль);
- ентропію змішування (ΔS_{mix} , Дж/К · моль);
- концентрацію валентних електронів (КВЕ)

Різниця розмірів атомів розраховується за формулою:

$$\delta = 100 \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i (1 - r_i/\bar{r})^2}, \quad (1.2)$$

де: $\bar{r} = \sum_{i=1}^n c_i r_i$, c_i – вміст i -го компонента, атом%;

r_i – радіус i -го компонента;

Коефіцієнт 100 використовується для спрощення при роботі з даним коефіцієнтом.

Різниця атомних радіусів елементів ВЕС, впливає на стабільність неупорядкованих твердих розчинів [10]. Це пов'язано з тим, що велика різниця в атомних радіусах приводить до сильного викривлення ґратки і внесення енергії деформації в ентальпію змішування, і таким чином до максимальної вільної енергії. З іншого боку, існує безліч структур, які утворюються переважно при великій різниці атомних радіусів.

Ентальпія змішування визначається за формулою:

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1, i \neq j}^n \Omega_{ij} c_i c_j \quad (1.3)$$

В рівнянні 1.3, $\Omega_{ij} = 4\Delta_{mix}^{AB}$, Δ_{mix}^{AB} - представляє собою ентальпію змішування двох компонентів, тобто ентальпія багато компонентного сплаву рівна сумі попарних ентальпій, всіх компонентів сплаву помножені на їх концентрації [10].

На відміну від ентальпії, ентропія має властивості адитивності. Для чистих елементів ентропія залежить від теплового руху атомів. Проте в сплавах ентропія змішування ΔS_{mix} складається з чотирьох складових: конфігураційної $S_{конф}$, коливальної S_v , магнітної S_m та електронної S_e [11]. Тому рівняння для знаходження ентропії для багато компонентних сплавів (рівняння 1.4) має вигляд:

$$\Delta S_{mix} = \Delta S_{конф} + \Delta S_v + \Delta S_m + \Delta S_e \quad (1.4)$$

Автор роботи [12] вважає, що для сплавів в склад яких входить п'ять та більше елементів конфігураційна ентропія змішування переважає над іншими.

Визначається конфігураційна ентропія змішування за наступною формулою [12]:

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_{i=1}^n c_i \ln c_i, \quad (1.5)$$

де R – універсальна газова стала ($R = 8,314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$).

Для еквіатомних ВЕСів це рівняння приймає вигляд:

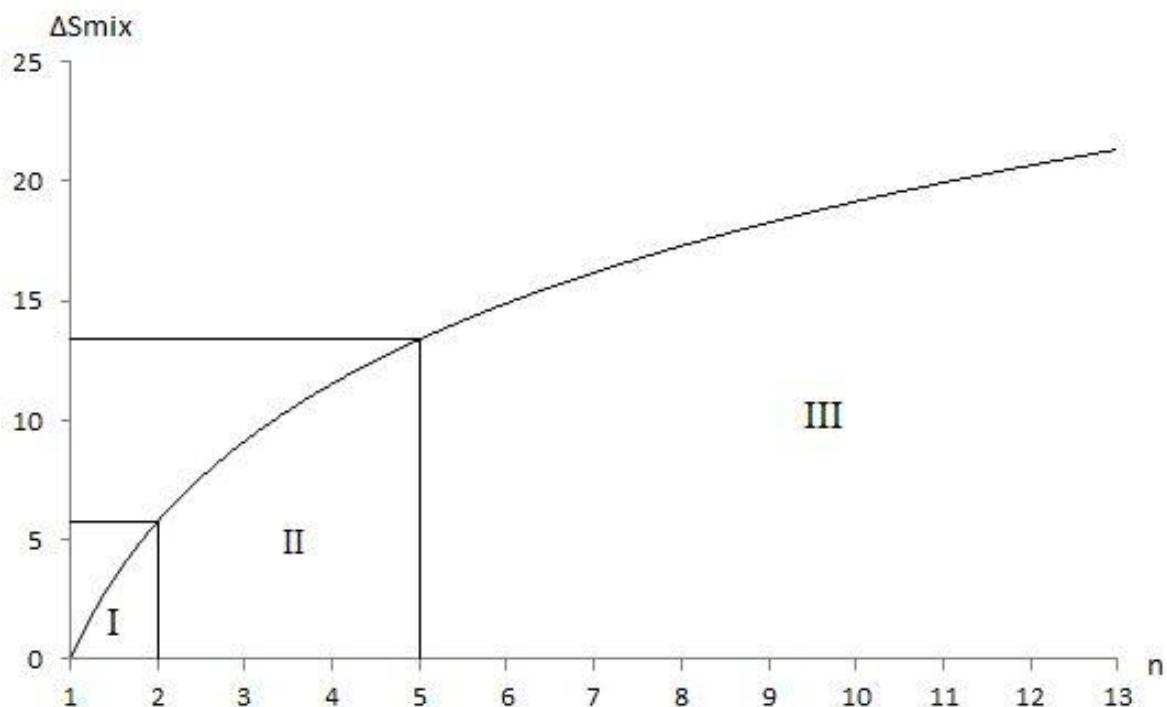
$$\Delta S_{mix} = R \cdot \ln(n), \quad (1.6)$$

де n – кількість елементів в сплаві.

Звідси видно, що ентропія зростає зі збільшенням компонентів в сплаві, а максимальне значення ентропії досягається в еквіатомних сплавах. Зміна ентропії еквіатомних сплавів зі збільшенням в них кількості компонентів, зображена на рисунку 1.1.

Також використовуючи рівняння конфігураційної ентропії змішування (рівняння 1.6) можна обґрунтувати обмеження по кількості та відсотковому вмісті елементів в ВЕС. Хоча нижня межа $1,5R$, в роботі [13] обґрунтована тим, що це мінімальна ентропія, при якій стабілізується саме фаза твердого розчину, а не інтерметалідна. Також, в роботі [13] запропоновано сплави з ентропією менше $1R$ вважати низькоентропійними, і відповідно сплави з ентропією від $1R$ до $1,5R$ середньоентропійними. Щодо верхньої межі, то розрахувавши ентропію для еквіатомних сплавів, які містять 5, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 20, 30 і 40 елементів (табл. 1.1), можна побачити, що додавання елементів більше 13 збільшує ентропію лише на $0,07R$ з кожним наступним елементом, що є відносно малим значення. І це означає, що додавання понад 13-ти основних

елементів не дає значної вигоди, за рахунок збільшення ентропії, натомість може призвести до ускладнення отримання, дослідження та використання сплаву.



I – низькоентропійні сплави; II – середньоентропійні сплави; III – високоентропійні сплави

Рисунок 1.1 – Зміна ентропії змішування еквіатомних сплавів зі збільшенням компонентів n

Таблиця 1.1 – Зміна ентропії змішування еквіатомних сплаву зі збільшенням компонентів n .

n	5	10	11	12	13	14	15	20	30	40
ΔS_{mix}	1,61R	2,3R	2,4R	2,49R	2,57R	2,64R	2,71R	3,0R	3,4R	3,69R

Що ж, на рахунок відсоткового вмісту, то вміст менше 5 %, а саме 4, 3, 2 та 1 %, вносять в загальну ентропію лише 0,129R; 0,105R; 0,078R та 0,046 R

відповідно, що на думку автора роботи [14] є відносно малим вкладом, тому елементи з вмістом до 5 % вважаються другорядними. Максимальним вмістом одного елементу може бути 35 %, тому що, якщо взяти п'яти компонентний сплав, в якому один компонент міститься в кількості 35 %, а інші в рівній кількості (16,25 %), то ентропія такого сплаву складе $1,55R$, що є на межі з середньоентропійними сплавами. Тому, якщо збільшити вміст одного компонента понад 35 %, то сплав перейде в клас середньоентропійних сплавів, що може привести до врівноважування інтерметалідних фаз.

Ці три параметри, а саме різницю атомних радіусів, ентропію змішування і ентальпію змішування, не можна розглядати окремо, так як вони діють комплексно. Таким чином, в роботі [15] експериментально визначили, що для утворення простого твердого розчину необхідно щоб дані параметри були в таких межах: $-20 \leq \Delta H_{mix} \leq 5$ КДж/моль, $12 \leq \Delta S_{mix} \leq 17,5$ Дж/К·моль та $\delta \leq 6,4$ %. В випадку, якщо допускаються лише невпорядковані тверді розчини, дані параметри є більш обмеженими: $\Delta H_{mix} \geq -15$ КДж/моль та $\delta \leq 4,6$ %.

В рівнянні вільної енергії Гіббса (рівняння 1.7) перша частина складається з ΔH_{mix} яка в основному забезпечує взаємодію між різними елементами.

$$\Delta G = \Delta H_{mix} - T \cdot \Delta S_{mix} \quad (1.7)$$

Для системи елементів А і В у випадку, коли вони схильні до взаємодії один з одним, $\Delta H_{mix} < 0$, якщо вони не реагують, то $\Delta H_{mix} > 0$ і для двох однакових елементів $\Delta H_{mix} = 0$. Потім було використано інший термодинамічний параметр, для прогнозування утворення твердого розчину [16, 17]:

$$\Omega = \left| \frac{T_{\text{п}} \Delta S_{\text{mix}}}{\Delta H_{\text{mix}}} \right| \quad (1.8)$$

де $T_{\text{п}} = \sum_i^n c_i (T_{\text{п}})_i$, це теоретична температура плавлення, розрахована за правилом сумішей.

Таким чином, автори [16] запропонували новий критерій, за яким прогнозується утворення твердого розчину, а саме $\Omega > 1,1$ і $\delta \leq 6,6$ %.

Також, важливим параметром, який служить для визначення типу твердого розчину, що буде утворюватися в ВЕС, є концентрація валентних електронів [18]. Концентрація валентних електронів (КВЕ) розраховується за наступною формулою:

$$\text{КВЕ} = \sum_{i=1}^n c_i (\text{КВЕ})_i, \quad (1.9)$$

де $(\text{КВЕ})_i$ – концентрація валентних електронів i -го компонента, даний параметр враховує електрони з не повністю заповненого d -підрівня.

Таким чином, якщо $\text{КВЕ} < 6,87$ утворюється твердий розчин з ОЦК структурою, якщо $\text{КВЕ} > 8$ утворюється твердий розчин з ГЦК структурою, а у випадку $6,87 < \text{КВЕ} < 8$ утворюється двофазний сплав на основі твердих розчинів з ОЦК та ГЦК ґратками.

1.3 Чотири основні ефекти ВЕС

Існує безліч факторів, які впливають на мікроструктуру та властивості ВЕС. Проте серед них виділяють, чотири основних ефекти [14, 19, 20], які є головними, а саме:

- термодинамічний: ефект високої ентропії – заважає утворенню складних фаз та спрощує мікроструктуру;
- кінетичний: сповільнена дифузія – сповільнює кінетику фазових перетворень;
- структурний: сильне викривлення ґратки – може сильно змінювати властивості;
- коктейльний ефект – призводить до збільшення властивостей в порівнянні з розрахованими за правилом суміші.

1.3.1 Ефект високої ентропії

Ефект високої ентропії є найважливішим ефектом в ВЕС, оскільки він підвищує схильність структури до утворення твердих розчинів та значно спрощує мікроструктуру. Виходячи з концепцій класичного матеріалознавства можна очікувати, що в сплаві відбудеться багато різних взаємодій між елементами, та в результаті відбудеться утворення великої кількості фаз. Таким чином, утворилася б велика кількість фаз, які не тільки було б досить важко дослідити, але й такі сплави мали б високу крихкість, оскільки в більшості випадків відбувалось формування твердих та крихких інтерметалідних фаз.

Такі результати отримують, тому що для звичайних сплавів вклад ентропії не значний або взагалі відсутній, і його не враховують, що не припустимо для ВЕСів. Оскільки утворення тої чи іншої фази визначається найменшою вільною енергією Гіббса (рівняння 1.7), в яку входить ентальпія ΔH та ентропія ΔS , і зі збільшенням кількості елементів в системі вклад ΔS стає все більш значним.

Існує три можливих конкуруючих стани: інтерметаліди, елементарна фаза та тверді розчини. Елементарна фаза – твердий розчин на основі одного металевого елемента, такі фази мають низьку ентропію близьку до нуля. Інтерметалідні сполуки – стехіометричні сполуки які мають специфічні суперґратки, такі як $NiAl$, який має структуру ОЦК, оскільки вони є впорядкованими

то ентропія для них рівна нулю. Тверді розчини це фази з значним або повним розчиненням всіх елементів в структурі ГЦК, ОЦК або ГЦУ, ентропія для таких фаз має великі значення і має значний вплив на вільну енергію Гіббса [14].

1.3.2 Ефект викривлення кристалічної ґратки

У ВЕС значного впливу набуває ефект викривлення кристалічної ґратки. Тверді розчини заміщення, які утворюються в ВЕС, мають в своєму складі не менше п'яти різних елементів, які розміщуються випадково в різних вузлах ґратки, через це кожен атом має індивідуальний набір сусідів. У свою чергу через те, що кожен компонент сплаву має різні атомні радіуси, це викликає викривлення ґратки. Схематичне зображення впливу цього ефекту для 10 компонентного сплаву наведено на рисунку 1.2.

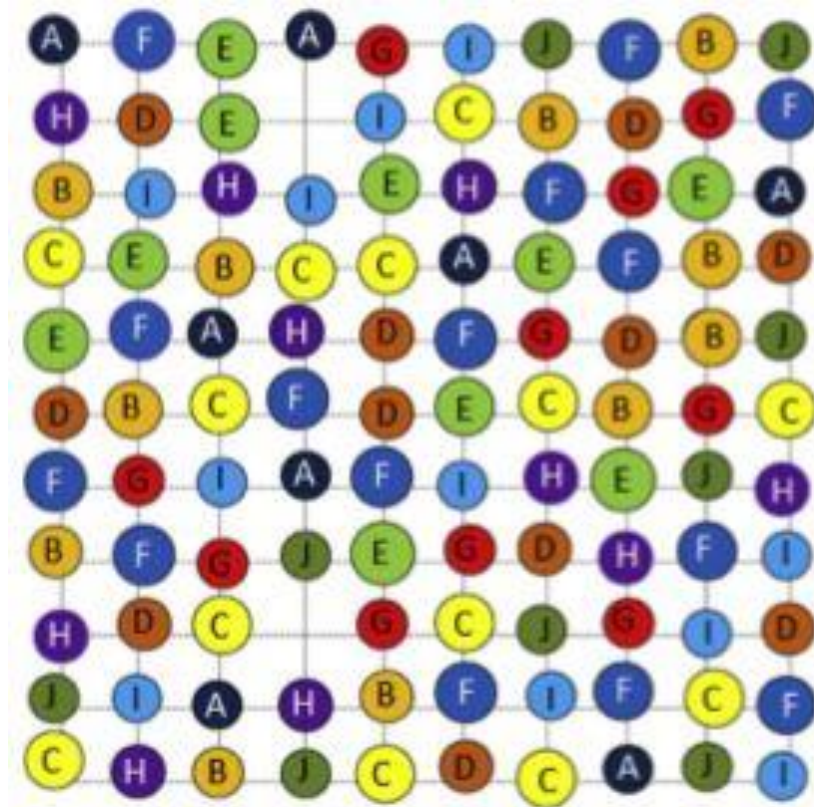


Рисунок 1.2 – Розподіл елементів в об'ємі 10 компонентного сплаву [21]

Хоча деформації ґратки є доволі великими, і можливе формування аморфної структури, проте в ній все-таки формується структура, оскільки її можна визначити при рентгеноструктурному аналізі [22]. Таким чином кристалічна ґратка має сильні викривлення відносно звичайних сплавів, в більшості яких матриця складається з одного виду атомів, і тому атоми в вузлах мають однакових сусідів. На рисунку 1.3 схематично зображено викривлення ОЦК ґратки, що складається з 5 різних елементів.

Викривлення кристалічної ґратки впливає не тільки на різні властивості, а також і зменшує тепловий вплив на них. Твердість і міцність сильно збільшується за рахунок викривлення ґратки. Наприклад, твердість вогнетривкого еквімолярного сплаву MoNbTaVW становить 5250 МПа, що в три рази перевищує розраховану за правилом сумішей [23].

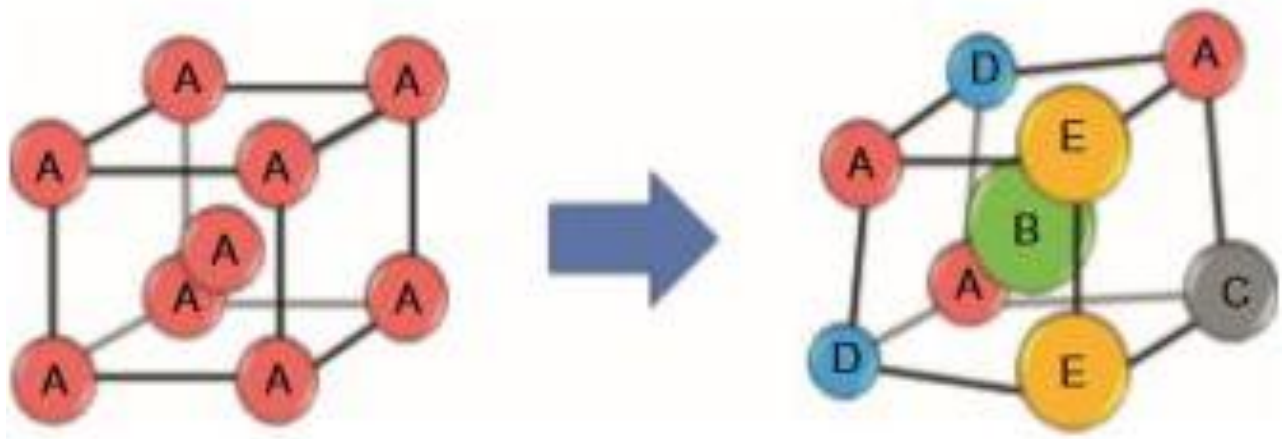
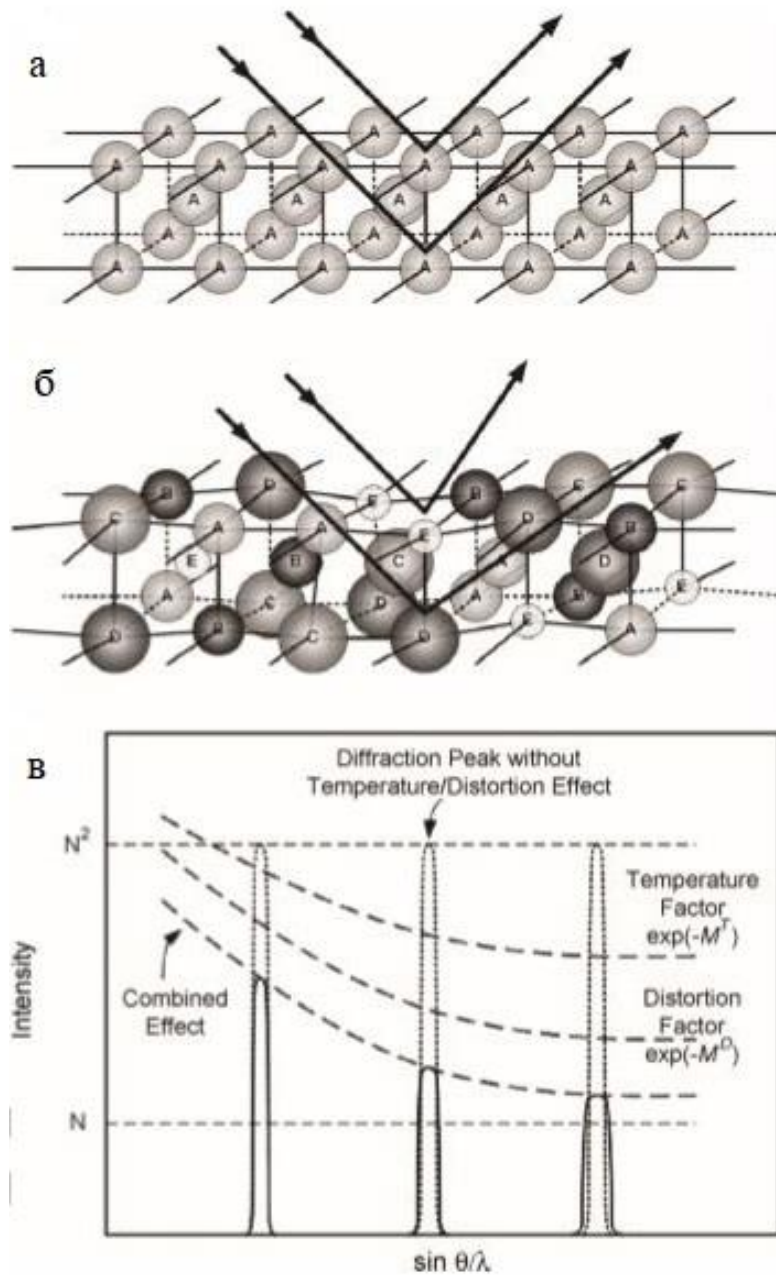


Рисунок 1.3 – Різниця ґраток з одним компонентом в вузлах та з різними компонентами в вузлах [21]

Також викривлення ґратки збільшують розсіювання рентгенівських променів (рис. 1.4), що призводить до зменшення інтенсивності піків на рентгенограмі. Даний ефект також приводить до розсіювання елеронів, що в свою чергу сприяє збільшенню електроопору. Фононне розсіювання приводить до зменшення теплопровідності [24]. Всі вище описані властивості мало

чутливі до впливу температури оскільки викривлення ґратки переважає над впливом теплового коливання атомів [25].



а – ідеальна ґратка з однаковими атомами; б – викривлена ґратка твердого розчину з атомами різного розміру, які випадковим чином розподілені в кристалі; в – вплив температури та викривлення на інтенсивність рентгенівської дифракції

Рисунок 1.4 – Схематична ілюстрація впливу викривлення решітки на дифракцію Бреґа [26]

1.3.3 Ефект сповільненої дифузії

Ефект сповільненої дифузії впливає на кінетику фазових перетворень, що контролюються дифузією, для утворення нової фази необхідна спільна дифузія багатьох видів атомів, для їх розподілення у об'ємі ВЕС. Як описано вище, ВЕС складаються з твердих розчинів, для проходження дифузії атом повинен обмінятися місцем з одним із атомів, що його оточують. Проте, те що вони різного розміру, значно ускладнює процес.

Також, була запропонована теорія, що повільна дифузія викликана, сильною флуктуацією потенційної енергії ґратки між вузлами [27]. Вузли з низькою потенційною енергією можуть слугувати перешкодами для проходження дифузії, утворюючи ефект сповільненої дифузії.

Очікується, що сповільнена дифузія може вплинути на зародження фаз, ріст і розподіл, а також їх морфологію, за допомоги дифузійно-керованої фазової трансформації. Також сповільнена дифузія забезпечує різні переваги в управлінні мікроструктурою та властивостями: легкість отримання перенасиченого твердого розчину, підвищена температура рекристалізації, більш повільний ріст зерен, підвищена стійкість до повзучості й т.д.

1.3.4 Коктейльний ефект

Ефект коктейлю у ВЕС використовують для того щоб підкреслити покращення властивостей–ВЕС, принаймні з п'ятьма елементами. Оскільки ВЕС можуть мати одну, дві або три фази, в залежності від складу та способу отримання, всі властивості залежать від загального вкладу фаз та властивостей компонентів. Це пов'язано з розміром фаз, формою, їх розподілом, границями та властивостями кожної з фаз. Крім того, кожен твердий розчин є багато елементним і може розглядатись як композит на атомному рівні [27].

Властивості ВЕС ґрунтуються не тільки на правилі сумішей, але й залежать від взаємодій між усіма елементами та ступеня викривлення решітки.

Взаємодії між атомами та викривлення граки приводять до збільшення значень розрахованих за правилом сумішей. В цілому коктейльний ефект варіюється від багатокомпонентного композиційного ефекту на атомному рівні до мікромасштабного багатофазного композитного ефекту.

1.4 Вплив окремих елементів на структуру та властивості ВЕС

ВЕС є багатокомпонентними сплавами, в складі яких не менше п'яти компонентів. Кожен з елементів, який входить в сплав, має свій вплив на цей сплав. Тому існує багато робіт присвячених дослідженню впливу окремих елементів на структуру та властивості ВЕС [28 – 39].

1.4.1 Вплив Al

В роботі [28] досліджено вплив Al на ВЕС складу $Ni_{1.5}CoFeCu_{1-x}Al_xV_{0.5}$, ($x = 0,1; 0,2$ та $0,3$ моль). ВЕС $Ni_{1.5}CoFeCu_{1-x}Al_xV_{0.5}$ був отриманий методом механічного легування, після чого був спечений методом SPS. Після механічного легування ВЕС складались з двох фаз твердого розчину з ГЦК та ОЦК структурою. Зі збільшенням вмісту Al частка твердого розчину з ГЦК структурою зменшувалась, а з ОЦК збільшувалась.

Також зі збільшенням вмісту Al відбувалось подрібнення зерна, на що вказує розширення дифракційних піків. Після SPS консолідовані ВЕС складались в основному з фази твердого розчину з ГЦК структурою, з невеликими включенням оксиду алюмінію та карбїду ванадію, через забруднення порошку після механічного легування. Зі збільшенням вмісту Al карбїд ванадію переходив в карбїд алюмінію.

Оскільки зі збільшенням вмісту Al зменшується розмір зерна, то збільшується вклад границь зерен, через що значно зростає границя текучості. Крім того, зі збільшенням вмісту Al зменшується загальна деформація при випробуванні на стиск,.

1.4.2 Вплив Со

Дослідження впливу Со на структуру та фазовий склад проведено в роботі [29]. Дослідження проведено на ВЕС складу $\text{Co}_x\text{CrCuFeMnNi}$, для вмісту Со 0,5; 1; 1,5 та 2 моль. ВЕС синтезовано методом механічного легування протягом 50 год. Після механічного легування порошок $\text{Co}_{0.5}\text{CrCuFeMnNi}$ складався з основної фази твердого розчину з ГЦК структурою, та додаткової фази твердого розчину з ОЦК структурою. Порошки з більшим вмістом Со після механічного легування склалися лише з однієї фази твердого розчину з ГЦК структурою. Всі ВЕС після відпалу при 900 °С, мають в структурі дві фази твердого розчину, і обидві мають ГЦК структуру. ВЕС $\text{Co}_2\text{CrCuFeMnNi}$ показав найкращі магнітно-м'які властивості серед чотирьох ВЕС з різним вмістом Со.

1.4.3 Вплив Сг

В роботі [30] досліджено вплив вмісту Сг в інтервалі від 1 моль до 2,4 моль, з кроком 0,2 моль, на ВЕС складу $\text{AlCoCr}_x\text{FeNi}_2$. Встановлено, що всі сплави складаються з дох твердих розчинів з ГЦК та ОЦК структурою. При збільшенні вмісту Сг, доля фази з ГЦК структурою спочатку зростає, з 64 % (сплав $\text{Cr}_{1,0}$) до 79 % (сплав $\text{Cr}_{1,6}$), а потім поступово знижується до 25 % (сплав $\text{Cr}_{2,4}$). Між тим, границя текучості спочатку знижується, а потім зростає до максимального значення. А відносно видовження спочатку зростає, а потім падає і росте знову.

В роботі [31] також досліджено вплив місту Сг в інтервалі від 0 моль до 2,0 моль, з кроком 0,25 моль, на ВЕС складу $\text{Mo}_{0.5}\text{VNbTiCr}_x$. Виявлено, що сплави з вмістом Сг 0,75 моль і менше, складаються з одного ОЦК твердого розчину. При вмісті Сг 1,0 моль і більше, в структурі окрім ОЦК твердого розчину утворюється фаза Лавеса, вміст якої збільшується зі збільшенням вмісту Сг. Зі збільшенням вмісту Сг суттєво збільшується твердіть, з 370 НV для Cr_0 до 668 НV для $\text{Cr}_{2,0}$. Границя текучості збільшується з 1135 МПа для Cr_0

до 2311 МПа для $Cr_{2,0}$. Однак значно знижується пластичність при вмісті Cr більше 0,5 моль.

1.4.4 Вплив Fe

На прикладі роботи [32] показано, що збільшення вмісту Fe у сплаві $Al_{0,5}CoCrFe_xNiTi_{0,5}$ від 0,5; 1,0; 1,5 та 2,0 моль приводить до зміни фазового складу – від 4-х фаз: ГЦК, ОЦК, σ і впорядкованої ОЦК, до 3-х: ГЦК (збільшення вмісту), ОЦК та впорядкованої ОЦК. Твердість сплавів зменшується від 748 HV до 399 HV зі збільшенням Fe. Даний результат показує, що Fe гальмує утворення σ фази та сприяє утворенню ГЦК фази та стабілізує її, чим і спричиняє падіння твердості сплаву. Міцність на стиск також зменшується зі збільшенням вмісту Fe у сплаві, а саме від $\sigma = 2240$ МПа до $\sigma = 1735$ МПа.

Проте в роботі [33], в якій досліджували вплив вмісту Fe на ВЕС складу $Fe_xNi_2Co_2CrTiNb$ ($x = 0; 0,5; 1; 2$) встановили, що Fe стабілізує ОЦК фазу. Таким чином, при $x = 0$ сплав складається з двох твердих розчинів з ГЦК та ОЦК структурою, і з додаванням Fe об'ємна частка ОЦК твердого розчину зростає. Також зі збільшенням вмісту Fe відбувається подрібнення зерна. Зі збільшенням вмісту Fe збільшується твердість сплаву, так для сплавів з Fe_0 , $Fe_{0,5}$, Fe_1 та Fe_2 твердість рівна 559 HV, 621 HV, 722 HV та 786 HV, відповідно. Також зі збільшенням вмісту Fe в сплаві збільшується його зносостійкість.

1.4.5 Вплив V

В роботі [34] досліджено вплив V на фазовий склад $CoCrFeNi$ сплаву. Сплав без V складається з 2-х твердих розчинів з ГЦК структурою, а додавання V викликає до утворення інтерметалідної σ фази у сплаві $CoCrFeNiV$, в результаті його структура складається з інтерметалідної σ -фази з

тетрагональною кристалічною ґраткою та залишками неупорядкованої ГЦК фази.

В роботі [35] провели дослідження впливу вмісту V на схожий сплав CoCrFeMnNiV_x , та показали, що даний сплав без V мав твердий розчин з ГЦК структурою. При вмісті V 0,25 моль сплав все ще мав твердий розчин з ГЦК структурою, проте після проведення відпалу в об'ємі сплаву утворилась σ фаза з вмістом ≈ 2 об.%. При вмісті V 0,5 моль та 0,75 моль, σ фаза утворилась в об'ємі без додаткової термічної обробки, а при вмісті V 1,0 моль σ фаза стала матричною фазою, після гомогенізаційного відпалу вміст σ фази в усіх трьох випадках зріс на ≈ 8 об.%. Сплави з вмістом V до 0,25 моль були м'які та пластичні, проте збільшення вмісту σ фази приводить до постійного підвищення твердості та втрати пластичності.

1.4.6 Вплив Ni

Проведені в роботі [36] дослідження зміни вмісту Ni в сплаві $\text{AlCoCrFeMo}_{0,5}\text{Ni}_x$ ($x = 0, 0,5, 1, 1,5$ та 2 моль) показали, що для вмісту Ni_0 його структура складається з ОЦК твердого розчину та σ фази, а при $\text{Ni}_{2,0}$ моль структура складається з ОЦК, ГЦК твердих розчинів та σ фази, тобто Ni є стабілізатором ГЦК фази. Вміст Ni в сплаві зменшує його твердість, а саме, з 904 НВ для $\text{AlCoCrFeMo}_{0,5}\text{Ni}_0$ до 404 НВ для $\text{AlCoCrFeMo}_{0,5}\text{Ni}_2$.

В роботі [37] досліджували вплив вмісту Ni в діапазоні від 0 моль до 3 моль з кроком 0,5 моль на структуру та властивості сплаву AlCrFeCoCuNi_x . При Ni_0 сплав складається з твердого розчину з ОЦК структурою, який є матричним та невеликої кількості твердого розчину з ГЦК структурою. При додаванні Ni відбувається збільшення об'ємної частки ГЦК твердого розчину, та відбувається зменшення його періоду ґратки, при цьому період ґратки ОЦК твердого розчину не змінюється. Мікротвердість та модуль Юнга пропорційні вмісту Ni, а саме вмісту ГЦК твердого розчину. Так сплав AlCrCoCuFeNi_3 має мікротвердість 3,8 ГПа та модуль Юнга 100 ГПа, що є найменшими

показниками серед досліджуваних зразків. Такий результат можна пояснити тим, що при вмісті Ni 3 моль, сплав складається з одного ГЦК твердого розчину, в той час як інші сплави мають крім ГЦК твердого розчину, ще і ОЦК твердий розчин.

1.4.7 Вплив Ti

В роботі [38] було проведено дослідження впливу вмісту Ti в сплаві $FeCoCrAlNiTi_x$ та встановлено що структура даного сплаву складається з ГЦК та ОЦК твердих розчинів для вмісту Ti 0,5 моль і 1,0 моль, та з ГЦК, ОЦК твердих розчинів і сполуки Ti_2Ni для вмісту Ti 1,5 моль. Сплав з вмістом Ti 2,0 моль складається з ГЦК, ОЦК твердих розчинів, інтерметалідної сполуки Ti_2Ni та впорядкованого ОЦК твердого розчину. Зі збільшенням вмісту Ti в $FeCoCrAlNiTi_x$ сплаві його твердість зростає від 615 НВ до 730 НВ. Також встановлено, що сплав з вмістом Ti 2,0 моль володіє найкращою стійкістю до корозії.

В роботі [39] біло досліджено вплив Ti на сплав $CoCr_{2.5}FeNi_2Ti_x$, з вмістом Ti 0; 0.5; 1 та 1,5 моль. Встановлено, що при Ti_0 в сплаві утворюється лише один твердий розчин з ОЦК структурою. При додаванні Ti в структурі з'являється твердий розчин з ГЦК структурою, і його об'ємна частка збільшується зі збільшенням вмісту Ti. Також зі збільшенням вмісту Ti збільшується твердість та зносостійкість сплаву, так твердість становить 360 НВ, 400 НВ, 450 НВ та 460 НВ для Ti_0 , $Ti_{0.5}$, Ti_1 та $Ti_{1.5}$, відповідно.

1.5 Методи отримання ВЕС

ВЕС отримують тими ж методами, що й звичайні сплави: литтям розплавів, механічним легування (МЛ), осадженням плівок, наплавленням покриттів і т.д. Кожен з цих методів має свої переваги та недоліки, наприклад, метод МЛ дозволяє отримувати ВЕС в твердому стані при температурах

близьких до кімнатних, навіть з матеріалів які мають велику різницю температур плавлення, що проблематично отримати методом лиття. Також ВЕС, отримані методом МЛ, мають високу однорідність розподілу елементів по об'єму, в той час як отримання ВЕС литтям, передбачає багаторазової переплавки для досягнення достатньої однорідності.

1.5.1 Лиття

ВЕС можна отримувати всіма методами лиття, що використовують і для звичайних сплавів. Одним з популярних методів, є вакуумно дугове плавлення. Цей метод є переважаючим для отримання ВЕС, так як дозволяє досягнути високих температур, яких достатньо для плавлення більшості металів, які використовують для отримання ВЕС. Таким методом були отриманні сплави різноманітного складу [40] – [43]. Проте недоліком даного методу є те, що підчас плавки можуть випаровуватись деякі з компонентів, що ускладнює контроль складу сплаву.

Однією з проблем, з якою зіштовхуються при литті ВЕС, є неоднорідність мікроструктури, викликана повільною швидкістю охолодження. Через що, очевидно необхідно збільшувати кількість плавок для збільшення гомогенності, та контролювати швидкість охолодження при кристалізації. Останнє, пов'язано з можливістю утворення небажаних фаз, та грубої структури. Проте якщо збільшувати швидкість охолодження розплаву можна отримати цікаві властивості, даний метод називається гартування розплаву.

Гартування розплаву полягає в швидкому охолодженні з повним або частковим збереженням структури яка характерна для підвищених температур. Методи гартування розплавів дозволяють отримувати матеріали з не рівноважними хімічними та фазовими структурами, мілко дисперсними кристалічними й аморфними структурами [44].

Гартування сплавів відносно звичайного лиття дозволяє розширити інтервал сплавів в яких можливо реалізувати однофазний стан. Висока

швидкість гартування грає вирішальну роль, і дозволяє реалізувати переохолодження для отримання подрібнення мікроструктури та гальмування процесу розпаду при фазовому переході в твердій фазі [45].

Швидкість охолодження при звичайному литті складають 0,001...1 град./с. Нерівноважна дрібнодисперсна структура формується в великому діапазоні швидкостей охолодження: від звичайних швидкостей охолодження при тонкостінному литті 10...100 град./с аж до швидкостей 10^5 ... 10^6 град./с.

При гартуванні в твердому стані задача полягає в швидкому проходженню границь фазових перетворень, щоб повністю, або частково уникнути переходу в рівноважний стан. При гартуванні розплавів такими границями служать лінії ліквідусу та солідусу, оскільки швидкість дифузії в розчинах значно більше ніж в твердих тілах, швидкість охолодження для суттєвої зміни процесу затвердіння повинна значно перевищувати значення, що необхідні для подальших фазових перетворень. Через це, звичайні методи гартування не підходять, тому були розроблені спеціальні способи переохолодження розплаву з використанням підкладки, які піддаються інтенсивному охолодженню [46].

При охолодженні розплав перед тим, як почати кристалізуватись повинен переохолодитись нижче рівноважної температури кристалізації, тому що існує енергетичний бар'єр для утворення центрів кристалізації. Якщо при охолодженні, швидкість відведення тепла в навколишнє середовище буде недостатнім, то в сплаві відбудеться процес кристалізації майже як при звичайному литті без значних змін в структурі. Якщо ж розплав охолодити достатньо швидко, забезпечивши необхідний тепловідвід, то вплив центрів кристалізації значно зменшується, що призводить до зміни формування структури в процесі охолодження. Що, в свою чергу приведе до подрібнення зерна, та в залежності від складу сплаву підвищиться розчинність в твердому розчині, та відбудеться формування метастабільної фази. Якщо ж підвищити швидкість охолодження, ще вище, то центри кристалізації не будуть грати

ніякої ролі в процесі кристалізації, а в структурі сформується аморфна фаза [47].

Тому сплави отриманні методом гартування розплавів відрізняються характеристиками які важко досягнути методами звичайного лиття, а саме: зменшення розміру зерна, більший інтервал утворення твердих розчинів, можливість утворення метастабільних кристалічних або навіть аморфних фаз.

1.5.2 Механічне легування

Останнім часом велику увагу приділяють розробці та вивченню нанокристалічних матеріалів (НК) та методів їх отримання. НК матеріали прийнято вважати матеріали з середнім розміром зерен / кристалітів менше ніж 100 нм. Такі матеріали мають мале зерно, та відповідно велику питому площу поверхні розподілу між ними. Багато таких матеріалів, мають унікальні властивості [48].

Метод МЛ дозволяє отримувати порошкові сплави в наноструктурному стані [49], оскільки в його основі лежать процеси розмелу, та інтенсивної пластичної деформації частинок порошку. Схематично процес взаємодії кульок з порошком в процесі МЛ зображено на рисунку 1.5.

В результаті постійного механічного подрібнення і холодного зварювання, відбувається значне підвищення дифузійних процесів, підвищення швидкості розчинення та розширення границь розчинення компонентів один в одному, у твердому стані, навіть таких елементів, які не мають взаємної розчинності в рівноважних умовах [50].

Для МЛ використовують високоенергетичні методи розмелу в артраторних, вібраційних або планетарних млинах. Середній розмір отриманих порошоків складає від 5 – 10 нм до 200 нм. Наступним етапом обробки отриманого порошку є пресування та спікається для отримання готових виробів [51].

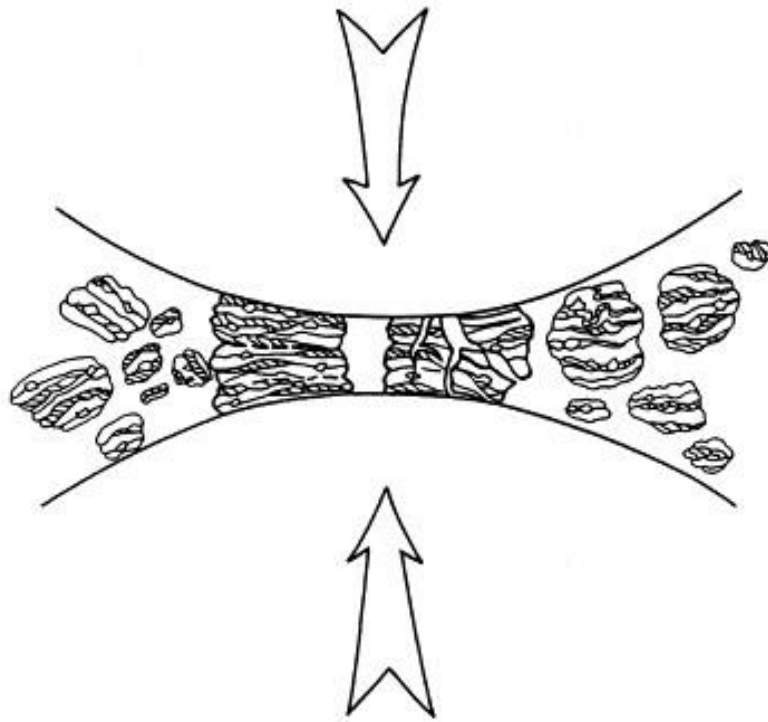


Рисунок 1.5 – Процеси що відбуваються з матеріалом що потрапляють між двома кульками що рухаються на зустріч один одному [49]

МЛ найбільш простий метод отримання порошків ВЕСів з нанокристалічною структурою через відносну простоту використовуваного обладнання та низькі температури проведення процесу (кімнатна температура).

В роботі [52] було порівняно структуру та механічні властивості сплаву $Al_{0.2}Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti$, отриманого методами механічного легування та лиття. При отриманні сплаву методом механічного легування він складається з матричного твердого розчину з ГЦК структурою (89 %), невеликої кількості твердого розчину з ОЦК структурою (8 %), та незначної кількості TiC , який потрапив в сплав через особливості механічного легування. Натомість при литті, структура складається з двох твердих розчинів з ГЦК структурою (48 %) і ОЦК структурою (10 %), та суміші інтерметалідних фаз (42 %). Механічні властивості сплаву, отриманого механічним легуванням, значно вищі, так границя міцності 2018 МПа, модуль Юнга 258 ГПа та твердіть 712 HV проти 1101 МПа, 210 ГПа та 682 HVу литого сплаву, відповідно.

1.5.3 Осадження з газової фази

Серед популярних методів отримання покриттів з ВЕС осадженням з газової фази є магнетронне розпилення [53] та плазмове азотування [54].

Нанесення покриттів розпиленням є стандартною методикою осадження тонких плівок на підкладку, шляхом розпиленням атомів з мішені при бомбардуванні іонами заряджених газів [53]. В загальному, метод магнетронного розпилення поділяється на два режими: постійного розпилення (ПР) та радіочастотного розпилення (РР). Основна різниця складається в тому що в РР використовується перемінний струм, а в ПР постійний струм. У випадку ПР, в робочій камері буде накопичуватись багато позитивних іонів, і якщо мішень яка подається розпиленню має погану провідність, то заряд що накопичується може призвести до утворення дуги в плазмі, що значно погіршить стан покриття поверхні, або взагалі може вивести з ладу установку. Тому, щоб уникнути цієї проблеми, використовують перемінний струм замість постійного. Під час, позитивного електричного поля, позитивні іони прискорюються до мішені, і розпиляють її, в той час при зміні магнітного поля позитивні іони можуть бути вилучені.

При магнетронному розпиленні для збільшення довжини шляху, що проходить електрон, використовують електричні та магнітні поля, що призводить до більш високих швидкостей осадження при нижчих тисках аргону [55]. Основний принцип магнетронного розпилення показаний на рисунку 1.6. Магнетронний метод розпилення є найбільш широко використовуваним методом нанесення покриття з ВЕС [56].

В роботі [57] аморфний сплав AlMoNbSiTaTiVZr був успішно осаджений у вигляді аморфної плівки, яка мала високі властивості в якості дифузійного бар'єра. В роботі [58] було розроблено та отримано надтверде нітридне покриття з AlCrNbSiTiV сплаву, твердість якого перевищує 40 ГПа. Саме цікаве те, що твердість даного покриття не зменшувалась навіть при 1000 °C.

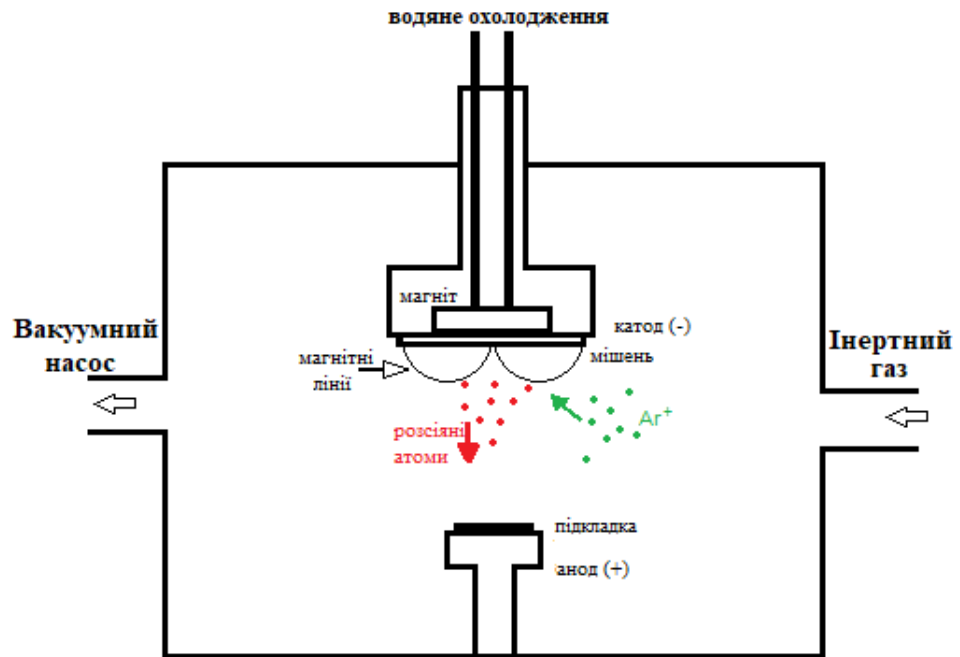


Рисунок 1.6 – Схема магнетронного методу напылення

Плазмове азотування використовується не так часто як магнетронне, проте ним можна отримати більш товстий шар (50...100 мкм) ніж магнетронним (< 1 мкм) [55].

1.5.4 Наплавлення покриттів

Для отримання ВЕС також використовують метод лазерної наплавки. Даний метод має наступні переваги над іншими методами [59]:

- метод дозволяє отримувати шар, який майже не має пор між покриттям та підкладкою;
- через великі швидкості нагріву та охолодження, покриття отримані даним методом, мають велику однорідність по об'єму, та не велику кількість дефектів;
- висока щільність потоку енергії, велика швидкість нагріву та незначна термічна дія на підкладку.

Технологічна схема лазерного наплавлення полягає в: підготовці вихідної шихти, а саме, суміш порошків завантажують в механічний млин, де він піддається обробці протягом 24 годин [60]. Отриманий порошок наноситься безпосередньо на поверхню підкладки, наприклад, так як це робив автор роботи [61], та проводиться лазерне наплавлення.

При проходженні процесу можна регулювати такі параметри як: потужність лазерного пучка, діаметр лазерного пучка та швидкість його руху по поверхні [59]. Для забезпечення захисту від потрапляння різних домішок та окислення, процес проводять в захисному середовищі.

На рисунку 1.7 показано поверхні ВЕСа AlCrFeCoCu (збільшення 200 разів), який дослідили на стійкість до корозії [62]. В результаті було виявлено, що даний метод дозволяє отримувати фази з простими структурами (ОЦК та ГЦУ), і хорошими антикорозійними властивостями.

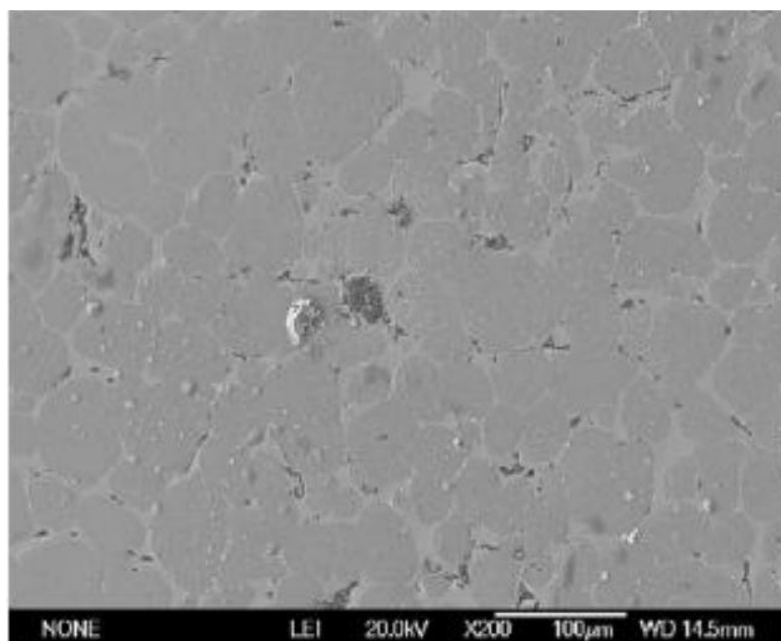


Рисунок 1.7 – Зображення поверхні AlCrFeCoCu ВЕСа, отриманого методом лазерного плакування [61]

Також, для наплавлення покриттів використовують технологію термічного розпилення. В роботі [63] дану технологію застосували для

отримання покриття з сплаву $Ni_xCo_{0.6}Fe_{0.2}Cr_ySi_zAlTi_{0.2}$. Типова установка для проведення термічного розпилення зображена на рисунку 1.8

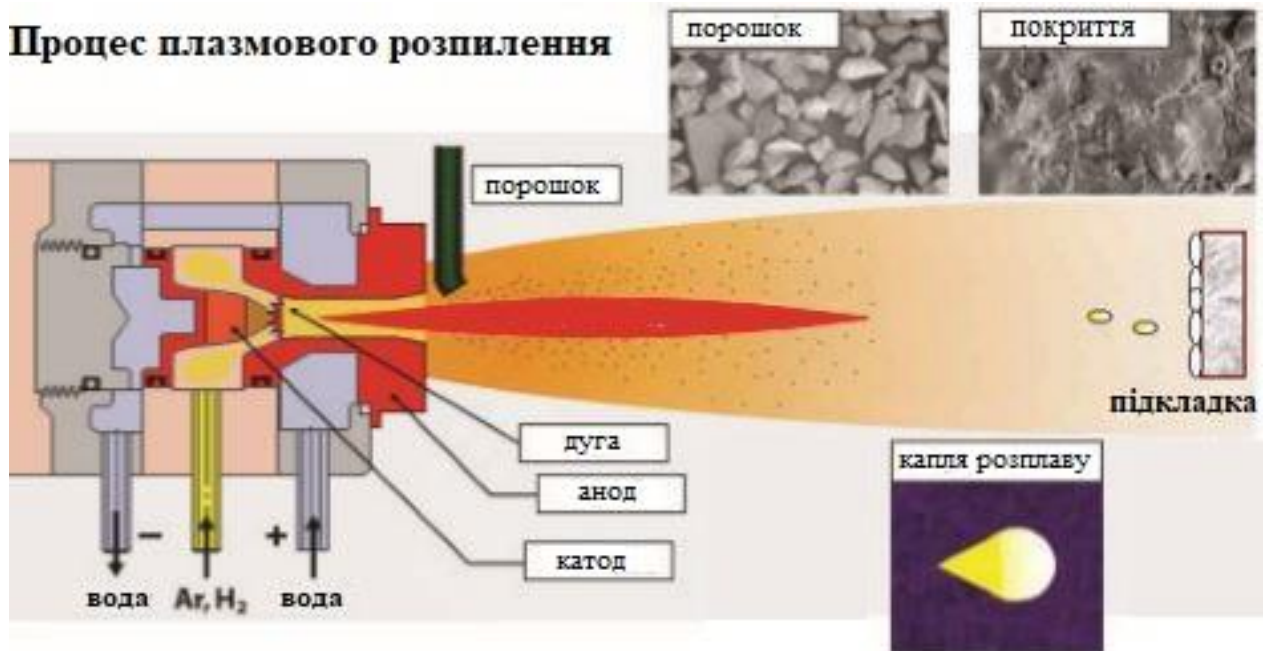


Рисунок 1.8 – Схематичне зображення процесу плазмового розпилення [64]

В даному процесі, дрібнодисперсні ВЕС плавляться горючими газами або плазмовим потоком [63]. Порошки підігріваються та переходять в розплавлений стан, в такому вигляді вони прискорюються стисненим газом. Розігнана частинка ударяючись об поверхню, прилипає до неї, утворюючи маленькі нарости, наступна частинка приєднується до поверхні та вже присутнього наросту, і таким чином вони накопичуються на поверхні утворюючи покриття.

Результати [63] показали, що твердість ВЕСа, отриманого даним методом, в поєднанні з відпалом при $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, значно більше відносно твердості злитку (1045 HV). Також основною особливістю даного методу, є велика кількість нанорозмірних частинок та дислокацій.

1.6 Властивості ВЕСів

Багатокомпонентні сплави викликають проблеми з встановленням взаємозв'язку між складом, мікроструктурою та властивостями. Велике різноманіття складів значно збільшує кількість сплавів, для встановлення закономірностей. Навіть, в одному і тому ж сімействі сплаву, регулювання одного із компонентів, може серйозно вплинути на мікроструктуру та властивості, оскільки компоненти в ВЕС більш концентровані ніж в звичайних сплавах. Властивості фаз в ВЕС можуть відрізнятись від таких же фаз в композиційно більш простих сплавах, змінюючи раніше встановлені відношення між структурою та властивостями. Приймаючи до уваги те, що на властивості також сильно впливає і метод отримання, важко провести детальну оцінку властивостей. Проте можна розглянути вже існуючі ВЕС, та провести аналогії з вже існуючими сплавами.

1.6.1 Термічні властивості

Теплопровідність вивчалась в системах $Al_xCoCrFeNi$ ($0 \leq x \leq 2$) [65] та $Al_xCrFe_{1,5}MnNi_{0,5}Mo_y$ ($x = 0,3, 0,5; y = 0, 0,1$) [66]. Сплави першої системи були відпалені при температурі 1273 К і загартовані водою, а сплави другої системи були просто в відлитому стані. Значення теплопровідності та температуропровідності збільшувались зі збільшенням температури від 293 К до 573 К, і знаходились в діапазоні $10 - 27 \text{ Втм}^{-1}\text{К}^{-1}$ і $2,8 - 3,5 \text{ мм}^{-2}\text{К}^{-1}$ відповідно. Ці значення нижчі ніж для чистих металів, але відповідають високолегованим сталям та нікелевим суперсплавам. Вплив температури протилежний тому, що зазвичай спостерігається в чистих металах, проте відповідає сплавам інконель та нержавіючій сталі [67]. Однофазні сплави з структурою ГЦК (з низьким вмістом Al) мають вдвічі меншу теплопровідність ніж однофазні сплави з ОЦК структурою (з високим вмістом Al). В межах однофазних областей теплопровідність зменшується зі збільшенням вмісту Al

[65]. Таку поведінку можна розглядати з точки зору збільшення викривлення кристалічної ґратки, та збільшення довжини вільного пробігу фонону, в результаті теплового розширення ґратки при нагріві [66].

Лінійний КТР сплаву $Al_xCoCrFeNi$ ($0 \leq x \leq 2$) досліджувався в межах температур від 293 К до 423 К [66]. І в даному сплаві лінійний КТР зменшується від $11,25 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ до $8,87 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ зі збільшенням вмісту Al.

Також досліджувався КТР гомогенізованого та відпаленого $CoCrFeMnNi$ сплава, який в своїй структурі має одну ГЦК фазу [68]. КТР для цього сплаву збільшувався зі збільшенням температури від 200 К до 1273 К, відповідно до залежності $23,7 \times 10^{-6} [1 - \exp(-T/299)] K^{-1}$, що співпадає з аустенітними сталями.

1.6.2 Магнітні властивості

Майже всі ВЕС, що досліджувались на магнітні властивості мають в своєму складі Co, Fe та Ni. Композиція $CoFeNi$ представляє однофазний сплав з ГЦК структурою, і має магнітне насичення (M_s) 0,95 Тл. При додаванні Al в $CoFeNi$ ($CoFeNiAl_x$) структура переходить в ГЦК + ОЦК, або при додаванні Si ($CoFeNiSi_x$) в ГЦК + силіциди. Всі сплави є феромагнітними, і M_s зменшується до 0,64 Тл при збільшенні вмісту Al з 0 до 1 моль, та 0,51 Тл при збільшенні вмісту Si з 0 до 1 моль [69]. Якщо додати і Al і Si ($AlCoFeNiSi$) то отримуються оптимальні властивості – магнітне насичення M_s , коерцитивна сила, питомий опір, границя текучості і руйнування, які роблять його дуже привабливим магнітомяким матеріалом [70].

$AlCoCrCuFeNi$ є феромагнетиком в литому стані, і містить як і парамагнітну (на основі Cu ГЦК і Al – Ni ОЦК), так і феромагнітну (на основі Co–Cr–Fe ГЦК і Cr–Fe ОЦК) фази. Старіння збільшує магнітне насичення M_s і коерцитивну силу за рахунок розпаду областей багатих Co–Cr–Fe, на феромагнітні Co–Fe [71]. Сплав $AlCoCrFeNiTi$ є феромагнітним при кімнатній температурі, і складається з ОЦК (Cr + Fe), ОЦК (Al + Ni) та інших

інтерметалідних фаз. Даний сплав має низьку величину магнітного насичення $M_s = 0,1$ Тл як в відлитому, так і в відпаленому стані [72].

1.6.3 Електричні властивості

Питомий електричний опір в сплаві $Al_xCoCrFeNi$ ($0 \leq x \leq 2$) змінюється від 100 до 200 мкОм·см [73]. Для кожного з даних сплавів питомий опір збільшується лінійно. Зі збільшенням вмісту Al структура трансформується з ГЦК до ГЦК + ОЦК, а потім в ОЦК, що викликає не монотонну залежність питомого опору від вмісту Al. Так як залежність питомого електричного опору від вмісту Al для кожної з фаз різна (рис. 1.9) і визначається як:

$$\rho_{ОЦК} = 107 + 1.43(c_{Al}); \rho_{ГЦК} = 107 + 5.50(c_{Al}) \quad (1.10)$$

де c_{Al} концентрація Al в відповідній фазі.

Питомий електричний опір ГЦК фази вище ніж у ОЦК при тому ж складі, і питомий опір сплаву відповідає середньому значенню в залежності від об'ємної долі ОЦК і ГЦК фаз [73]. Не монотонна залежність від вмісту Al виникає через повний перехід від ГЦК до ОЦК.

Якщо ж, в сплав $Al_xCoCrFeNi$ додати Ti ($Al_xCoCrFeNiTi$), то сплави будуть складатись з ОЦК твердого розчину та інтерметалідів, а питомий опір буде змінюватись монотонно при зміні вмісту Al [73]. Питомий опір в відлитому стані складає 60 – 114 мкОм*см, та збільшується до 132 – 396 мкОм*см після відпалу, через збільшення об'ємної долі інтерметалідних фаз.

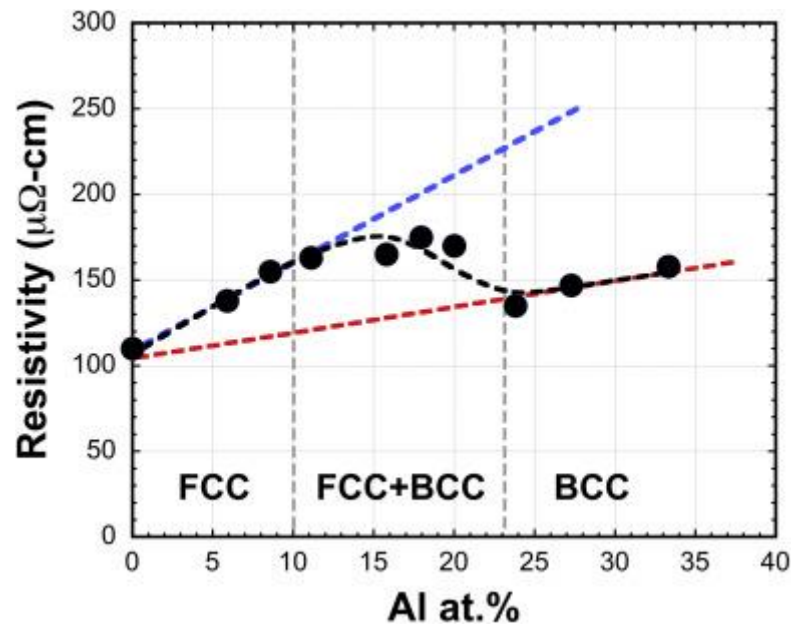


Рисунок 1.9 – Залежність питомого електричного опору $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ в залежності від вмісту Al при температурі 400 К [73].

Також ВЕСи мають специфічні властивості, до яких приділяють високу увагу в електроніці, наприклад ВЕС $\text{Al}_{2,08}\text{CoCrFeNi}$ має близький константний коефіцієнт електроопору, в діапазоні від 4,2 до 360 К, і температурний коефіцієнт електричного опору, в даному діапазоні, складає $7,2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, та має параболічний вигляд кривої питомого опору, схожу на манганін ($\text{Cu}_{86}\text{Mn}_{12}\text{Ni}_2$), який використовують як еталонний опір, та в високо точних приладах [74].

1.6.4 Твердість

На теперішній час, проведено дослідження твердості великої кількості ВЕС [75]. Розглядаючи їх, можна в загальному виділити залежність твердості від фазового складу. Так, для однофазного сплаву з ГЦК твердим розчином твердість знаходиться в межах 100 – 200 HV, та для сплаву з одним ОЦК твердим розчином твердість складає понад 600 HV. Для двофазного сплаву, з ГЦК + ОЦК твердими розчинами, твердість знаходиться в проміжку між ними, та збільшується зі збільшенням вмісту фази ОЦК твердого розчину [75].

Автори роботи [76] намагались отримати ВЕС з високою твердістю та низькою густиною. Таким чином вони розробили ВЕС зі складом CrNbTiVZr , який в своїй структурі має ОЦК твердий розчин, та фазу Лавеса. Твердість цього ВЕС склала 481 HV при тому, що його густина складає всього $6,57 \text{ г/см}^3$. Проте потім, авторам роботи [77] вдалось перевершити цей результат. Вони створили ВЕС складу $\text{Al}_{20}\text{Li}_{20}\text{Mg}_{10}\text{Sc}_{20}\text{Ti}_{30}$, який в своїй структурі має лише один твердий розчин з ГЦК структурою. Даний сплав має густиною всього $2,67 \text{ г/см}^3$, при цьому його твердість досягає 600 HV.

Також з метою збільшити твердість, в сплав можна додавати не металеві компоненти, такі як C, B, N. Так, в роботі [78] було досліджено твердість покриття $(\text{TiZrNbHfTa})\text{C}$. Структура даного сплаву складається з ГЦК твердого розчину та вуглецевмісної аморфної фази. Дослідження показали, що карбідний ВЕС має високу твердість, приблизно 3100 HV, а також хорошу поведінку в області тертя та високу зносостійкість.

Також, існують ВЕС з ефектом термічного зміцнення [79], наприклад ВЕС $\text{Al}_{0,3}\text{CrFe}_{1,5}\text{MnNi}_{0,5}$ демонструють значне збільшення твердості при $600 - 800 \text{ }^\circ\text{C}$. Зміцнення і, відповідно, покращення стійкості до зношення відбувається за рахунок утворення σ -фази, яка збагачена елементами Cr, Fe, та Mn. Використовуючи високотемпературного старіння, деталі можуть бути покриті шаром даної фази за допомогою звичайного нагрівання. На рисунку 1.10 зображено гребінчасту деталь, зміцнену таким шаром, за допомогою простого нагріву на повітрі при $550 \text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 2 год. [80]. Вся поверхня має однорідний загартований шар товщиною близько 74 мкм. Поверхневий шар має твердість 1090 HV в той час як підкладка має твердість 338 HV. Відносна стійкість до зносу складає приблизно в 1,45 раз більше, ніж у інструментальної сталі SKD61 (520 HV), та в 1,3 рази більше, ніж у підшипникової сталі SUJ2 (723 HV). Це показує, що ВЕС є унікальним у забезпеченні поверхневого зміцнення, без додаткової обробки, карбідезації чи азотування. Він може використовуватися для валів, а також складних компонентів, що вимагають високої міцності та зносостійкості. Також, в роботі

[81] було досліджено ВЕС FeCoCrNiVAl, зразок якого було отримано методом лиття. При кімнатній температурі він є однофазним твердим розчином з ОЦК структурою, яка не змінюється до 800 °С. Так застосування відпалу даного зразка як вакуумі так і в атмосфері гелію протягом 2 год. при 800 °С привело до утворення на поверхні шару σ -фази товщиною приблизно 20 мкм.

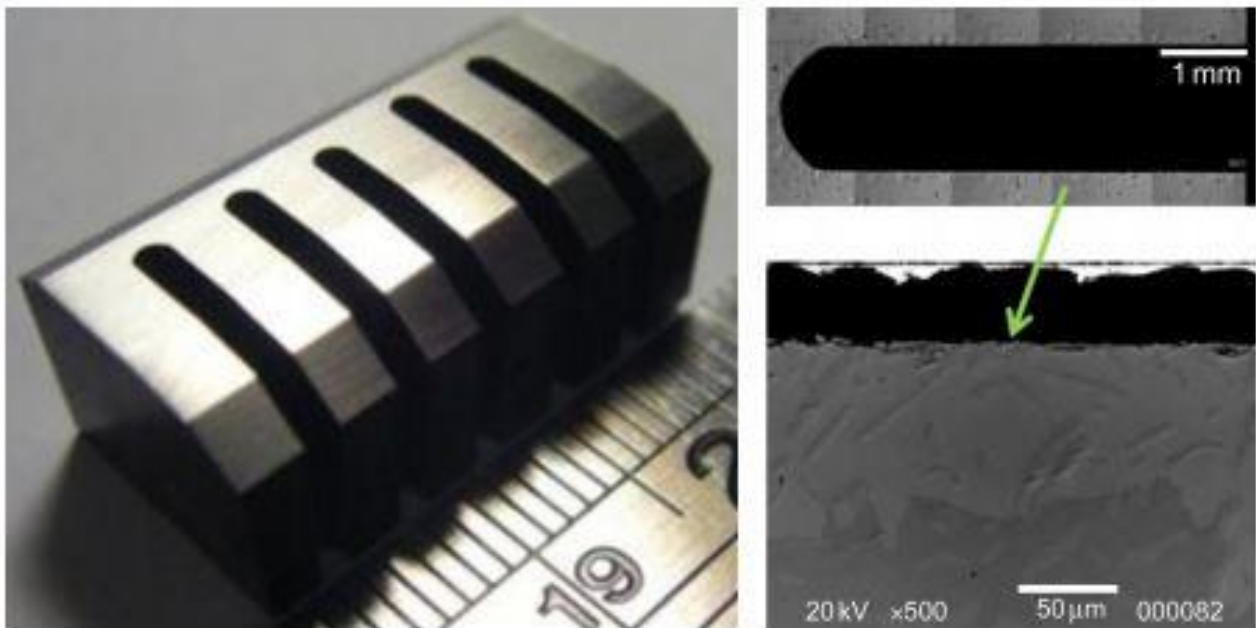


Рисунок 1.10 – Загартована гребінчаста деталь, та зміцнений поверхневий шар вздовж внутрішньої частини вирізу

1.6.6 Міцність

Високо потенційними ВЕС можуть стати в аерокосмічній промисловості та інших, де окремі деталі часто і протягом довго часу піддаються циклічним навантаженням, наприклад в двигуні. Серед таких ВЕС є $Al_{0.5}CoCrCuFeNi$, який порівнювали зі сталями, титановими сплавами та аморфними металами. На рисунку 1.11 показано зміну напружень відносно числа циклів. Нижня границя втомних співвідношень ВЕС порівняна з рівням сталей, титану та нікелевих сплавів і перевершує цирконієві сплави, а також деякі аморфні сплави на основі Zr. Більш того, для деяких матеріалів, таких як надвисокоміцні сталі та

деформовані алюмінієві сплави, їх висока міцність на розтягання призводить до зниження втомних співвідношень завдяки їх крихкому характеру. ВЕС, як правило, перевершують ці матеріали, демонструючи більший коефіцієнт на розрив, ніж матеріали з відповідною міцністю на розрив через меншу кількість дефектів. Верхня межа граничної втоми ВЕС, значно вище ніж у інших звичайних та аморфних сплавах, що вказує на те, що ВЕС мають потенціал, і можуть перевершити ці матеріали в конструкційному використанні, при цьому з спрощеним отриманням та обробкою [82].

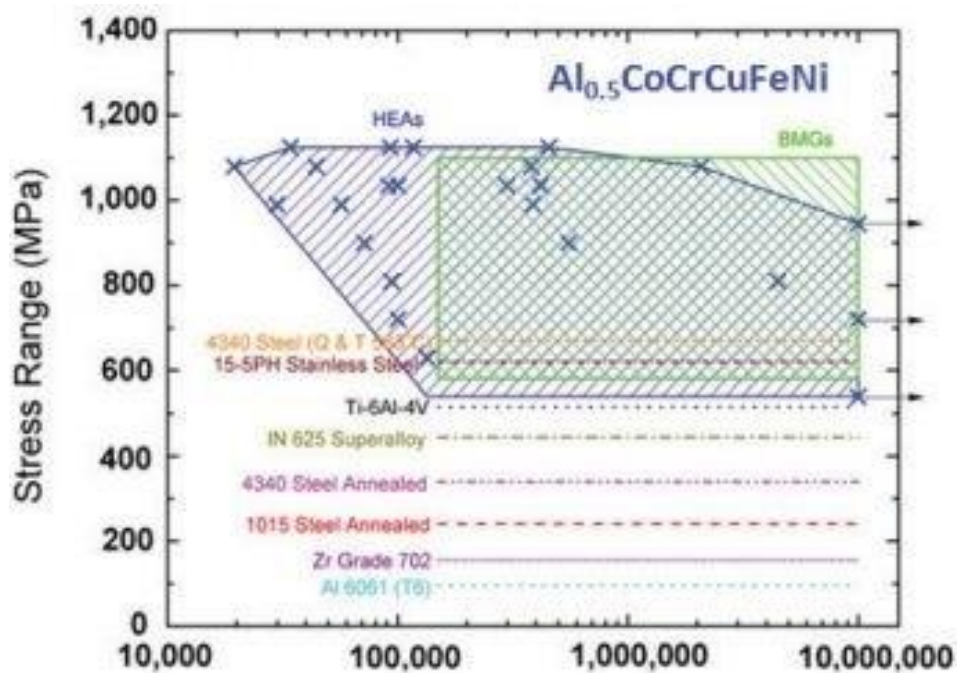


Рисунок 1.11 – Порівняння співвідношення втоми ВЕС $Al_{0.5}CoCrCuFeNi$ з іншими звичайними та аморфними сплавами [82]

В реальних умовах механічні властивості матеріалу в умовах понижених температур є дуже важливим показником. Так, для звичайних сплавів відомо, що холоднокрихкості піддаються сплави з ОЦК структурою, в той час як з сплави зі ГЦК структурою є стійкими до цього ефекту. Тому, для перевірки цієї теорії для ВЕС було досліджено $AlCoCrFeNi$ сплав з ОЦК структурою та $Al_{0.5}CoCrCuFeNi$ сплав з ГЦК структурою. ВЕС $AlCoCrFeNi$ досліджувався при

77 К, та встановлено, що перехід до крихкого стану не відбувся, проте границя міцності на розтяг збільшилась на $\approx 20\%$, а тип проходження тріщини змінюється від міжзеренного до транскристалітного, що означає, що перехід в крихкий стан все-таки є, проте нижче 77 К. Механічні властивості $\text{Al}_{0,5}\text{CoCrCuFeNi}$ ВЕС вивчалися в діапазоні температур від 300 К до 4,2 К. Встановлено, що даний сплав зберігає пластичність понад 30 %, у всьому діапазоні температур, та високу міцність на розрив, що змінюється від 450 до 750 МПа для 4,2 К. Таким чином, ВЕС з ГЦК структурою, як і метали з ГЦК структурою, не демонструють перехід до крихкого стану при зниженні температури [83, 84].

1.6.5 Пластичність

ВЕС $\text{Al}_5\text{Cr}_{12}\text{Fe}_{35}\text{Mn}_{28}\text{Ni}_{20}$ має просту ГЦК структуру з сферичними включеннями, збагаченими NiAl . В литому та гомогенізованому стані даний сплав демонструє хорошу оброблюваність. На відміну від сталей, він не потребує проміжних відпалів при холодній прокатці, при цьому має відносно видовження, яке складає 4257 %, а отримана фольга має товщину 70 мкм без будь-яких зламів та тріщин. При великій деформації його твердість досягає 360 НV. В цьому стані, фольга все ще складається без тріщин, що говорить про його відмінну гнучкість [85].

1.6.7 Інші властивості ВЕСів

ВЕСи можуть використовуватись в якості дифузійних бар'єрів в мікроелектроніці, для зменшення дифузії між Cu та Si, наприклад сплав NbSiTaTiZr , який зберігає свою стійкість до Si до 800 °С, крім того даний ВЕС при дані температурі, також зберігає свою аморфну структуру, в той час як всі інші відомі аморфні метали починають кристалізуватись до 550 °С [79].

1.7 Висновки та постановка завдання досліджень

З початку появи перших робіт Yeh та B. Cantor по створенню та дослідженню високоентропійних сплавів, почався новий етап розробки конструкційних матеріалів. Можна очікувати, що через свою різноманітність складу та, як наслідок, велику варіативність властивостей та їх комбінування, високоентропійні сплави, зможуть замінити вже існуючі сплави, такі як: жароміцні, зносостійкі, суперсплави, надтверді і т. д. Цим самим, високоентропійні сплави розвивають не тільки матеріалознавство в цілому, але галузі в яких, граничні можливості вже відомих сплавів є не достатніми для подальшого розвитку. Також, високоентропійні сплави можуть стати більш дешевими та більш довговічними, ніж вже існуючі сплави з аналогічними властивостями. Проте, не дивлячись на вище перераховані якості, тема високоентропійних сплавів потребує більш повного вивчення та систематичних досліджень.

Виходячи з аналізу сучасної літератури метою роботи є дослідження особливостей формування структури, фазового складу та механічних властивостей високоентропійних сплавів в процесі механічного легування та наступного спікання.

Для досягнення поставленої мети в роботі необхідно:

- а) обрати та обґрунтувати склад порошкових композицій для отримання високоентропійних сплавів, та розрахунок необхідних наважок;
- б) отримати порошки високоентропійних сплавів методом механічного легування та дослідити етапи формування їх структури та фазового складу;
- в) обрати метод спікання для збереження наноструктурного стану та фазового складу після МЛ і отримати компактні зразки;
- г) дослідити структуру, фазовий та хімічний склад, визначити механічні властивості;
- д) проаналізувати отримані результати та зробити висновки.

2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1 Матеріали та методика досліджень

2.1.1 Матеріал дослідження

Для дослідження обрано дві системи сплавів еквіатомного складу, а саме, Al-Co-Cr-Fe-V-Ni та Al-Co-Cr-Fe-V-Ti. Вміст кожного елементу в сплаві складає 16,67 ат.%. Вміст кожного елементу в мас.% наведено а таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 Хімічний склад досліджуваних сплавів, мас. %.

Елемент Сплав	Al	Co	Cr	Fe	V	Ni	Ti
AlCoCrFeVNi	0,0888	0,1940	0,1710	0,1842	0,1677	0,1940	0
AlCoCrFeVTi	0,0918	0,2006	0,1768	0,1904	0,1734	0	0,1666

Елементи, які входять до складу даних ВЕС, були обрані з врахуванням утворення в них стабільних твердих розчинів, а саме, за такими параметрами та умовами [21]: ентропія змішування ΔS_{mix} повинна бути більше 12 Дж/К·моль, ентальпія змішування ΔH_{mix} повинна бути в межах -15 КДж/моль $\leq \Delta H_{\text{mix}} \leq 5$ КДж/моль, різниця атомних радіусів δ повинна бути менше $\leq 6,4$ %, які визначали за формулами (1.2), (1.3) та (1.6), відповідно, з врахуванням даних табл. 2.2 та 2.3.

Таблиця 2.2 – Фізичні властивості вихідних елементів [86]

Параметри	Елементи						
	Al	Co	Cr	Fe	V	Ni	Ti
Атомний номер	13	27	24	26	23	28	22
Атомний радіус, нм	0,143	0,125	0,1249	0,124	0,1316	0,1246	0,146
Концентрація валентних електронів (КВЕ), ел/ат	3	9	6	8	5	10	5
Електронегативність	1,61	1,88	1,66	1,83	1,63	1,91	1,54

Таблиці 2.3 – Ентальпія змішування різних атомних пар, КДж/моль [87]

Елемент	Al	Co	Cr	Fe	V	Ni	Ti
Al	0	-19	-10	-11	-16	-22	-30
Co	-19	0	-4	-1	-14	0	-29
Cr	-10	-4	0	-1	-2	-7	-7
Fe	-11	-1	-1	0	-7	-2	-17
V	-16	-14	-2	-7	0	-18	-2
Ni	-22	0	-7	-2	-18	0	–
Ti	-30	-29	-7	-17	-2	–	0

Для визначення типу кристалічної решітки твердих розчинів розраховували концентрацію валентних електронів (КВЕ) за рівнянням (1.9) .
Всі наведені вище величини для AlCoCrFeVNі та AlCoCrFeVTi сплавів занесені до таблиці 2.4.

Таблиця 2.4 – Значення ентропії змішування ΔS_{mix} , ентальпії змішування ΔH_{mix} , різниці атомних радіусів δ та концентрації валентних електронів (КВЕ) для сплавів AlCoCrFeVNі та AlCoCrFeVTi

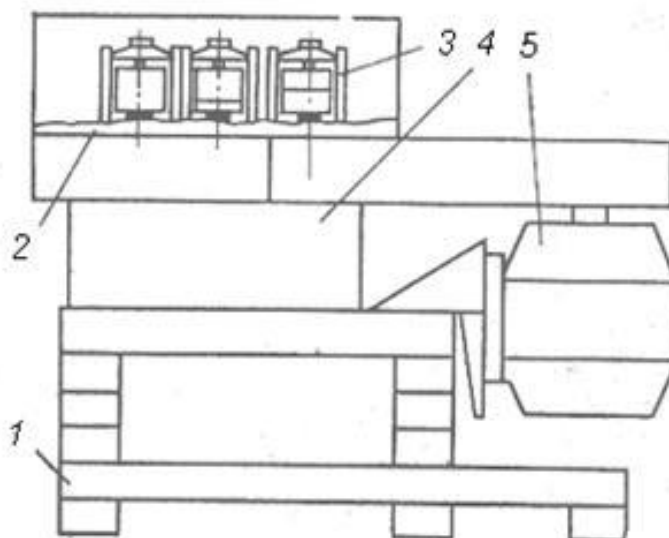
Сплав	ΔS_{mix} , Дж/К·моль	ΔH_{mix} КДж/моль,	δ , %	КВЕ, ел/ат
AlCoCrFeVNі	14,896	-14,894	5,333	6,834
AlCoCrFeVTi	14,896	-18,896	6,791	5,834

Відповідно до результатів розрахунків, можна сказати, що в високоентропійному AlCoCrFeVNі сплаві повинен формуватися один твердий розчин з ОЦК структурою. Натомість високоентропійний AlCoCrFeVTi сплав, окрім одного твердого розчину з ОЦК структурою, може мати невеликі включення інтерметалідних фаз.

2.1.2 Механічне легування

Як метод отримання ВЕС було обрано механічне легування (МЛ), тому що воно дозволяє формувати сплави в наноструктурному стані, що сприяє покращенню їх механічних властивостей, порівняно з іншими методами. Також, для МЛ не потрібно складного обладнання, а саме, використовують високоенергетичні кульові млини, такі як планетарний та атриторий. Попередні дослідження [88] показали, що найефективніше процес МЛ проходить в планетарному млині в середовищі бензину.

В планетарних млинах, барабани рухаються навколо основної осі та навколо власної осі в протилежному напрямку. Схема планетарного млина зображена на рисунку 2.1. В барабани завантажують порошок та розмельні тіла (зазвичай це сталеві кульки). Ефективність планетарних млинів обумовлена за рахунок високої кінетичної енергії, зумовленою високою швидкістю та складною траєкторією розмельних тіл.



1 – опори; 2 – кожух; 3 – корпус-шків з обоймами та барабанами;
4 – основа; 5 – електродвигун

Рисунок 2.1 – схема планетарного млина [89]

Механічне легування проходить в 5 стадій:

а) на першій стадії, проходить утворення мілкої фракції порошку, під час подрібнення крихкої складової, та утворення грубої фракції порошку, в результаті спаювання пластичної складової;

б) на другій стадії, проходить спаювання частинок, в результаті якого, розмір більш крупної та пластичної фракції збільшується, з утворенням шаруватої структури порошку;

в) на третій стадії, утворюються рівно вісні частинки порошку з одночасним зменшенням кількості крупних пластинчатих частинок;

г) на четвертій стадії, проходить процес утворення конгломерату при зварюванні композиційних частинок в хаотичному порядку;

д) на п'ятій стадії, відбувається формування нанокристалічної структури, в результаті чого значно зростають коефіцієнти дифузії і проходить процес механічного легування.

Процес МЛ суміші порошоків проводився в планетарному млині зі швидкістю обертання розмольних камер 580 об/хв. Наважку суміші порошоків взято по співвідношенню до маси розмельних тіл, як 1:10, відповідно. В експерименті використовували розмельні камери та кулі (діаметром 10 мм) із твердого сплаву марки ВК6М. Для запобігання окисленню, надмірному холодному зварюванню та агломерації порошоків підчас МЛ, розмелювання проводили в середовищі очищеного бензину. Процес МЛ проводили протягом 10 год., в проміжках, після 0,5, 1, 2 та 5 год., проводився відбір проб для встановлення особливостей формування структури та фазового складу. В зв'язку з високою інтенсивністю нагріву барабанів, провести всі 10 год. МЛ за один раз неможливо, тому процес проводили протягом 5 хв. з 30 хвилинними проміжками для охолодження барабанів.

2.1.3 Консолідація високоентропійних сплавів методом спікання в вакуумі

Як один з методів компактування, отриманих порошків ВЕС, було обрано метод спікання у вакуумі (СВ), через простоту технології. Високоентропійні AlCoCrFeVNі та AlCoCrFeVTі сплави, після МЛ були спресовані методом статичного пресування, на гідравлічному пресі при тиску пресування 100 МПа. Після пресування, зразки порошкових AlCoCrFeVNі та AlCoCrFeVTі ВЕС було спечено при температурі 1200°C протягом 1 години. Спікання було проведено в атмосфері вакууму для забезпечення захисту від потрапляння домішок та окиснення зразка.

Основним недоліком вакуумного спікання є габаритність обладнання, так як робоча камера, в якій відбувається спікання, потребує постійного охолодження корпусу та підтримання вакууму. Для підтримання вакууму необхідна ціла вакуумна система з різними типами насосів, що значно ускладнює загальну технологію, втому числі процес виходу на режим, та вимкнення системи після закінчення спікання. До того ж, перед вийманням спечених зразків з печі, потрібно не тільки вимкнути всі системи, але і необхідно дочекатися повного охолодження камери. Не дивлячись на всі недоліки, спікання в вакуумі є необхідною умовою для збереження номінального складу зразків.

2.1.4 Консолідація високоентропійних сплавів методом спікання під тиском

Метод спікання під тиском (СПТ), забезпечує отримання пресовок з невеликою різницею щільності по об'єму. Проте метод СПТ, має високі вимоги, що до матеріалу прес-форми, який має бути інертним до пресованих матеріалів при підвищених температурах, терmostійким, економічно вигідним. СПТ найчастіше здійснюється у графітових формах в захисній атмосфері

(наприклад, в аргоні), або в вакуумі, при високих температурах і, як правило, в індукційних нагрівальних печах.

Перевагою цього методу є хороші характеристики міцності одержаних виробів, та мінімальні допуски на розмір заготовки. Недоліком методу є швидкий знос прес-форм, та низька продуктивність процесу [90].

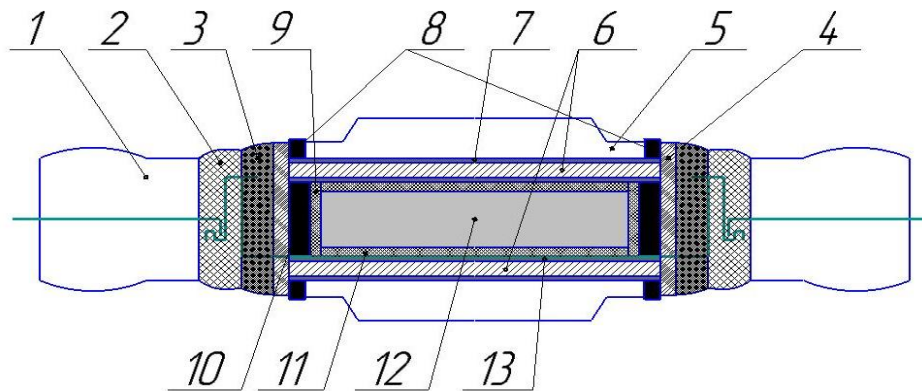
Ущільнення порошків методом СПТ, найчастіше застосовується при одержанні заготовки або виробів з формою, близькою до кінцевої, з порошків жароміцних, інструментальних сплавів, твердих сплавів і тугоплавких металів. У цьому випадку, вихідний порошок поміщається в металеву оболонку (найчастіше з вуглецевої або нержавіючої сталі), яка дегазується шляхом вакуумування та герметизується. Приготовлена таким чином оболонка з порошком спікається при тиску 100-200 МПа і температурі до 1250-1300 °С. Продукти, отримані в цьому випадку, мають майже 100 % щільність, без фазової сегрегації, а також мають підвищені механічні властивості [91].

Процес компактування сплавів методом СПТ, в апаратах високого тиску, проводився на гідравлічному пресі моделі ДО 044. Комірка, в якій безпосередньо проводилось спікання представлено на рис. 2.2.

В даній комірці розміщувалась пресовка, отримана статичним двостороннім пресуванням при тиску пресування 300 МПа, з розміром 14 мм в діаметрі та 8 мм в висоту.

Перед початком процесу спікання, комірка піддавалась двосторонньому стиску до тиску 5 ГПа, який витримували протягом усього процесу спікання. За допомогою резистивного нагріву, зразок нагрівали до температури 800 °С протягом 5 хв. Процес спікання тривав 30 хв., після чого проводили охолодження до 80 °С протягом 5 хв.

Контроль температури спікання здійснювали за допомогою термопари, яка підводилась до нагрівача у вигляді окремих частин у кожному шарі комірки, з метою унеможливлення її розриву під час ущільнення комірки при прикладанні до неї тиску.



1 – тороїдальне кільце; 2 – зовнішня втулка; 3 – внутрішня втулка; 4 – трубчатий теплоізолятор; 5 – дисковий теплоізолятор; 6 – композиційний дисковий нагрівач; 7 – графітовий дисковий нагрівач; 8 – струмопідвідне кільце; 9 – теплопровідна втулка; 10 – трубчатий графітовий нагрівач; 11 – теплопровідний диск; 12 – пресовка; 13 – дисковий графітовий нагрівач

Рисунок 2.2 – Схема прес-форми для спікання під тиском

2.1.5 Аналіз мікроструктури та хімічного складу сплавів

Дослідження мікроструктури сплавів в процесі МЛ та після консолідації проводили на шліфах за допомогою скануючого електронного мікроскопу з мікроаналізатором РЕММА-106И. Скануючий електронний мікроскоп (СЕМ) – науковий прилад, що дозволяє одержувати зображення поверхні зразка з великою роздільною здатністю. Зображення, одержані за допомогою СЕМ, є зручними для вивчення морфології сканованої поверхні.

Визначення хімічного складу фазових складових сплавів проводилось методом мікрорентгеноспектрального аналізу за допомогою енергодисперсійної (EDS) приставки, якою оснащений скануючий електронний мікроскоп РЕММА-106И.

2.1.6 Рентгеноструктурний аналіз сплавів

Рентгеноструктурний аналіз – це прямий, інтегральний та найбільш об'єктивний метод дослідження структури. В якості вихідних даних використовують дифракційну картинку, отриману в ході експерименту від об'єкту, що досліджується. Кожна кристалічна речовина завдяки своїм особливостям будови дає специфічну дифракційну картинку з певною кількістю, інтенсивністю та розташуванням ліній, що визначається природою та розташуванням атомів в даній речовині.

Для отримання рентгенівської дифракційної картини (рентгенограм та дифрактограми) використовуються рентгенівські камери і рентгенівські дифрактометри. Для дослідження полікристалічних матеріалів, що представляють собою скупчення хаотично орієнтованих дрібних кристаликів, застосовується характеристичне або монохроматичне рентгенівське випромінювання.

За допомогою даного методу можна дізнатись інформацію про фазовий склад, параметри і тип кристалічної решітки, кристалографічну текстуру, розміри зерен та кристалітів (блоків когерентного розсіювання), щільність дислокацій і т.д.

Формування структури і фазового складу в порошкових ВЕС на різних етапах МЛ і в компактних зразках, консолідованих методом СПТ та методом СВ, досліджували за допомогою рентгенівського дифрактометра Ultima IV, Rigaku (Японія) в монохроматичному Cu K_α випромінюванні.

Фазовий склад встановлюється за рівнянням Вульфа-Брегга:

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

де d – міжплощинна відстань

n – порядок відбиття;

λ – довжина хвилі,

θ – кут дифракції.

Тип кристалічної решітки встановлювали за співвідношенням $\sin^2\theta_i/\sin^2\theta_1$:

$$\frac{\sin^2 \theta_i}{\sin^2 \theta_1} = \frac{h_i^2 + k_i^2 + l_i^2}{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} = Q, \quad (2.2)$$

де hkl – індекси Міллера;

θ_1 – кут дифракції першої лінії;

θ_i – кут дифракції даної лінії.

Відношення (2.2) є строго визначеним рядом чисел, різним для решіток різних типів, у відповідності з рівнянням Вульфа-Брегга у вигляді:

$$\sin^2 \theta = \left(\frac{\lambda^2}{4a^2} \right) \cdot (h^2 + k^2 + l^2). \quad (2.3)$$

Параметр кристалічної решітки розраховували по положенню максимумів під максимальним кутом дифракції за традиційною методикою [92] з використанням рівняння Вульфа-Брегга у вигляді:

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (2.4)$$

Розмір кристалітів/ДКР твердих розчинів визначали за розширенням дифракційних ліній за методикою [92].

2.1.7 Визначення мікротвердості сплавів

Вимірювання мікротвердості зразків після спікання виконували за методом Віккерса на приладі ПМТ-3, оснащеному стандартною чотирьохгранною пірамідою, у відповідності з методикою [93].

Мікротвердість за Віккерсом визначали як частку від ділення сили F на площу S бокової поверхні відбитку індентора за формулою:

$$HV = \frac{F}{S}. \quad (2.5)$$

Площу S визначають за результатами вимірювання середньої довжини діагоналі d відбитку після зняття навантаження, яку визначають як середнє арифметичне результатів вимірювання довжин обох діагоналей відбитку d_1 і d_2 . У випадку випробувань крихких матеріалів відбиток індентора може мати біля кутів відбитку типові радіальні тріщини.

Під час вимірювання мікротвердості індентором Віккерса, відстань відбитку від краю зразка повинен бути більше ніж $2,5d$, та відстань між двома центрами двох відбитків повинно бути більше $4d$, це необхідно виконувати щоб на результати вимірювання не впливало деформаційне зміцнення матеріалу.

Мікротвердості за Віккерсом у ГПа розраховують за формулою:

$$HV = \frac{2F \sin \gamma_1}{d^2} \cdot 10^{-3} = 1,8544 \cdot \frac{F}{d^2} \cdot 10^{-3}, \quad (2.6)$$

де $2\gamma_1$ - кут між протилежними гранями піраміди Віккерса ($136^\circ \pm 0,5^\circ$);

F - сила (навантаження), що прикладають до індентора під час випробувань, у Н або кг;

d - довжина діагоналі відбитку у мм, за яку приймають середнє арифметичне результатів вимірювань довжини двох діагоналей індентора d_1 d_2 .

Середнє квадратичне відхилення випадкової похибки результатів вимірювання твердості визначають за формулою:

$$\pm \sigma = \sqrt{\frac{\sum (HV_c - HV_n)^2}{n-1}}, \quad (2.7)$$

де $\pm \sigma$ - середнє квадратичне відхилення випадкової похибки результатів вимірювання твердості;

HV_c - середнє арифметичне чисел твердості, отриманих у «n» вимірюваннях;

HV_n - число твердості отримане у конкретному вимірюванні;

n - кількість вимірювань.

2.1.8 Методи визначення комплексу механічних характеристик

Комплекс механічних властивостей консолідованих зразків визначали в умовах мікроіндентування. Мікротвердість HV , характеристику пластичності δ_H , границю плинності $\sigma_{0,2}$ та границю пружності σ_e визначали при статичному вдавлюванні на приладі ПМТ-3, оснащеному стандартною пірамідою Віккерса, та комплектом алмазних тригранних інденсторів з різними кутами загострення γ_1 , а саме, 45° , 50° , 55° , 60° , 65° , 70° , 75° , 80° , 85° . Для запобігання впливу масштабного фактору випробування проводили при навантаженнях на інденстор, вищих за критичне $F \geq F_c$. Критичне навантаження F_c встановлювали за попередніми дослідженнями. Випробування проводили при навантаженні на інденстор 2 Н.

Характеристику пластичності δ_H розраховували за величинами мікротвердості HV відповідно до методики [93] за формулою:

$$\delta_H = 1 - 14,3 \left(1 - \nu - 2\nu^2\right) \frac{HV}{E} \quad (2.8)$$

де HV – твердість за Віккерсом;

E – модуль Юнга;

ν – коефіцієнт Пуассона.

Модуль Юнга E визначали на приладі «Мікрон-гама» в умовах безперервного вдавлювання, у відповідності з міжнародним стандартом ISO 14577-1:2002 (E), в основу якого покладений метод Олівера і Фарра [94] з автоматичним навантаженням–розвантаженням і автоматичною реєстрацією в процесі випробувань навантаження ($F=1,5$ Н) на індентор і його переміщення h – проникнення в матеріал, що досліджувався. Принцип вимірювання та опис проведення випробувань представлено в [95]. Коефіцієнт Пуассона визначали за методикою [96]. Проведені дослідження та розрахунки показали, що для досліджених сплавів коефіцієнт Пуассона $\nu \cong 0,33$.

Умовну границю плинності $\sigma_{0,2}$ та границю пружності σ_e визначали за кривими «напруження-деформація», які будували за методикою [97]. Вважаючи на те, що деформація під індентором в напрямку прикладеного навантаження головним чином визначається кутом загострення піраміди за виразом $\varepsilon \approx -\ln \sin \gamma_1$ [97], такий підхід дозволяє проводити випробування в широкому інтервалі величин деформації ε . Побудова кривих деформації передбачає індентування матеріалів алмазними пірамідами з різними кутами загострення і отримання значень твердості за Мейером HM в умовах різного ступеня деформації під індентором. Оскільки твердість за Мейером HM є середнім контактним тиском і може бути перерахована на напруження плинності (умовну границю плинності $\sigma_{0,2}$) при стисканні, криві « $HM - \varepsilon$ » є аналогом кривих деформації « $\sigma - \varepsilon$ ». Кожна крива деформації « $HM - \varepsilon$ » або « $\sigma - \varepsilon$ » містить стільки точок, скільки було використано інденторів з різними кутами загострення γ_1 .

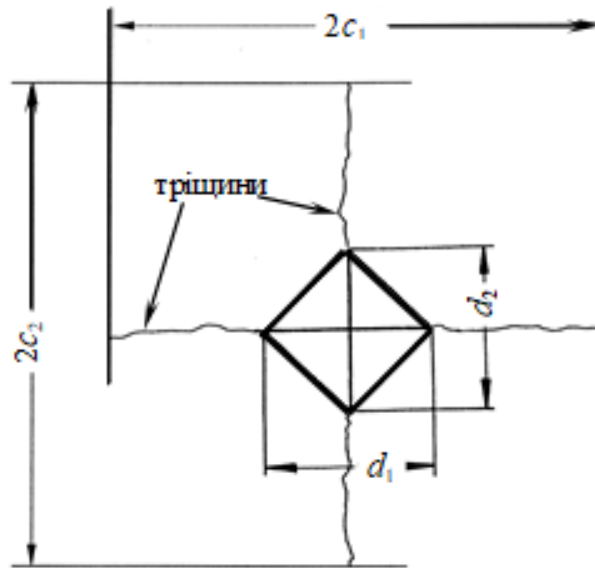
Визначення напружень σ здійснювали за величинами мікротвердості у наближенні Тейбора $HM=3\sigma_s$ для металевих матеріалів [98]. Характеристики σ_e , $\sigma_{0,2}$ екстрагували за побудованою кривою «напруження – деформація» при ступені пластичної деформації $\varepsilon = 0,2$.

2.1.9 Тріщиностійкість

Вимірювання значення тріщиностійкості (K_{Ic}), проведено методом індентування при навантаженні 5 Н, на приладі ПМТ-3, який оснащений стандартною пірамідою. Значення K_{Ic} методом індентування визначають за довжиною тріщини біля вершини відбитку піраміди Віккерса. Характерний вигляд відбитку з крижкими тріщинами біля його кутів зображено на рисунку 2.3.

Даний метод був обраний, тому що в порівнянні з іншими методами, які проводять на масивних зразках з наведеною тріщиною, метод індентування володіє високою локальністю, що дозволяє використовувати мініатюрні зразки довільної форми, та навіть в тонких плівках. В загальному, в порівнянні з іншими методами, метод індентування має наступні переваги [100]:

- локалізація в обмеженій контактній області одночасно пружної та пластичної деформації разом з руйнуванням;
- наявність області пластичної деформації, не тільки біля вершини тріщини, але й під відбитком індентора, де створюються великі гідростатичні напруження;
- розповсюдження тріщини, в одному циклі з їх зародженням;
- суттєва неоднорідність розподілу напружень в шаруватих композитах та покриттях.



d_1 та d_2 – діагоналі відбитку індентора; $2c_1$ та $2c_2$ – тріщини біля кутів відбитку

Рисунок 2.3 – Вигляд відбитку індентора Вікерса з тріщинами [101]

Попри зазначенні відмінності, отриманні значення K_{1c} методом індентування співпадає, з значеннями отриманими іншими методами [100].

У загальному вигляді рівняння для визначення K_{1c} методом індентування, є добутком декількох функцій [102]:

$$\frac{K_{1c}\Phi}{H\sqrt{a}} = f_1\left(\frac{c}{a}\right) f_2(\beta) f_3(\nu) f_4(\mu) \quad (2.9)$$

де f_1, f_2, f_3, f_4 – безрозмірні функції;

μ – коефіцієнт тертя;

ν – коефіцієнт Пуассона;

β – глибина зони пластичної деформації;

a – половина довжини діагоналі відбитку індентора Вікерса;

c – відстань від центра відбитку до вершини тріщини;

H – твердість по Вікерсу, в ГПа;

$\Phi = H/\sigma_s$ – коефіцієнт стиснення;

σ_s – границя плинності.

Аналітичного рівняння, для розрахунку залежності K_{1c} від довжини тріщини не існує, тому оцінку K_{1c} виконують за емпіричними залежностями. Серед них є формульні залежності Ниихара, які окрім довжини тріщини, також враховують і її морфологію [103].

Для добре розвинутих тріщин, з довжиною $c/a \geq 2,5$, критерій K_{1c} розраховується з виразу:

$$\left(\frac{H}{E\Phi}\right)^{0,4} \left(\frac{K_{1c}\Phi}{H\sqrt{a}}\right) = 0,125 \left(\frac{c}{a}\right)^{-3/2} \quad (2.10)$$

де E – модуль Юнга.

У разі формування коротких тріщин Палмквіста, з довжиною $0,25 \leq l/a \leq 1,5$, критерій K_{1c} розраховується з виразу:

$$\left(\frac{H}{E\Phi}\right)^{0,4} \left(\frac{K_{1c}\Phi}{H\sqrt{a}}\right) = 0,035 \left(\frac{l}{a}\right)^{-1/2} \quad (2.11)$$

де $l = (c - a)$ – довжина тріщини Палмквіста.

На практиці визначення критерію K_{1c} з врахуванням морфології, здійснюють шляхом введення в рівняння нормувального коефіцієнту N [103]:

$$K_{1c} = \frac{NH^{0,6}a^{0,5}E^{0,4}}{\Phi^{0,6}}, \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2} \quad (2.12)$$

де N – безрозмірний нормувальний коефіцієнт, який знаходять за співвідношенням c/a .

Коефіцієнт стиснення Φ задається довільно в інтервалі 1,7–3,2, перевіряючи обране значення за допомогою формули Марша для визначення коефіцієнту A , який є аналогом коефіцієнту Φ [104]:

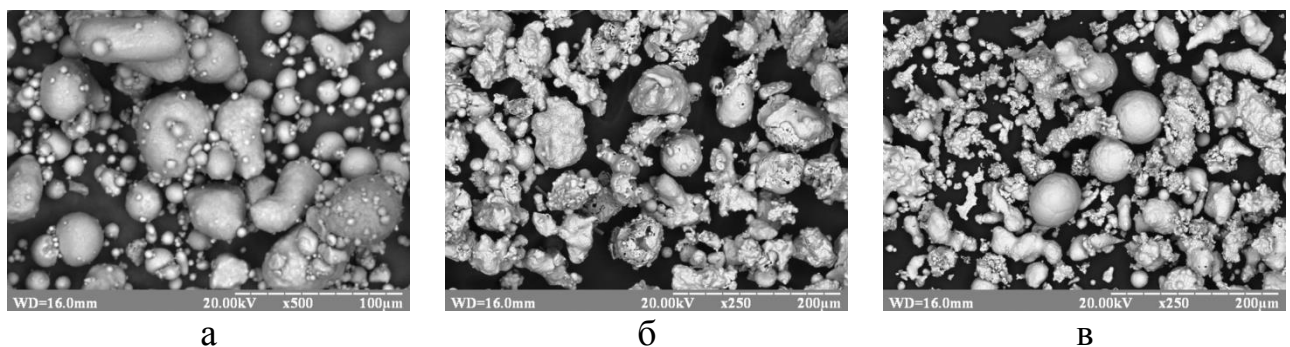
$$A = \frac{H}{\sigma_s} = 0,61n \left[\frac{E}{\sigma_s} + 0,28 + 0,61n \left(\frac{3}{4 + \nu} \right) \right] \quad (2.13)$$

Вибір коефіцієнту Φ продовжується до тих пір, поки не досягається його тотожності коефіцієнту A ($\Phi = A$).

2.2 Результати досліджень

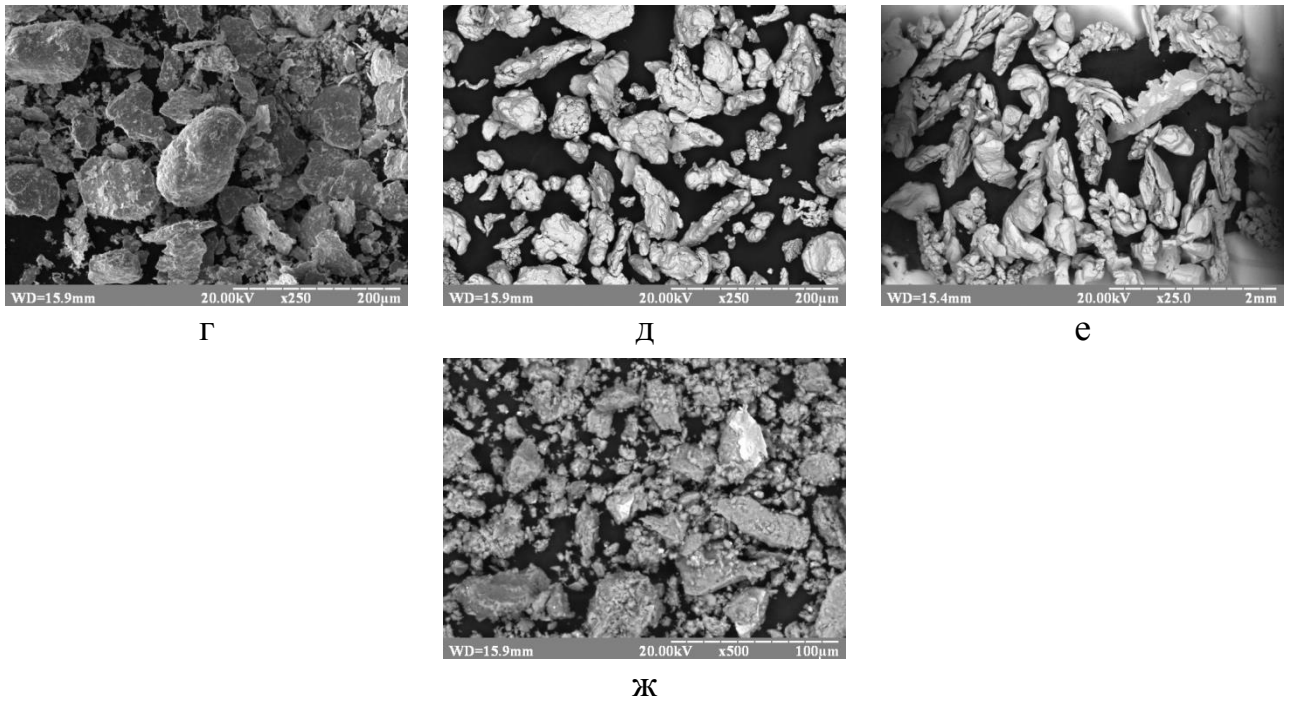
2.2.1 Мікроструктура та хімічний склад сплавів

За допомогою електронної мікроскопії встановлено морфологію частинок вихідних порошків, які зображені на рисунку 2.4, та частинок порошку взятого для проби протягом МЛ.



а – Al; б – Fe; в – Co; г – Cr; д – Ni; е – Ti; ж – V

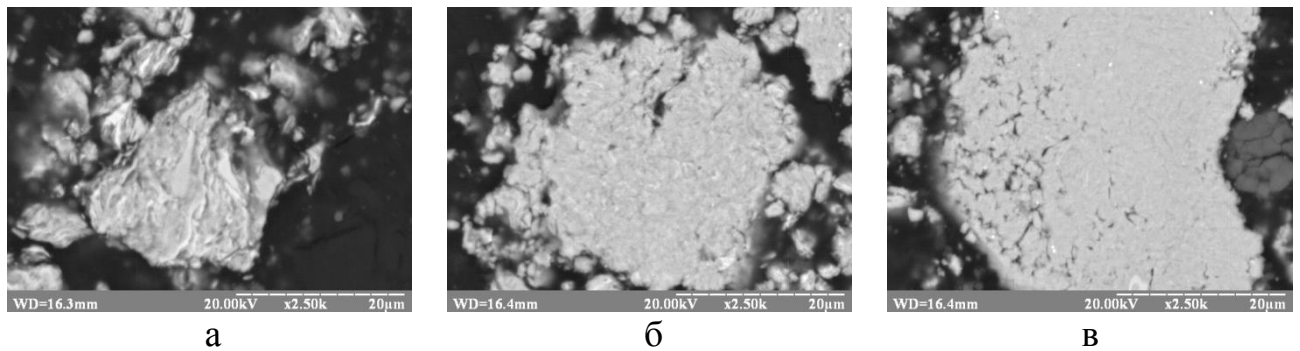
Рисунок 2.4, аркуш 1 – СЕМ зображення морфології вихідних порошків



а – Al; б – Fe; в – Co; г – Cr; д – Ni; е – Ti; ж – V

Рисунок 2.4, аркуш 2 – СЕМ зображення морфології вихідних порошків

На рисунку 2.5 наведено СЕМ зображення структури частинок порошку AlCoCrFeVNi сплаву взятого для проби протягом МЛ.



а – 30 хв.; б – 1 год.; в – 2 год.; г – 5 год.; д – 10 год.

Рисунок 2.5, аркуш 1 – СЕМ зображення структури порошків AlCoCrFeVNi сплаву в різні проміжки часу процесу МЛ

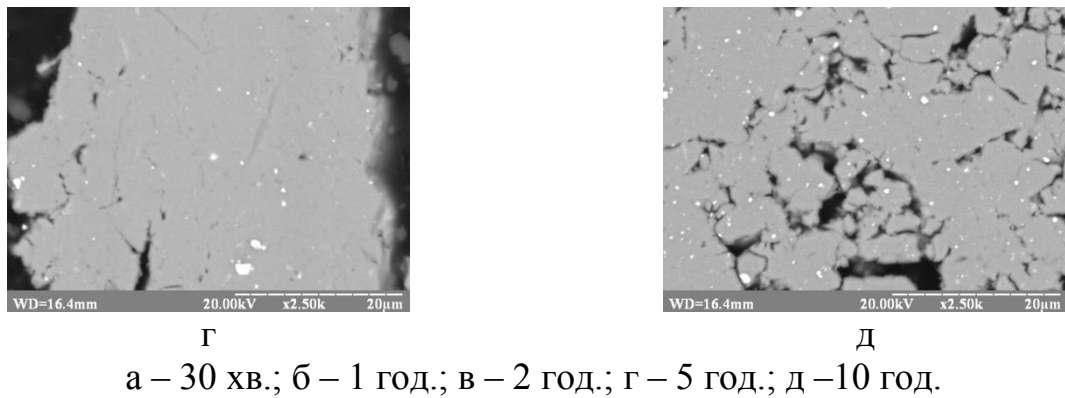


Рисунок 2.5, аркуш 2– СЕМ зображення структури порошків AlCoCrFeVNi сплаву в різні проміжки часу процесу МЛ

На рисунку 2.6 наведено СЕМ зображення структури частинок порошку AlCoCrFeVTi сплаву взятого для проби протягом МЛ.

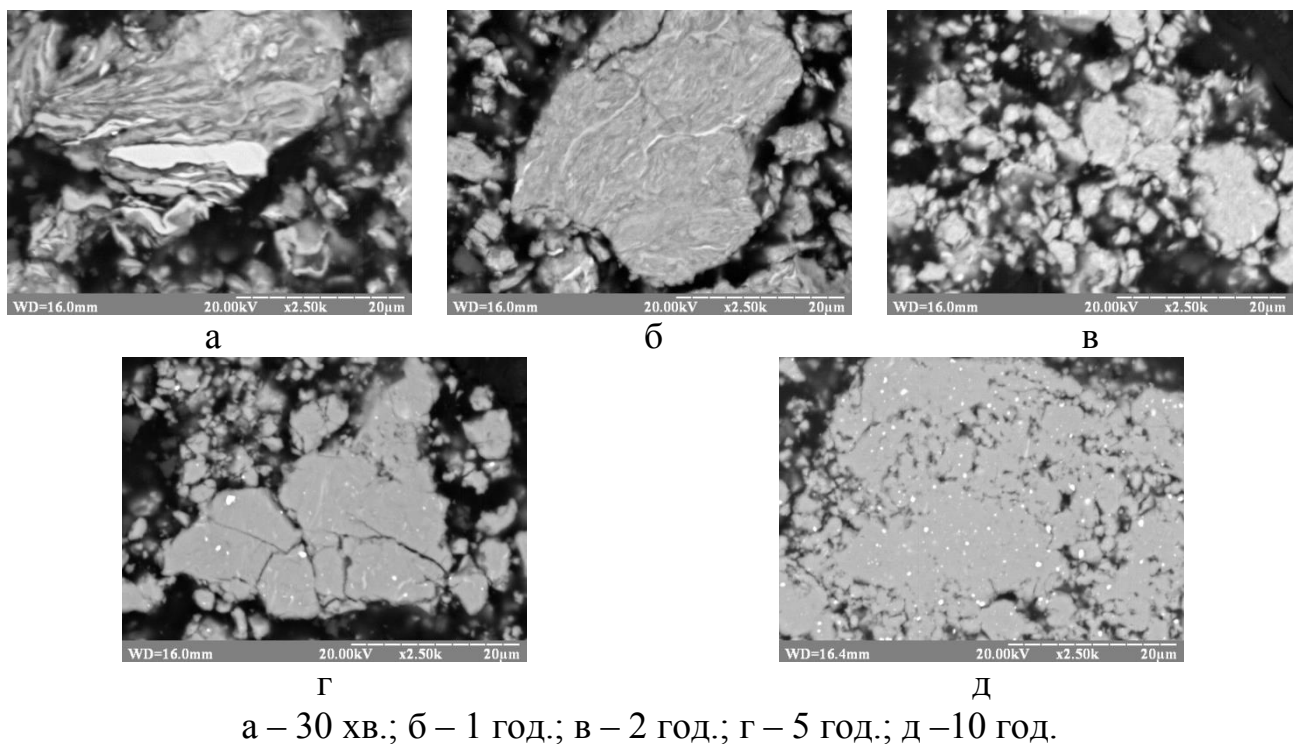


Рисунок 2.6 – СЕМ зображення структури порошків AlCoCrFeVTi сплаву в різні проміжки часу процесу МЛ

На рисунку 2.7 наведено СЕМ зображення структури AlCoCrFeVNі сплаву, спеченого в вакуумі при температурі 1200 °С, в таблиці 2.5 представлено хімічний склад зразку та кожної з фаз, що присутні в структурі.

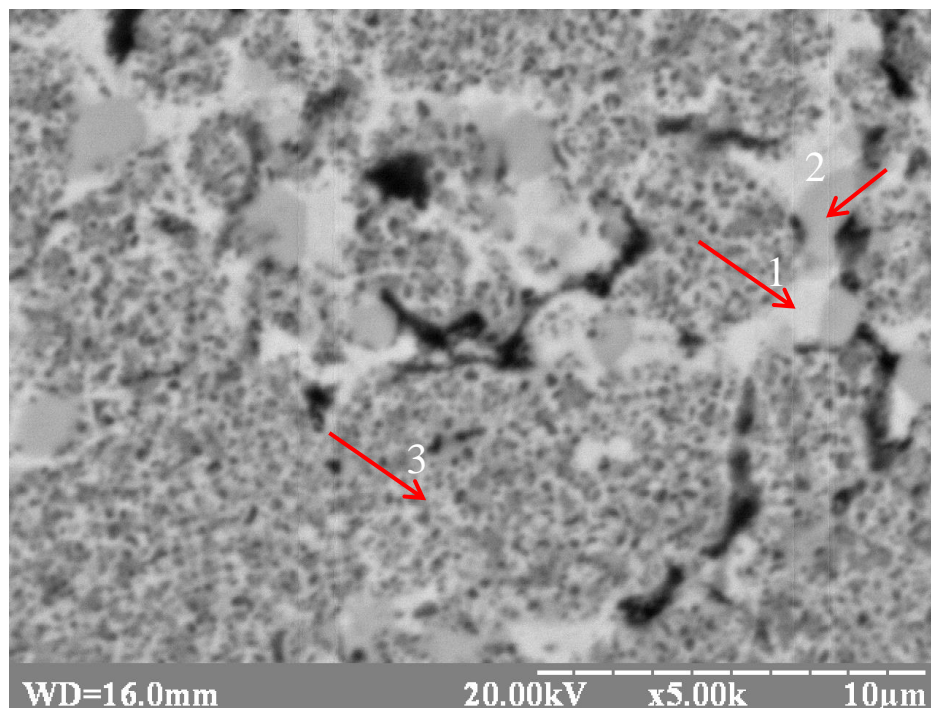


Рисунок 2.7 – Структура сплаву AlCoCrFeVNі сплаву, спеченого в вакуумі при температурі 1200 °С

Таблиця 2.5 – Хімічний склад зразку AlCoCrFeVNі сплаву, спеченого в вакуумі при температурі 1200°С та кожної з фаз, що присутні в структурі

елемент	Загальний	Фаза 1	Фаза 2	Фаза 3
Al	16,599	0,000	2,707	10,419
V	16,599	3,376	15,682	8,927
Cr	16,599	12,431	57,915	17,070
Fe	16,599	25,357	11,753	19,311
Co	16,599	27,019	8,217	22,205
Ti	16,599	31,684	3,529	21,798
W	0,405	0,134	0,197	0,271

На рисунку 2.8 наведено СЕМ зображення структури AlCoCrFeVTi, спеченого в вакуумі при 1200 °С, в таблиці 2.6 представлено хімічний склад

зразку та кожної з фаз що присутні в структурі.

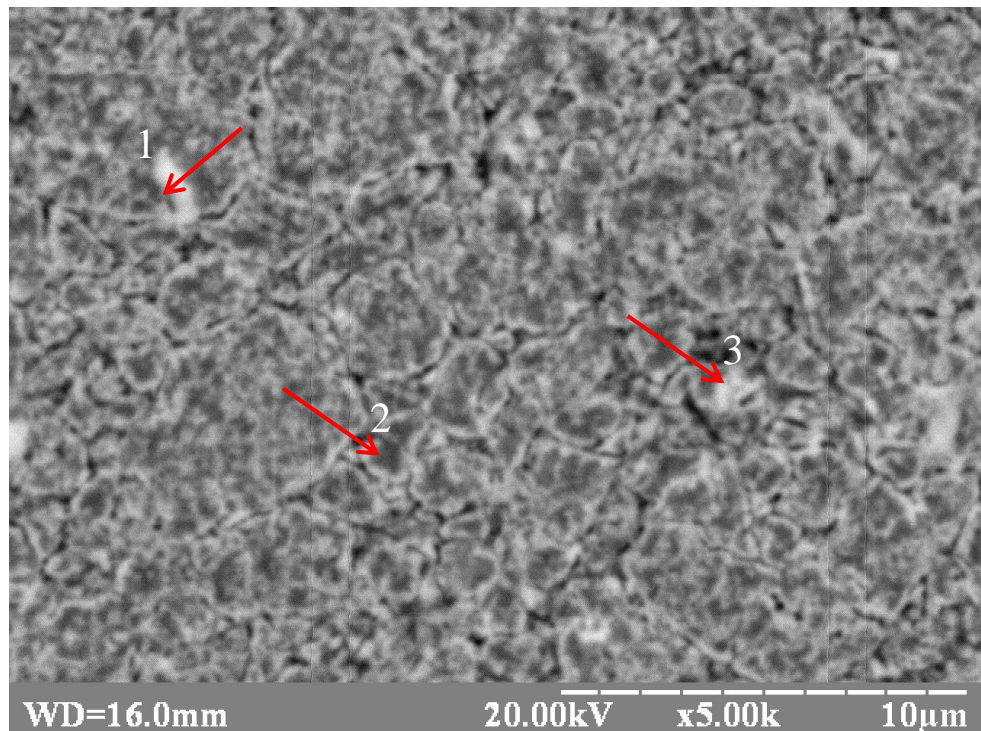


Рисунок 2.8 – Структура AlCoCrFeVTi сплаву, спеченого в вакуумі при температурі 1200 °С

Таблиця 2.6 – Хімічний склад зразку AlCoCrFeVTi сплаву, спеченого в вакуумі при температурі 1200°С та кожної з фаз, що присутні в структурі

елемент	Загальний	Фаза 1	Фаза 2	Фаза 3
Al	16,627	6,885	16,731	11,336
V	16,627	10,522	26,581	9,342
Cr	16,627	13,472	21,269	12,786
Fe	16,627	16,684	12,603	16,467
Co	16,627	24,843	11,204	24,276
Ti	16,627	27,131	11,270	25,465
W	0,238	0,463	0,342	0,328

На рисунку 2.9 наведено SEM зображення структури AlCoCrFeVNi сплаву консолідованого спіканням під тиском, а в таблиці 2.7 наведено хімічний склад зразку та кожної з фаз, що присутні в його структурі.

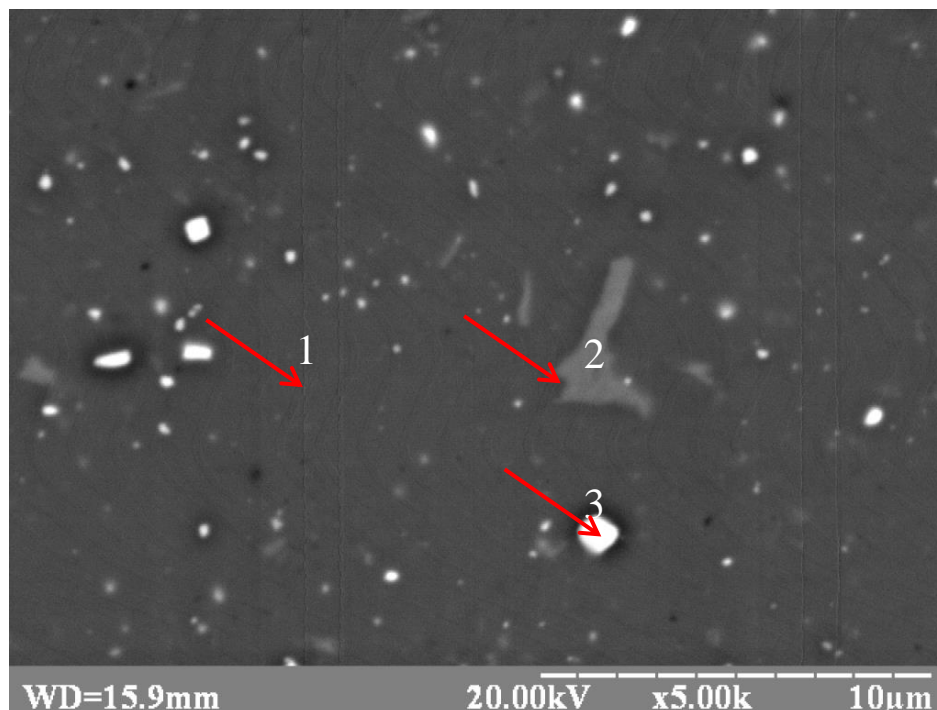


Рисунок 2.9 – Структура AlCoCrFeVNi сплаву, консолідованого спіканням під тиском 5 ГПа

Таблиця 2.7 – Хімічний склад зразку AlCoCrFeVNi сплаву, консолідованого спіканням під тиском, кожної з фаз, що присутні в структурі

елемент	Загальний	Фаза 1	Фаза 2	Фаза 3
Al	16,632	22,034	1,145	0,000
V	16,632	15,336	2,753	3,945
Cr	16,632	14,687	3,080	4,291
Fe	16,632	15,819	80,098	3,079
Co	16,632	15,506	6,750	2,514
Ni	16,632	16,349	6,017	3,596
W	0,208	0,270	0,157	82,575

На рисунку 2.10 наведено SEM зображення структури AlCoCrFeVTi сплаву, консолідованого спіканням під тиском 5 ГПа, в таблиці 2.8 наведено хімічний склад зразку та кожної з фаз, що присутні в структурі спеченого сплаву.

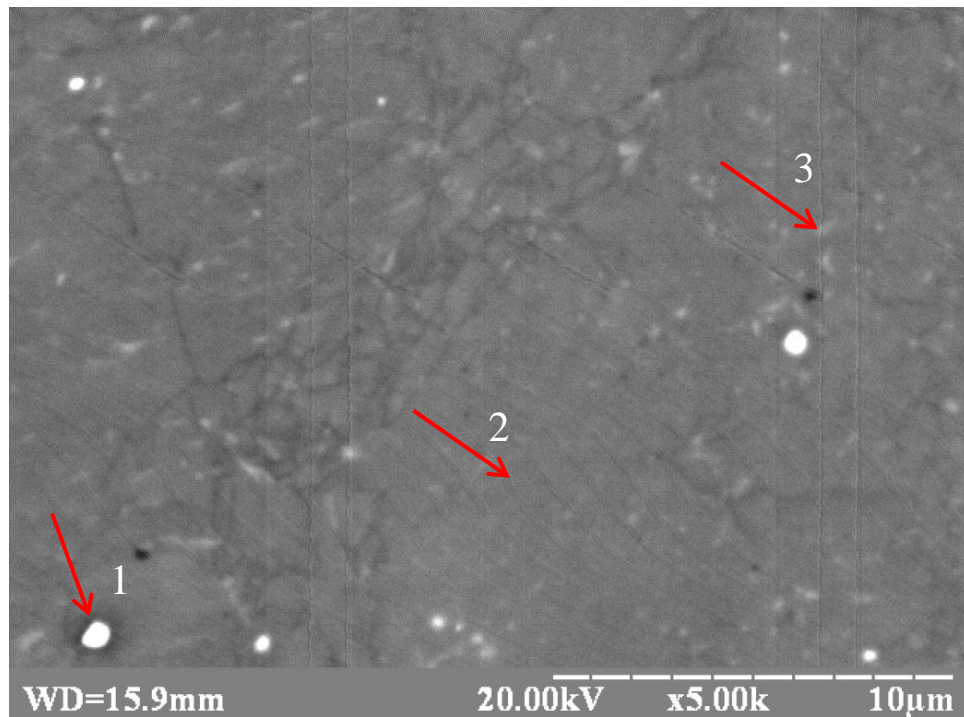


Рисунок 2.10 – Структура AlCoCrFeVTi сплаву після консолідації спіканням під тиском 5 ГПа

Таблиця 2.8 – Хімічний склад зразку AlCoCrFeVTi сплаву після консолідації спіканням під тиском 5 ГПа

елемент	Загальний	Фаза 1	Фаза 2	Фаза 3
Al	16,611	6,474	18,904	9,692
V	16,611	11,603	16,626	11,330
Cr	16,611	11,464	15,070	12,942
Fe	16,611	14,643	15,902	14,985
Co	16,611	12,444	15,807	34,381
Ni	16,611	11,422	17,447	16,670
W	0,336	31,950	0,244	0,000

2.2.2 Рентгеноструктурний аналіз

На рисунку 2.11 зображено спектри рентгенівської дифракції проб порошків AlCoCrFeVNi сплаві, які було взято після 0,5, 1, 2, 5 та 10 год. проходження процесу МЛ.

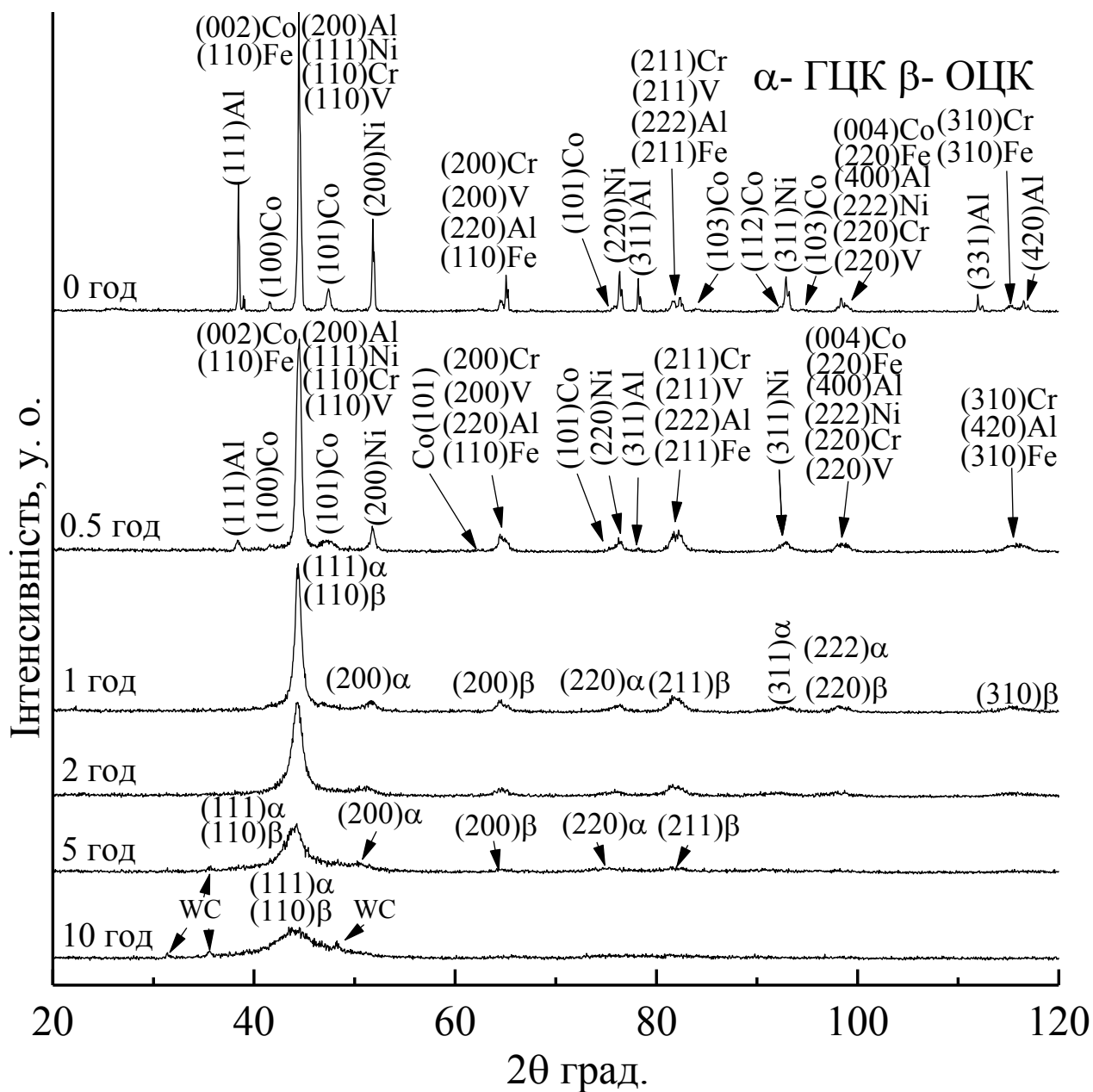


Рисунок 2.11 – Спектри рентгенівської дифракції порошків сплаву
AlCoCrFeVNi в різні періоди проведення МЛ

На рисунку 2.12 зображено спектри рентгенівської дифракції проб порошків AlCoCrFeVTi сплаві, які було взято після 0,5, 1, 2, 5 та 10 год. проходження процесу МЛ.

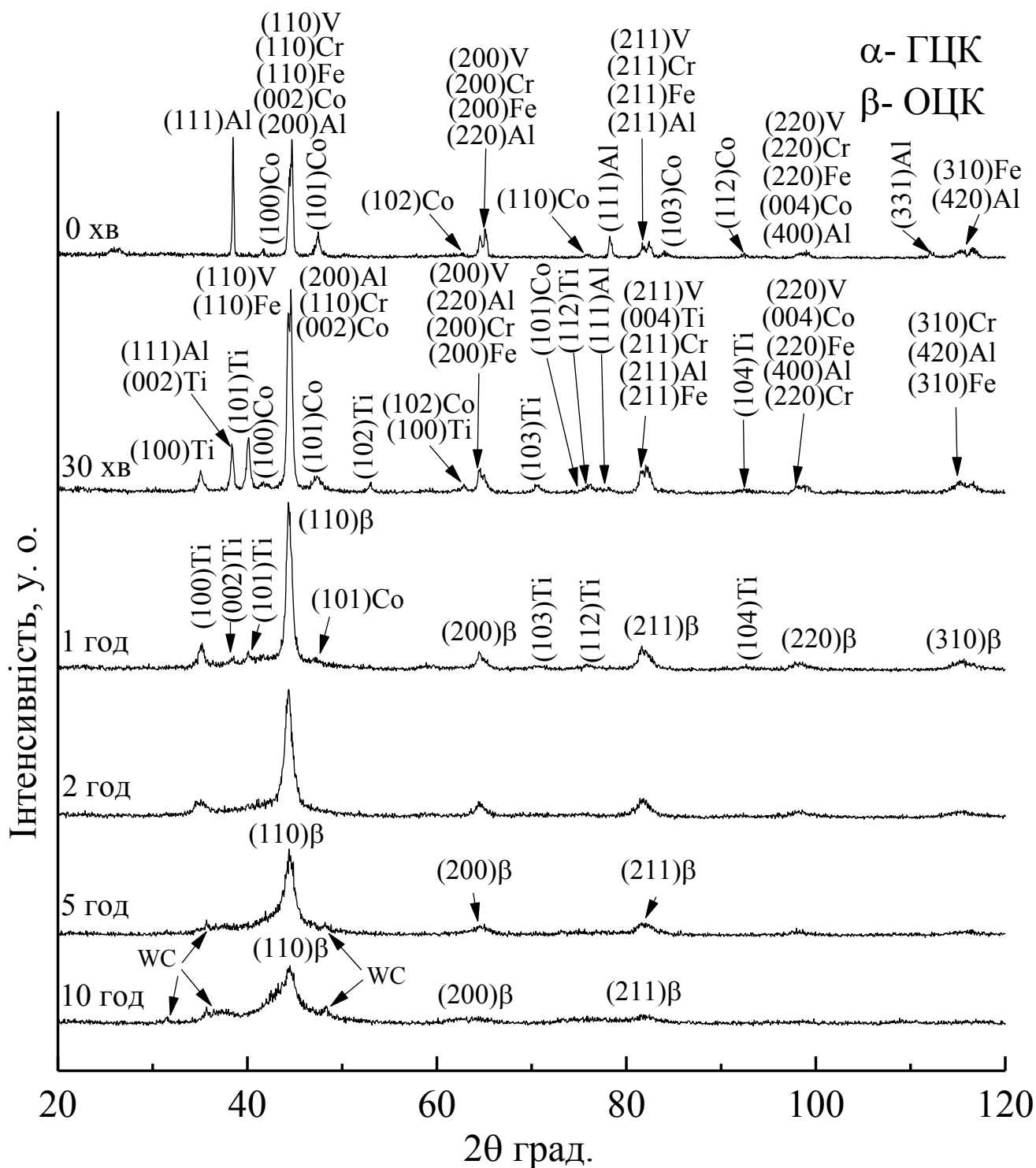


Рисунок 2.12 - Спектри рентгенівської дифракції порошоків сплаву AlCoCrFeVTi, в різні періоди проведення МЛ

Зображення рентгенівських дифракційних спектрів для консолідованих порошкових зразків AlCoCrFeVNi та AlCoCrFeVTi сплавів, отриманих МЛ з наступним спіканням методом СВ наведено на рисунках 2.13 та 2.14

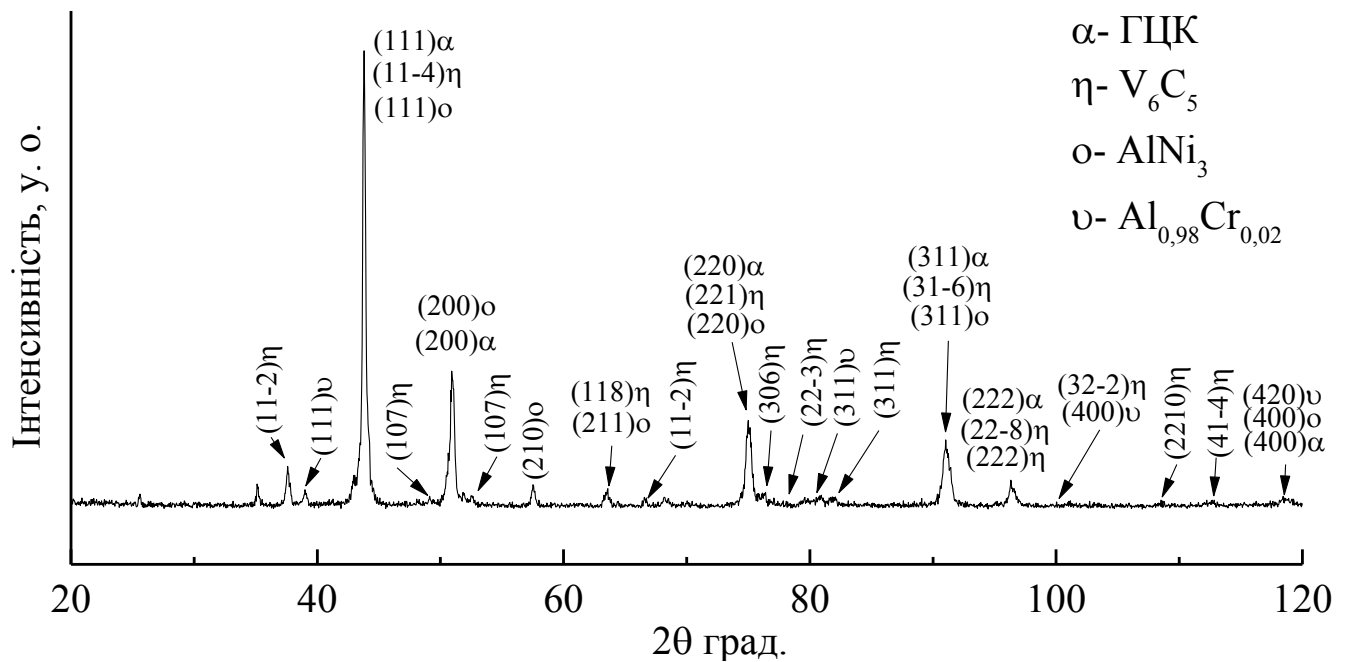


Рисунок 2.13 - Спектри рентгенівської дифракції AlCoCrFeVNi сплаву після СВ

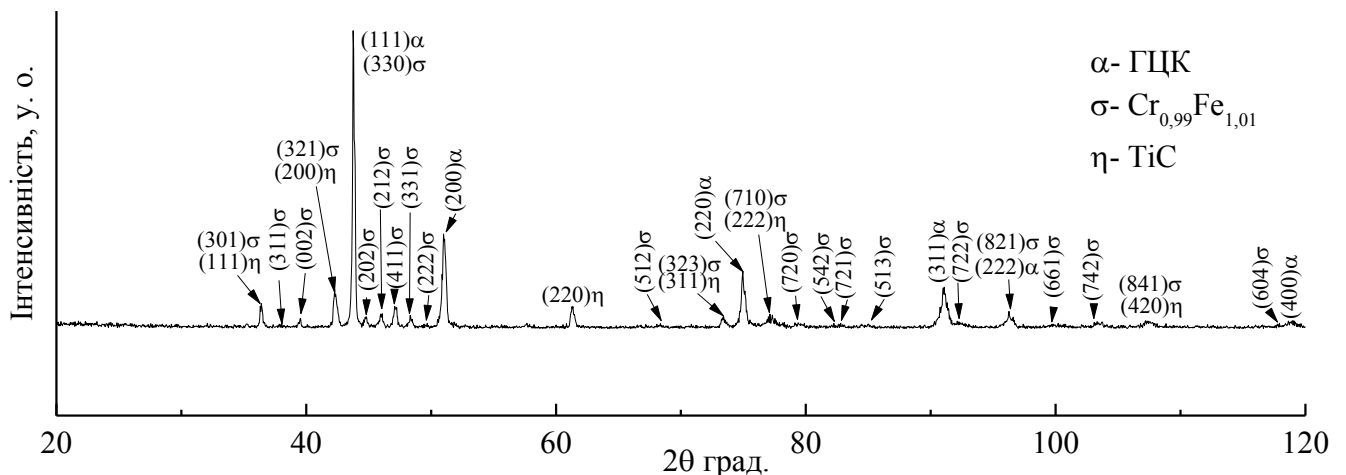


Рисунок 2.14 - Спектри рентгенівської дифракції AlCoCrFeVTi сплаву після СВ

Зображення рентгенівських дифракційних спектрів для консолідованих порошкових зразків AlCoCrFeVNi та AlCoCrFeVTi сплавів, отриманих МЛ з наступним спіканням методом СПТ наведено на рисунках 2.15 та 2.16

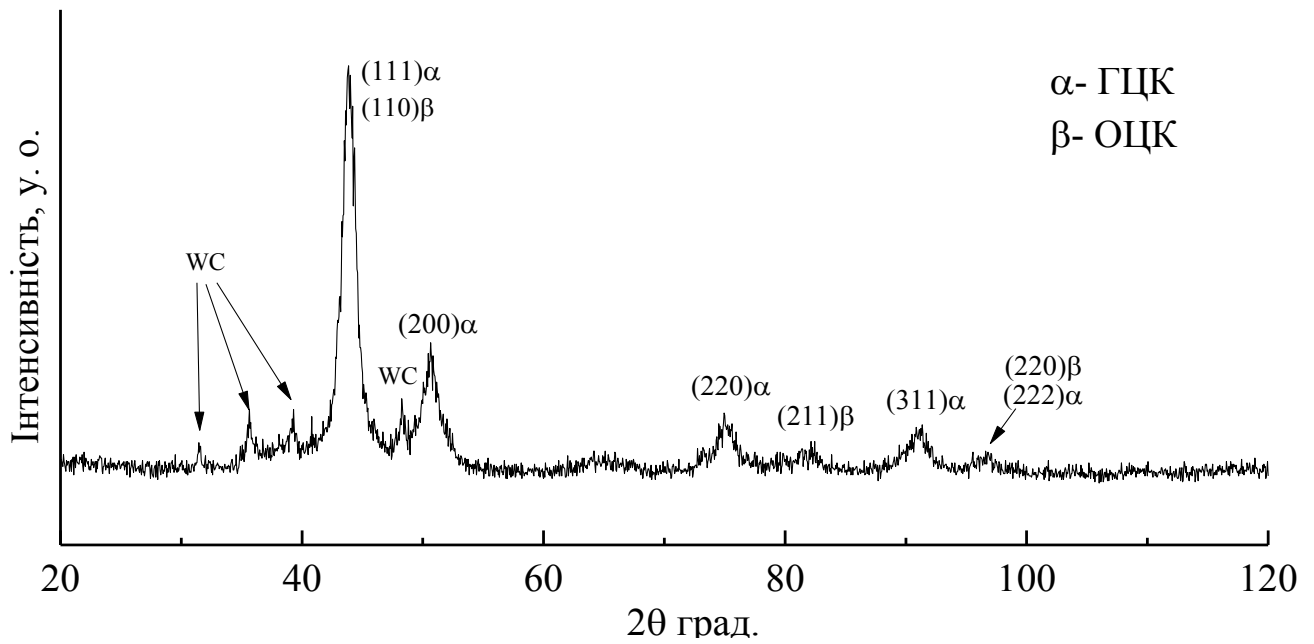


Рисунок 2.15 - Спектри рентгенівської дифракції AlCoCrFeVNi сплаву після спікання під тиском 5 ГПа методом СПТ

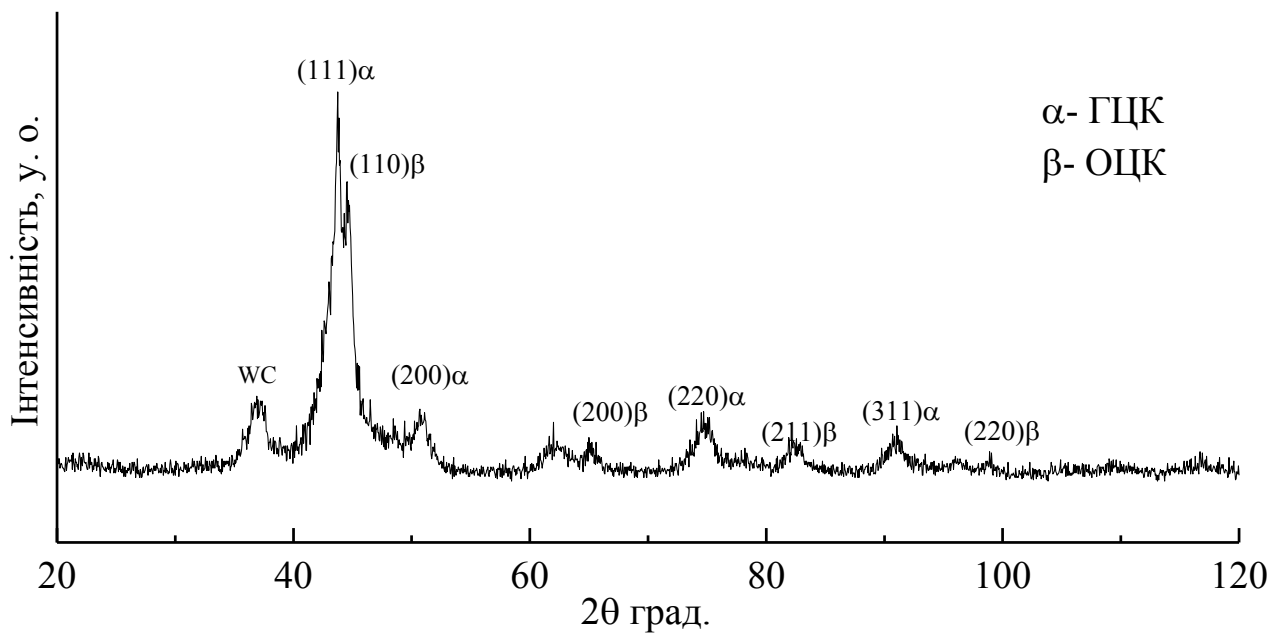


Рисунок 2.16 - Спектри рентгенівської дифракції AlCoCrFeVTi сплаву після спікання під тиском 5 ГПа методом СПТ

2.2.3 Мікротвердість вихідних компонентів та сплавів

В таблиці 2.9 наведено мікротвердість вихідних елементів та результати вимірювання мікротвердості для зразків AlCoCrFeVNі та AlCoCrFeVTі сплавів, спечених методами СПТ та СВ.

Таблиця 2.9 – Мікротвердість вихідних компонентів [99], що входять в сплави, та зразків AlCoCrFeVNі та AlCoCrFeVTі сплавів, спечених методами СПТ та СВ

Матеріал	Метод спікання	HV, ГПа.
Al	–	0,21
Co	–	1,04
Fe	–	0,8
Cr	–	1,3
V	–	0,8
Ni	–	0,6
Ti	–	0,8
AlCoCrFeVNі	СПТ	11,68±1,04
	СВ	3,67±0,32
AlCoCrFeVTі	СПТ	13,66±1,17
	СВ	4,51±0,45

2.2.5 Механічні властивості сплавів

За результатами мікромеханічних випробувань та розрахунків побудовано криві «напруження-деформація» для AlCoCrFeVNі та AlCoCrFeVTі ВЕС, які наведені на рис. 2.13.

Значення границя пружності σ_e та умовної границі плинності $\sigma_{0,2}$ високоентропійних AlCoCrFeVNі та AlCoCrFeVTі сплавів після спікання під тиском, визначені по кривих «напруження-деформація», представлено в таблиці 2.10.

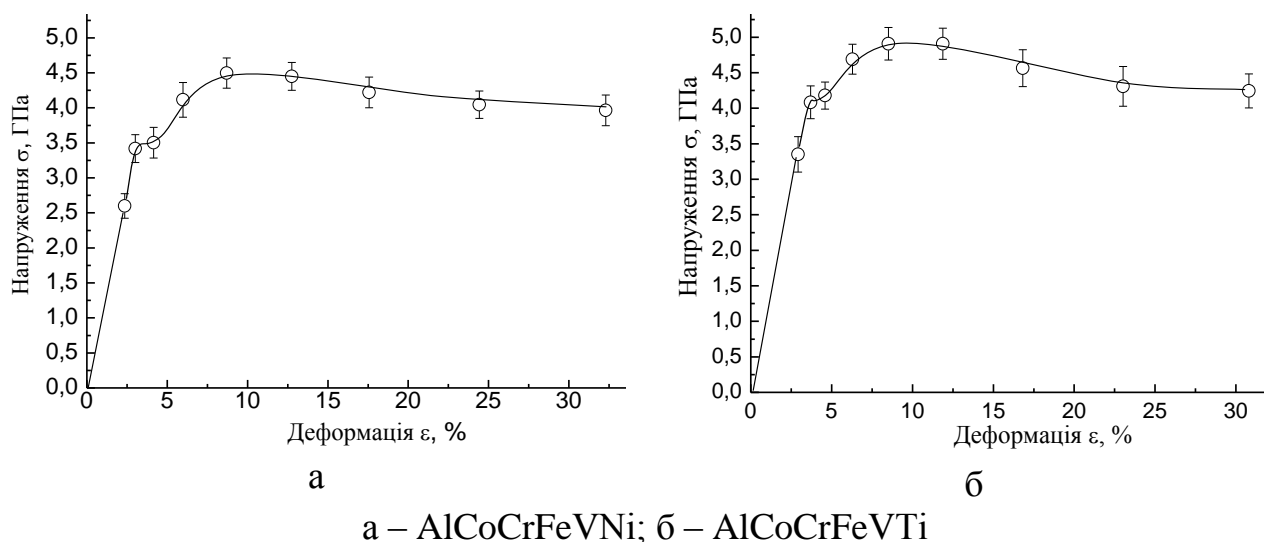


Рисунок 2.13 – Криві «напруження-деформація» AlCoCrFeVNi та AlCoCrFeVTi сплавів після спікання під тиском

Таблиця 2.10 – Механічні характеристики AlCoCrFeVNi та AlCoCrFeVTi сплавів після спікання під тиском

Сплав	Модуль Юнга E , ГПа	Характеристика пластичності δ_H	Границя пружності σ_e , ГПа	Умовна границя плинності $\sigma_{0,2}$, ГПа
AlCoCrFeVNi	156,1±9	0,5	3,35	3.45
AlCoCrFeVTi	142,8±11	0,4	3,98	4,1

2.2.6 Тріщиностійкість

В таблиці 2.11 наведено результати випробування на тріщиностійкість для зразків AlCoCrFeVNi та AlCoCrFeVTi отриманих методом СПТ.

Таблиця 2.11 – Тріщиностійкість AlCoCrFeVNi та AlCoCrFeVTi сплавів.

Сплав	Тріщиностійкість, МПа·м ^{1/2}
AlCoCrFeVNi	4,2±0,8
AlCoCrFeVTi	3,6±0,6

3 ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Методами механічного легування в планетарному млині та наступного спікання у вакуумі та під високим тиском (5 ГПа) з еквіатомних порошкових сумішей вихідних компонентів синтезовано високоентропійні AlCoCrFeVNі та AlCoCrFeVTі сплави і встановлено особливості формування структури та фазового складу на різних етапах отримання, а також комплексу механічних властивостей сплавів.

3.1 Формування структури та фазового складу еквіатомних високоентропійних AlCoCrFeVNі та AlCoCrFeVTі сплавів під час механічного легування

Для вивчення етапів формування структури та фазового складу високоентропійних AlCoCrFeVNі та AlCoCrFeVTі сплавів під час проведення механічного легування (МЛ) були відібрані проби після 0,5 год., 1 год., 2 год., 5 год. та 10 год. з початку процесу.

Поетапний контроль процесу МЛ показав, що після 0,5 год. проведення МЛ, процес утворення твердого розчину ще не почався, а йде подрібнення вихідних порошків та їх значна пластична деформація для обох сплавів, про що свідчить значне розширення дифракційних максимумів, що відповідають вихідним компонентам порошкових сумішей, та зменшення їх інтенсивності. На рисунках 3.1 *a* та 3.2 *a* наведено СЕМ зображення структури отриманих порошків, на яких можна побачити, що порошинки мають шарувату структуру, де кожен шар це окремий компонент, який ще не встиг розчинити або розчинитись в інших.

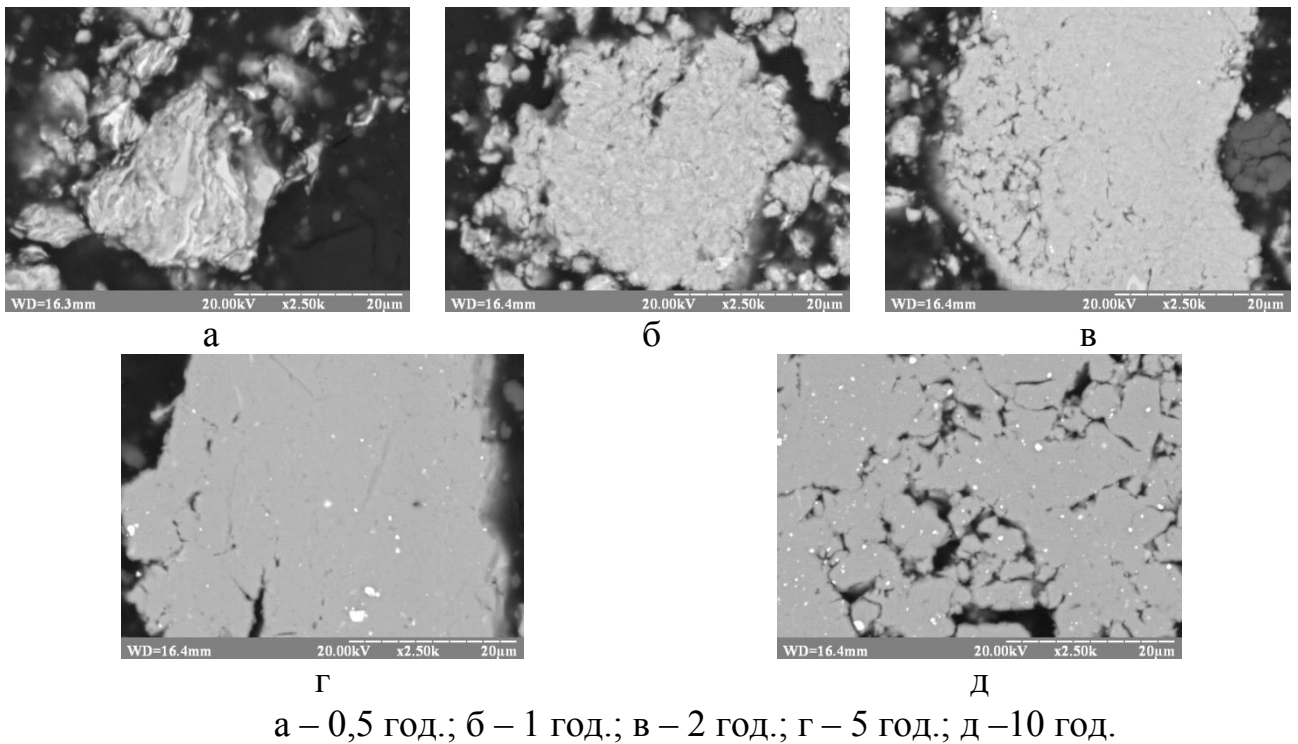


Рисунок 3.1 – СЕМ зображення структури порошків AlCoCrFeVNi сплаву в різні проміжки часу процесу МЛ

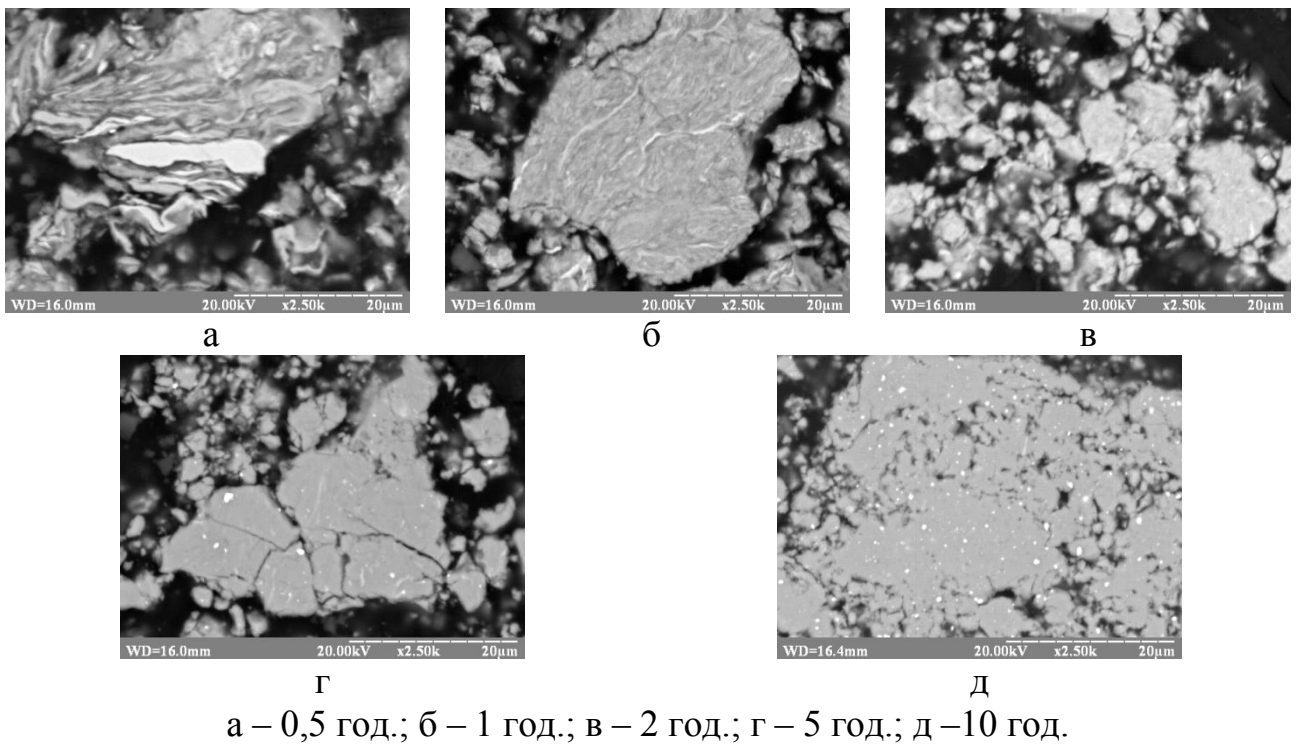


Рисунок 3.2 – СЕМ зображення структури порошків AlCoCrFeVTi сплаву в різні проміжки часу процесу МЛ

Зображення мікроструктури (рис. 3.1 *a* та 3.2 *a*) узгоджуються з картинами рентгенівської дифракції (рис. 3.3 та 3.4, 0,5 год.), на яких видно, що розчинення компонентів ще не почалось, так як присутні всі дифракційні максимуми окремих вихідних елементів, але їх профілі мають помітне розширення та меншу інтенсивність порівняно з вихідним станом (0 год.).

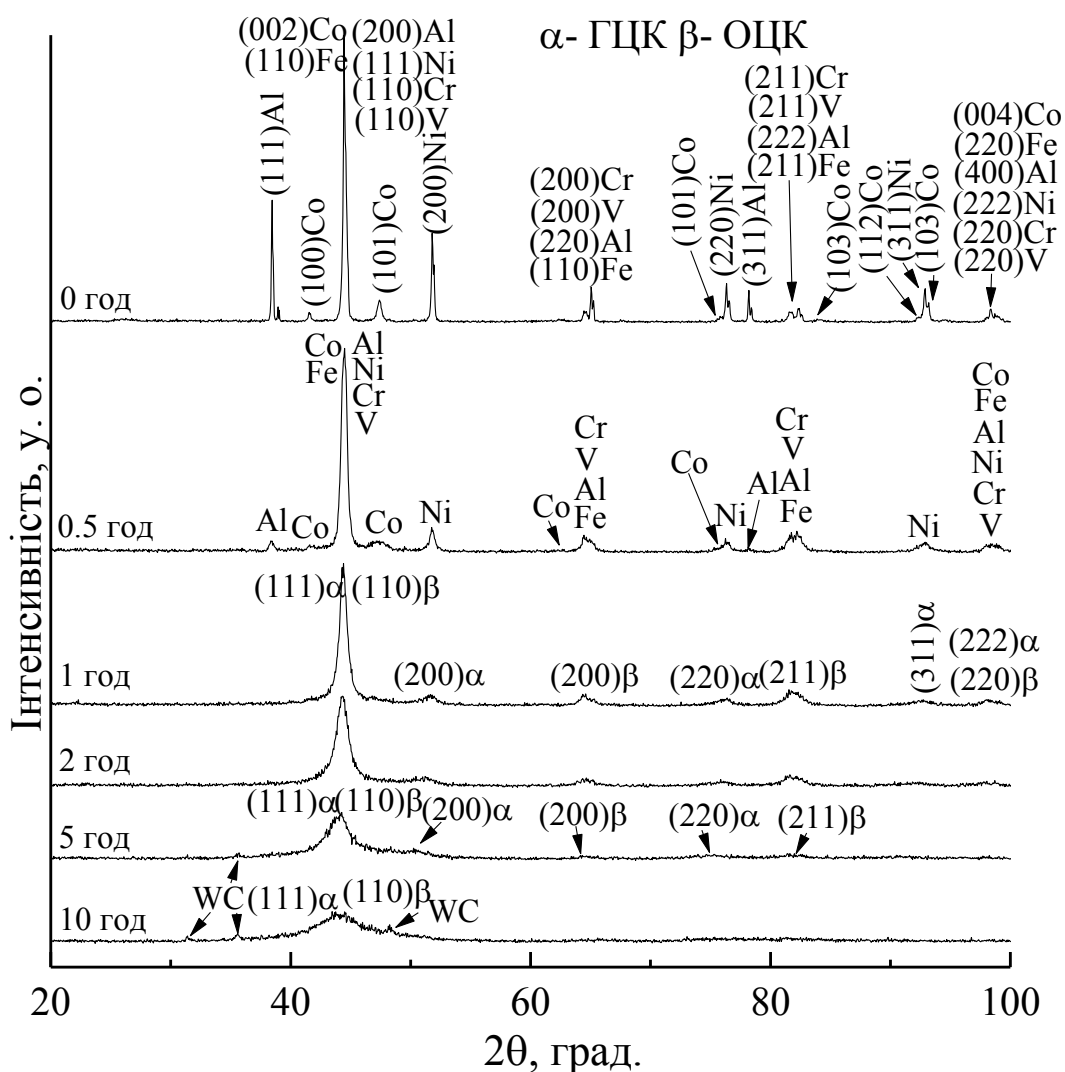


Рисунок 3.3 – Спектри рентгенівської дифракції AlCoCrFeVNi сплаву на різних етапах МЛ в планетарному млині

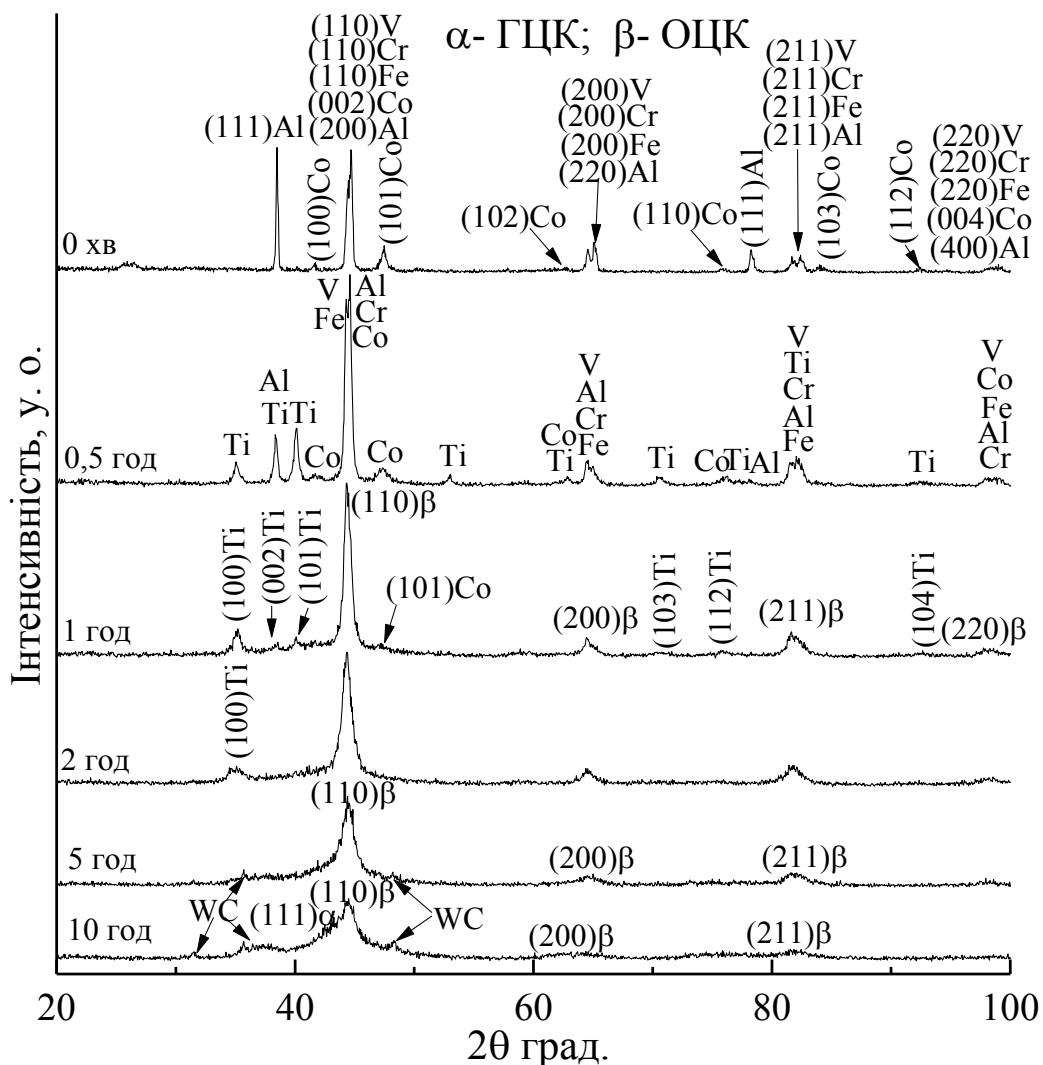


Рисунок 3.4 – Спектри рентгенівської дифракції сплаву AlCoCrFeVTi на різних етапах МЛ в планетарному млині

Після 1 години проведення процесу МЛ кожна частинка порошкової суміші Al-Co-Fe-Cr-V-Ni (рис 3.1 б) все ще має шарувату структуру проте товщина ламелей стає значно меншою, а структура більш однорідною. Зі спектрів рентгенівської дифракції (рис 3.3, 1 год.) видно, що максимуми стали менш інтенсивними та більш розмитими, а це свідчить про зменшення розміру зерен/кристалітів що викликає інтенсифікацію дифузійних процесів між компонентами. На цій стадії спостерігається початок утворення 2-х твердих розчинів з ГЦК (на основі Ni) та ОЦК (на основі Fe, Cr, V) кристалічними структурами (α - та β -фази), з періодами ґраток 0,3527 та 0,2887 нм, відповідно, (табл. 3.1).

Таблиці 3.1 – Фазовий склад та періоди кристалічних ґраток твердих розчинів на різних етапах МЛ

Сплав	Метод отримання	Фазовий склад	Фаза	Період ґратки, нм
AlCoCrFeVNi	МЛ 0,5 год.	Суміш порошків	–	–
	МЛ 1 год	ГЦК + ОЦК	ГЦК	0,3527
			ОЦК	0,2887
	МЛ 2 год	ГЦК + ОЦК	ГЦК	0,3544
			ОЦК	0,2888
	МЛ 5 год	ГЦК + ОЦК	ГЦК	–
			ОЦК	0,2898
	МЛ 10 год	ГЦК + ОЦК	ГЦК	–
			ОЦК	–
	AlCoCrFeVTi	МЛ 0,5 год.	Суміш порошків	–
МЛ 1 год		ОЦК	ОЦК	0,2887
МЛ 2 год		ОЦК	ОЦК	0,2893
МЛ 5 год		ОЦК	ОЦК	0,2893
МЛ 10 год		ОЦК	ОЦК	–

В мікроструктурі AlCoCrFeVTi сплаву (рис 3.2 б) за 1 год. МЛ відбуваються ті ж зміни, що і в AlCoCrFeVNi сплаві, проте на СЕМ зображеннях мікроструктури видно відносно великі прошарки вихідних компонентів, що розчинилися гірше ніж інші.

Дифракційна картина AlCoCrFeVTi сплаву (рис. 3.4) свідчить, що як і в попередньому випадку вже за 1 год. МЛ починається взаємне розчинення компонентів порошкової суміші, але з утворенням одного твердого розчину на основі Fe, Cr та V, які мають ОЦК кристалічну решітку та необмежену взаємну розчинність, проте дифракційні піки Ti та Co ще залишаються. Це показує, що прошарки, які видні в мікроструктурі порошку, належать Ti та Co, які не встигли розчинитися в кристалічній решітці ОЦК твердого розчину, що формується. Причиною такого явища може бути ГЦУ кристалічна ґратка цих елементів, відносно великий атомний радіус Ti по відношенню до інших елементів, так і велика сила міжатомного зв'язку, яка не дає їхнім атомам

відділятися один від одного, та не дає проникнути атомам іншого роду між ними за такий короткий час МЛ. Твердий розчин з ОЦК структурою, який формується, має період ґратки 0,2887 нм (табл. 3.1).

Проведення процесу МЛ впродовж 2 год. для AlCoCrFeVNi сплаву не призводить до зміни фазового складу (рис. 3.3, 2 год.) порівняно з 1 год. МЛ, проте спостерігається зсув дифракційних максимумів α - та β -фаз в бік менших кутів 2θ (рис. 3.5 а), що свідчить про збільшення періодів ґраток ГЦК та ОЦК твердих розчинів, які становлять 0,3544 нм та 0,2888 нм, відповідно (табл. 3.1), а значить про поступове взаємне розчинення компонентів. Крім цього спостерігається помітне зменшення інтенсивності та розширення дифракційних максимумів α - та β -фаз, викликане збільшенням дисперсності кристалітів та мікронапружень під дією інтенсивної пластичної деформації під час розмелу.

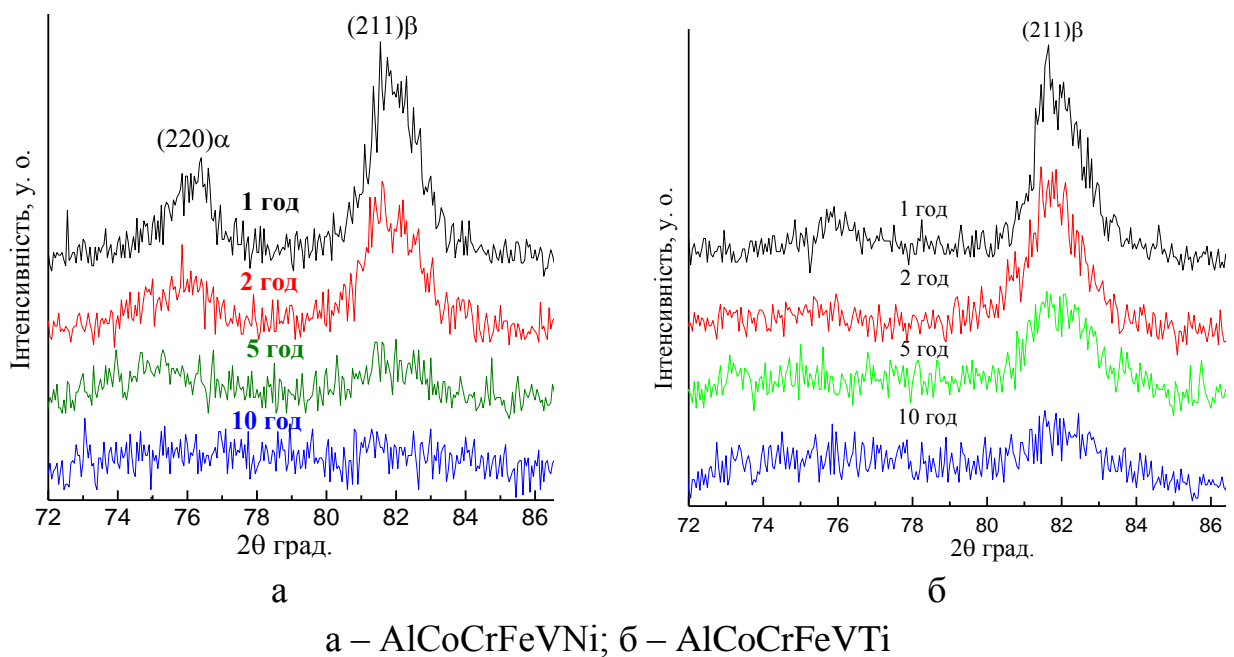


Рисунок 3.5 – Фрагменти спектрів рентгенівської дифракції AlCoCrFeVNi та AlCoCrFeVTi сплавів на різних етапах МЛ

Мікроструктура AlCoCrFeVNi сплаву (рис 3.1 в) стає більш однорідною, але в ній з'являється невелика кількість домішок WC, які вносяться у сплав під час МЛ за рахунок намелу. Наявність карбіду WC в сплаві не виявляється в

спектрах рентгенівської дифракції, тому що його незначна кількість знаходиться за межами чутливості методу.

За 2 год. МЛ в AlCoCrFeVTi сплаві відбуваються більш значні зміни, його мікроструктура (рис 3.2 в) стала однорідною, не враховуючи домішки WC в результаті намелу. Його дифракційна картина також зазнала суттєвих змін. Дифракційні піки Co майже зникли, інтенсивність максимуму (100)Ti значно зменшилась і він став дуже розмитим, а максимуми (002)Ti та (101)Ti стали майже непомітними (рис. 3.4, 2 год.), що вказує на суттєве подрібнення структури та поступове розчинення Co та Ti в ОЦК твердому розчині. Піки ОЦК фази стали менш інтенсивними, більш широкими та симетричними, що свідчить про зменшення розміру кристалітів, збільшення мікронапружень та більш однорідний розподіл елементів в твердому розчині. Виходячи з кутового положення лінії (211) β , яка зміщується в бік малих кутів 2θ порівняно з її положенням після 1 год. МЛ (рис. 3.5 б), період ґратки ОЦК твердого розчину збільшується до 0,2893 нм.

Збільшення часу процесу МЛ до 5 год. в обох випадках призводить до збільшення намелу карбиду WC в складі сплавів (рис 3.1 з та 3.2 з), який досягнув такої кількості, що в спектрах рентгенівської дифракції спостерігаються його максимуми слабкої інтенсивності. Крім того, інтенсивність максимумів твердих розчинів значно зменшилась та збільшилась їх ширина (рис. 3.3 та 3.4), що свідчить про подальше подрібнення зеренної структури, збільшення мікронапружень та спотворення кристалічних ґраток в т.ч. за рахунок взаємного розчинення компонентів, які мають різні атомні радіуси. Для AlCoCrFeVNi сплаву період ґратки ГЦК твердого розчину точно розрахувати не можливо у зв'язку з сильним розмиттям дифракційних максимумів, особливо на великих кутах 2θ , але спостерігається значний зсув максимуму (220) α в бік малих брегівських кутів (рис. 3.5 а.), що свідчить про збільшення періоду. Період ґратки ОЦК твердого розчину зростає до 0,2898 нм.

В дифракційній картині AlCoCrFeVTi сплаву після 5 год. МЛ відбулося остаточне зникнення піків, що належать Ti (рис. 3.4), тобто його повне

розчинення, що не дивлячись на очікування, не привело до збільшення періоду ґратки ОЦК твердого розчину, який залишився на рівні 0,2893 нм (табл. 3.1). Виходячи з того, що мікроструктура стала однорідною, без явного контрасту, а період решітки ОЦК твердого розчину залишився незмінним, можна припустити, що Ti та Co знаходяться в дуже дрібнодисперсному та напруженому стані та їх максимуми настільки розширюються, що вони не спостерігаються в дифракційному спектрі (за межею чутливості методу), або на цей стадії МЛ починається формування іншого твердого розчину за участі Ti та Co.

Подальше збільшення часу МЛ AlCoCrFeVNі сплаву до 10 год. призводить до значного зменшення інтенсивності дифракційних ліній ОЦК і ГЦК твердих розчинів (β - і α -фаз) та збільшення їх розмиття (рис. 3.3), яке вказує на наноструктурний стан сплаву. Максимуми ОЦК і ГЦК твердих розчинів настільки розмити, що окремо вони не розрізняються, навіть на перших кутах дифракції в інтервалі 2θ від $42,5^\circ$ до 45° , у зв'язку з чим не вдалось порахувати періоди ґраток твердих розчинів. Крім того спостерігається збільшення вмісту домішок WC як за результатами дифракційного (рис. 3.3), так і мікроструктурного аналізу (рис. 3.1 д).

Для AlCoCrFeVTi сплаву збільшення часу МЛ до 10 год. викликає деякі зміни в рентгенівській дифракційній картині (рис. 3.4 та 3.6) – максимум $(110)\beta$ стає несиметричним і ліворуч від нього з'являється і накладається на нього ще один розмитий пік малої інтенсивності, який за кутовим положенням може відповідати твердому розчину з ГЦК структурою і можна припустити, що відбулося формування незначної кількості ГЦК-твердого розчину (α -фази). При цьому максимум $(110)\beta$ зміщується в бік більших кутів, що свідчить про зменшення його періоду ґратки і підтверджує можливість формування ГЦК твердого розчину за рахунок перерозподілу компонентів в процесі МЛ, який характеризується нерівноважним станом. Мікроструктура частинок порошку сплаву не зазнала змін (рис. 3.2 д), не враховуючи збільшення домішок WC, які

також виявляються в дифракційному спектрі і максимумами яких стають більш помітними.

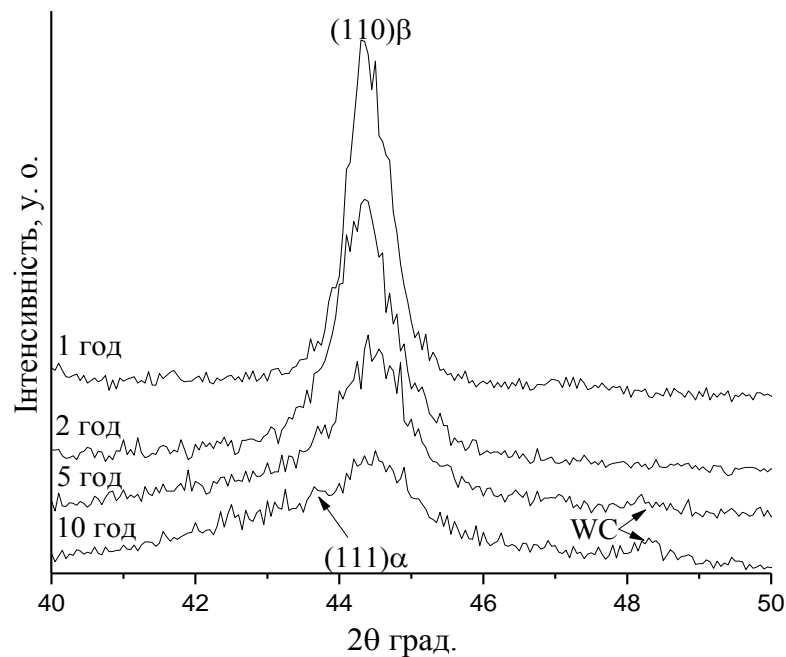


Рисунок 3.6 – Фрагменти спектрів рентгенівської дифракції AlCoCrFeVTi сплаву на різних етапах МЛ

3.2 Структура та фазовий склад високоентропійних AlCoCrFeVNі і AlCoCrFeVTi сплавів після спікання

Після спікання у вакуумі в AlCoCrFeVNі та AlCoCrFeVTi сплавах відбуваються фазові перетворення (рис. 3.7 і 3.8), збільшується кількість фаз та на СЕМ зображеннях мікроструктури спостерігаються відносно великі пори (рис. 3.9 б і 3.10 б). В обох сплавах спостерігається значне зростання зерен та розпад метастабільних твердих розчинів, отриманих під час МЛ, на більш стабільні фази, серед яких присутні як тверді розчини, так і інтерметаліди.

Включення карбіду вольфраму WC в сплавах відсутні, це вказує на його розпад з наступним розчиненням W в твердих розчинах ВЕС за рахунок високої ентропії і наступною взаємодією вуглецю з більш активними компонентами сплавів (Ti, V) і як наслідок, утворенням карбідних фаз (рис. 3.7, 3.8).

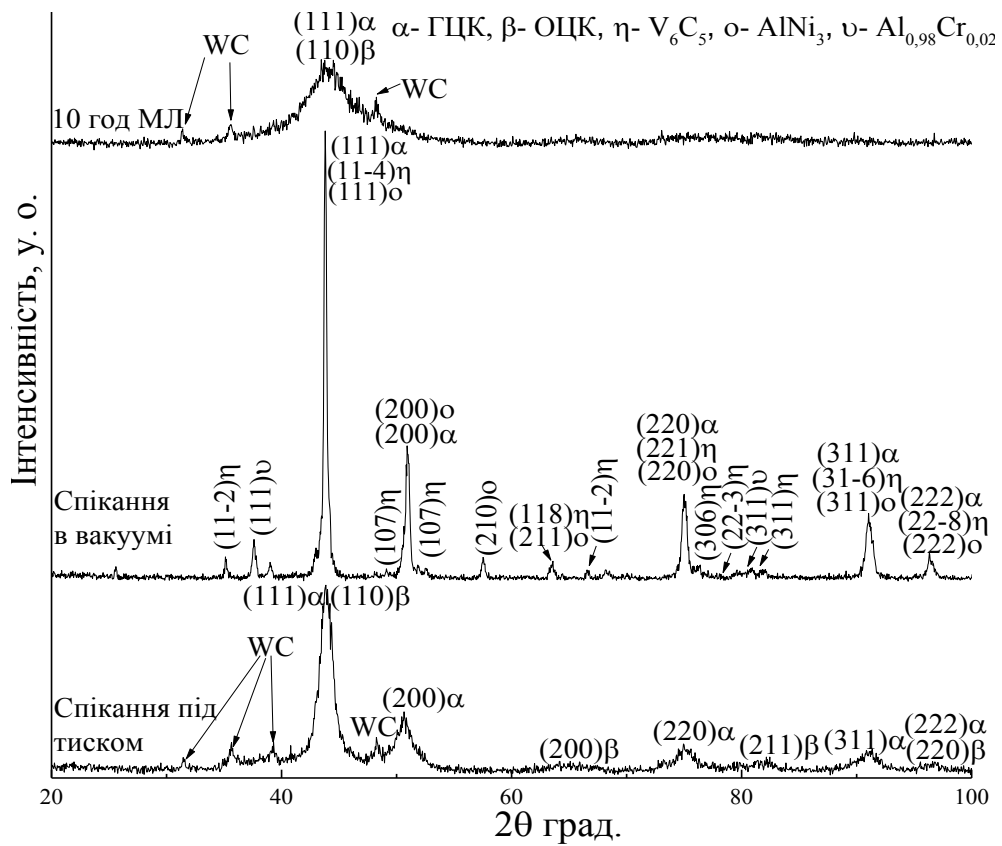


Рисунок 3.7 – Спектри рентгенiвської дифракцiї AlCoCrFeVNi сплаву пiсля спiкання

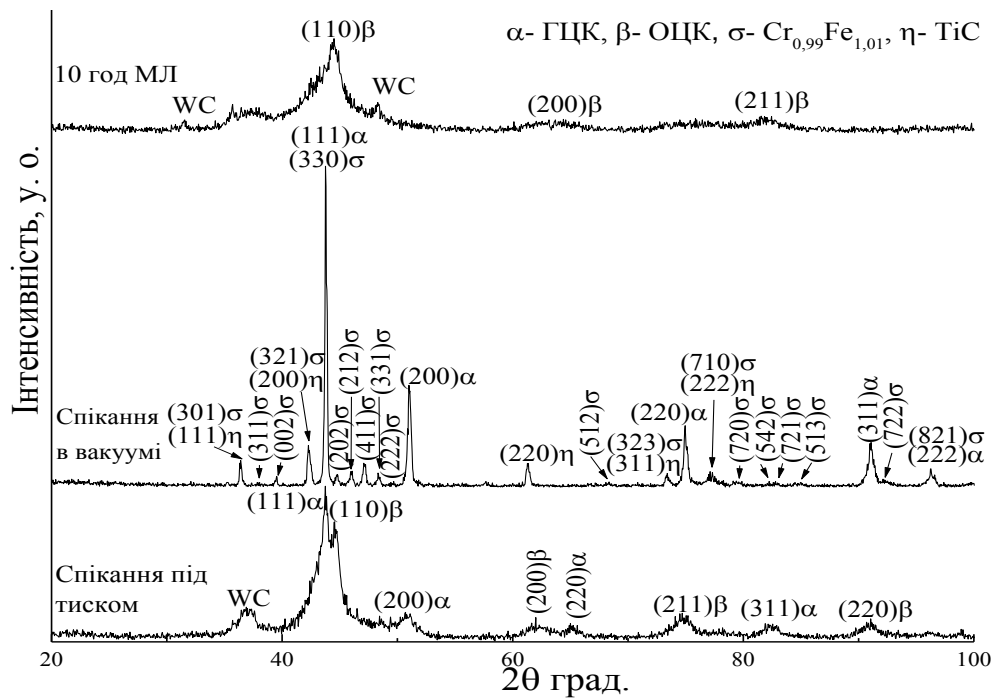


Рисунок 3.8 – Спектри рентгенiвської дифракцiї AlCoCrFeVTi сплаву пiсля спiкання

Після спікання в вакуумі AlCoCrFeVNі сплав складається з твердого розчину з ГЦК структурою та двох інтерметалідних AlNi₃ і Al_{0,98}Cr_{0,02} фаз з періодами ґратки 0,3584 нм, 0,3586 нм та 0,2709 нм, відповідно, та карбіду V₆C₅.

Таблиці 3.2 – Фазовий склад та періоди кристалічних ґраток твердих розчинів та сполук після спікання у вакуумі (СВ) та під тиском 5 ГПа (СПТ)

Сплав	Метод отримання	Фазовий склад	Фаза	Період ґратки, нм
AlCoCrFeVNі	СВ	ГЦК + V ₆ C ₅ + AlNi ₃ + Al _{0,98} Cr _{0,02}	ГЦК	0,3584
			V ₆ C ₅	-
			AlNi ₃	0,3586
			Al _{0,98} Cr _{0,02}	0,2709
	СПТ	ГЦК + ОЦК	ГЦК	0,3588
			ОЦК	0,2908
AlCoCrFeVTі	СВ	ГЦК + σ + TiC	ГЦК	0,3583
			σ (Cr _{0,99} Fe _{1,01})	-
			TiC	0,4283
	СПТ	ГЦК + ОЦК	ГЦК	0,3584
			ОЦК	0,2896

В мікроструктурі сплаву AlCoCrFeVNі (рис. 3.9 б) присутні відносно великі пори та три фази: світла, в якій знаходяться дрібні вкраплення темної фази, та сіра фаза, яка має відносно велику об'ємну частку.

За результатами дифракційного аналізу AlCoCrFeVTі сплаву після спікання в вакуумі (рис. 3.8) встановлено, що він складається з твердого розчину з ГЦК структурою (основа), інтерметалідої σ-фази (Cr_{0,99}Fe_{1,01}), періоди кристалічної ґратки яких становлять 0,3583 і 0,4283 нм, відповідно, та карбіду TiC. Як і у сплаві AlCoCrFeVNі, в мікроструктурі AlCoCrFeVTі сплаву (рис. 3.10 б) спостерігаються пори, проте вони значно дрібніші. На СЕМ

зображенні мікроструктури спеченого сплаву присутні дві фази, а саме, темна та світла, при цьому, остання знаходиться на поверхні зерен та в невеликій кількості в об'ємі зерен.

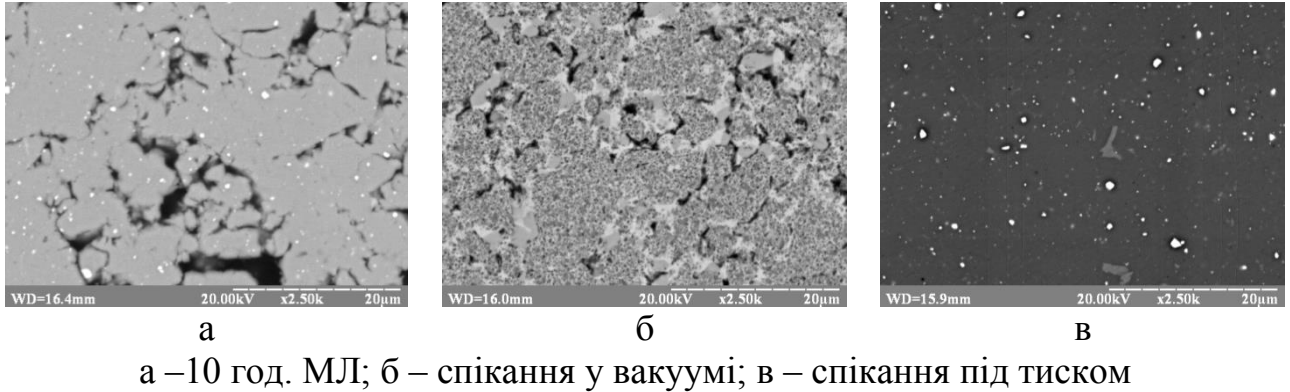


Рисунок 3.9 – СЕМ зображення мікроструктури AlCoCrFeVNi сплаву, отриманого МЛ та наступним спіканням

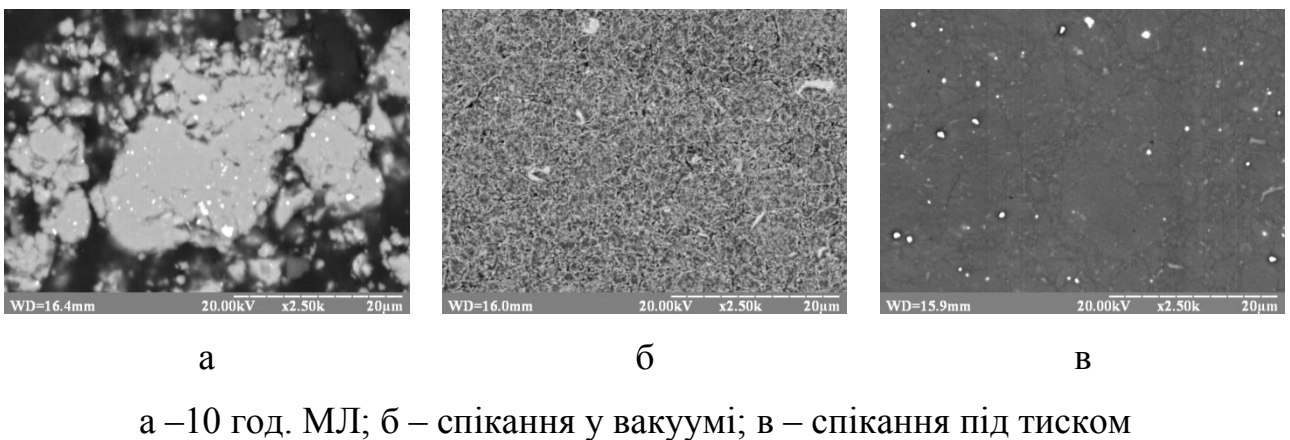


Рисунок 3.10 – СЕМ зображення мікроструктури AlCoCrFeVTi сплаву, отриманого МЛ та наступним спіканням

Після спікання під тиском при температурі 800 °С AlCoCrFeVNi та AlCoCrFeVTi сплави складаються з твердих розчинів з ГЦК та ОЦК кристалічною структурою, причому ГЦК твердий розчин є основною фазою і виступає у ролі матриці (має темно-сірий колір на СЕМ зображеннях), а фаза з

ОЦК структурою, вміст якої є значно меншим, знаходиться у вигляді включень сірого кольору (рис. 3.9 в, 3.10 в). Періоди кристалічних ґраток ГЦК та ОЦК твердих розчинів AlCoCrFeVNі сплаву становлять 0,3588 нм та 0,2905 нм, а AlCoCrFeVTі сплаву – 0,3584 нм та 0,2896 нм, відповідно. Спінання під тиском сприяє збереженню фаз на основі твердих розчинів заміщення і наноструктурного стану сплавів. У спечених під тиском сплавах спостерігається незначний ріст кристалітів, про що свідчить незначне загострення дифракційних максимумів, збільшення їх інтенсивності та зменшення розмиття (рис. 3.8 та 3.9), проте сплави залишаються в наноструктурному стані, розмір кристалітів становить близько 50 нм, а метастабільні пересичені тверді розчини, утворені під час МЛ, в процесі спінання переходять в більш стабільні тверді розчини заміщення без формування інтерметалідних і карбідних фаз та розпаду включень WC, як у випадку спінання у вакуумі. За результатами рентгеноструктурного (рис. 3.7, 3.8) та мікроструктурного аналізу після спінання під тиском у компактних зразках обох сплавів зберігаються домішки карбіду WC – включення світло-сірого кольору (рис. 3.9, 3.10).

3.3 Механічні властивості високоентропійних AlCoCrFeVNі та AlCoCrFeVTі сплавів після спінання

Після спінання у вакуумі мікротвердість AlCoCrFeVNі сплаву $HV = 4$ ГПа, а AlCoCrFeVTі сплаву $HV = 4,5$ ГПа (рис. 3.12) не дивлячись на те, що в складі сплавів присутні інтерметаліди та карбіди. Низька мікротвердість сплавів є наслідком наявності в зразках значної пористості. Окрім цього, через високі температури спінання, в сплавах не зберігається фазовий склад та наноструктурний стан, що також має вплив на їх мікротвердість

Після спінання під тиском AlCoCrFeVNі та AlCoCrFeVTі сплави мають високу мікротвердість, а саме, $HV=13,6$ ГПа та $HV=14,7$ ГПа, відповідно. Цей факт пояснюється твердорозчинним зміцненням зі значним спотворенням

кристалічної ґратки твердих розчинів через різницю атомних радіусів атомів, що входять до їх складу та збереженням їх наноструктурного стану, а також присутністю частинок карбиду WC, які є дисперснозміцнювальною фазою. Заміна Ni на Ti, підвищує твердість за рахунок значно більшого атомного радіусу останнього, що призводить до ще більшого спотворення кристалічної ґратки твердих розчинів.

Також, спечені під тиском AlCoCrFeVNі та AlCoCrFeVTi сплави, разом з високою твердістю володіють тріщиностійкістю, це $K_{Ic}=4,2 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ та $K_{Ic}=3,6 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$, відповідно. Це зумовлено тим, що отриманні зразки мають наноструктурний стан, тому велика кількість границь зерен заважає розповсюдженню тріщини. Проте, зменшення тріщиностійкості при додаванні Ti відбувається за рахунок збільшення внутрішніх напружень, через більший радіус Ti по відношенню до Ni, та як результат більшого викривлення кристалічної ґратки.

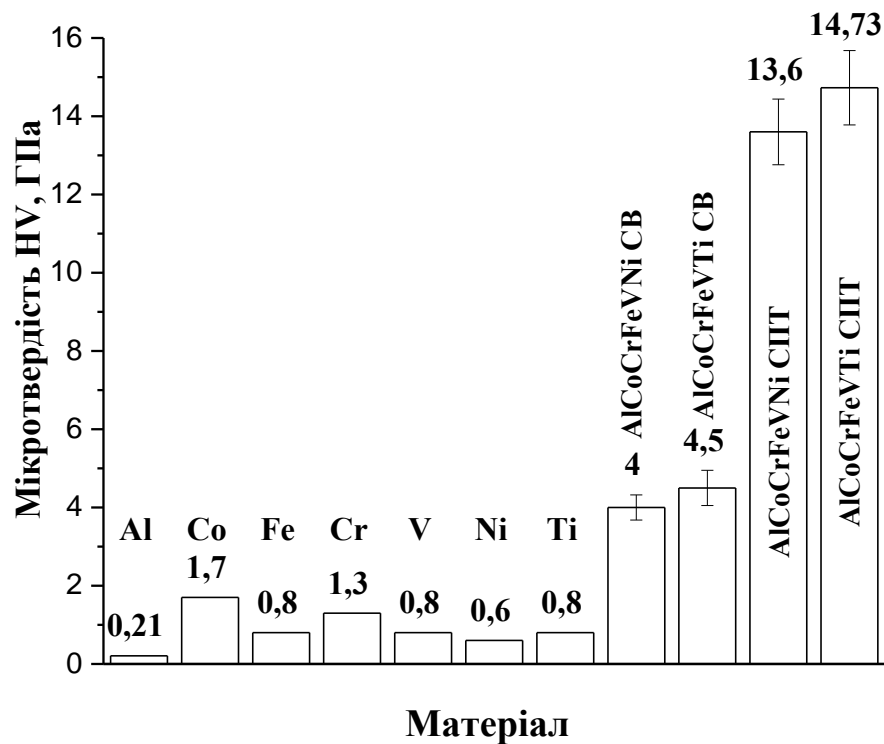
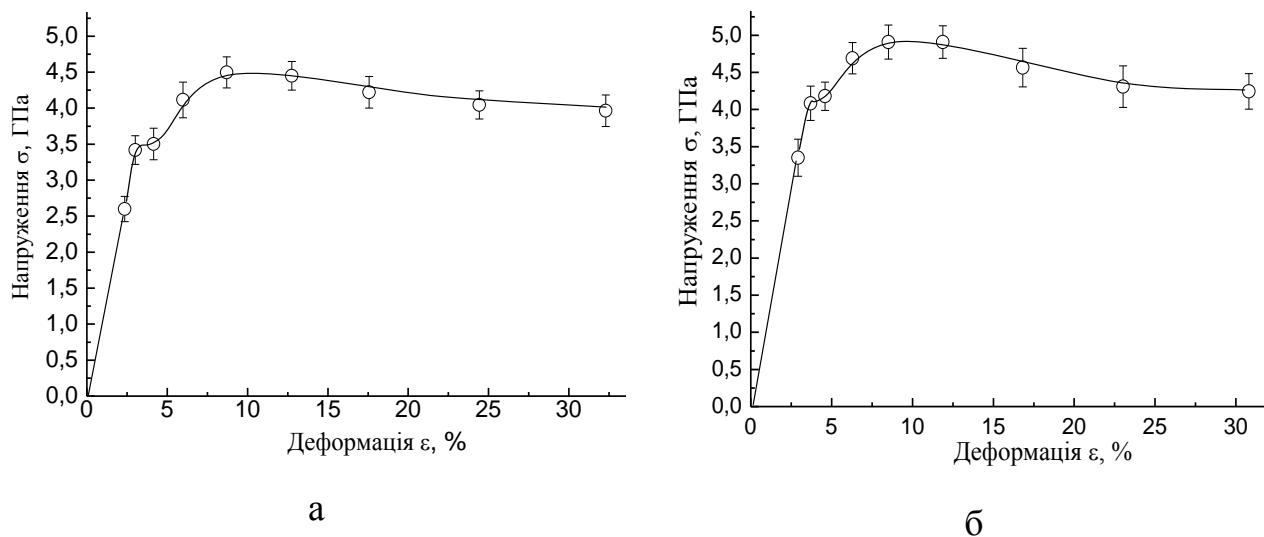


Рисунок 3.12 – Мікротвердість *HV* вихідних компонентів та AlCoCrFeVNі та AlCoCrFeVTi сплавів, спечених різними методами

За результатами мікромеханічних випробувань та розрахунків побудовано криві «напруження-деформація» для AlCoCrFeVNі та AlCoCrFeVTі ВЕС, які наведені на рис. 3.13. Початкова (пружна) частина кривих побудована теоретично на основі припущення, що $\epsilon_e = \epsilon$ на цій частині кривої.



а – AlCoCrFeVNі; б – AlCoCrFeVTі

Рисунок 3.13 – Криві «напруження-деформація» AlCoCrFeVNі та AlCoCrFeVTі сплавів після спікання під тиском

Характер ходу кривих « σ – ϵ », отриманих методом індентування, близький до ходу кривих « σ – ϵ », отриманих при випробуванні на розтягування або стискання, та є типовими для матеріалів, які деформуються переважно пластично – на кривих спостерігається поличка плинності.

Значення границя пружності σ_e та умовної границі плинності $\sigma_{0,2}$ високоентропійних AlCoCrFeVNі та AlCoCrFeVTі сплавів після спікання під тиском, визначені по кривих «напруження-деформація», представлено в таблиці 3.3. З додаванням до сплаву титану замість нікелю значення границі пружності σ_e та умовної границі плинності $\sigma_{0,2}$ збільшуються. Таких самих змін зазнає і мікротвердість HV при додаванням титану замість нікелю, а

характеристика пластичності δ_H , яка в основному визначається співвідношенням HV/E зменшується (табл. 3.3, рис. 3.13).

Таблиця 3.3 – Механічні характеристики AlCoCrFeVNі та AlCoCrFeVTі сплавів після спікання під тиском

Сплав	Мікротвердість HV, ГПа	Тріщино-стійкість, МПа·м ^{1/2}	Модуль Юнга E, ГПа	Характеристика пластичності δ_H	Границя пружності σ_e , ГПа	Умовна границя плинності $\sigma_{0,2}$, ГПа
AlCoCrFeVNі	13,6±1,04	4,2±0,8	156,1±9	0,5	3,35	3,45
AlCoCrFeVTі	14,7±1,17	3,6±0,6	142,8±11	0,4	3,98	4,1

Підвищені характеристик міцності високоентропійних AlCoCrFeVNі та AlCoCrFeVTі сплавів, отриманих механічним легуванням з подальшим спіканням під тиском, зумовлені формуванням та збереженням наноструктурного стану під час їх виготовлення. Отримання такого стану іншими методами не можливо або дуже ускладнено.

На рисунку 3.14 наведено порівняння значень мікротвердості AlCoCrFeVNі та AlCoCrFeVTі сплавів, отриманих методом МЛ та СПТ, та мікротвердості сплавів схожих за складом, але отриманих іншими методами [105 – 120].

З діаграми видно, що сплав AlCoCrFeVNі, отриманий МЛ та наступним СПТ, має більш ніж вдвічі більшу твердість (13,6 ГПа), ніж сплави з аналогічним складом, отримані селективним лазерним плавленням [110] (6,38 ГПа) та вакуумною дуговою плавкою [111] (6,35 ГПа). В загальному випадку, сплави, отримані методом МЛ та наступного СПТ, мають вищу твердість, ніж сплави з подібним складом, отримані іншими методами.

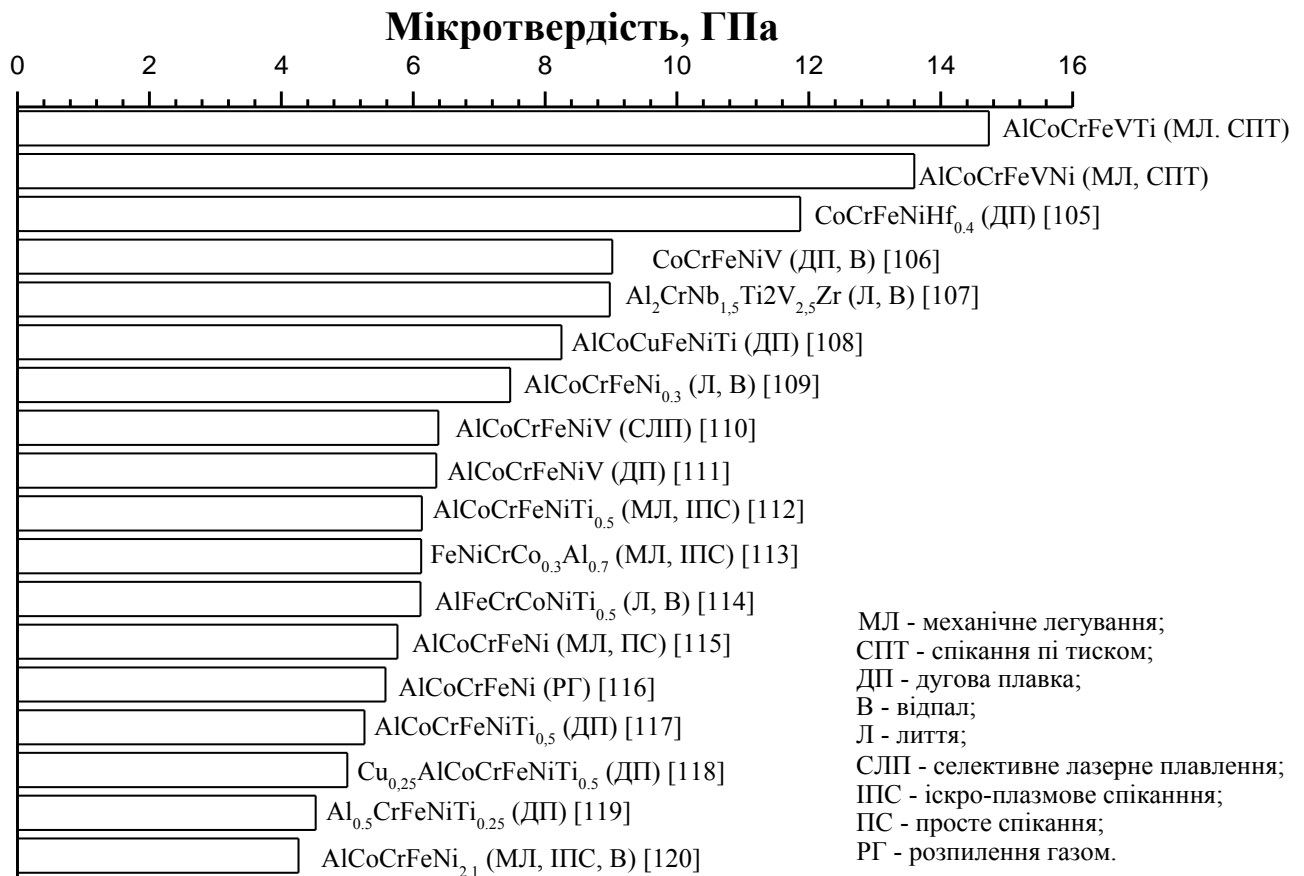


Рисунок 3.14 – Порівняння мікротвердості AlCoCrFeVNi та AlCoCrFeVTi сплавів отриманих методом МЛ та СПТ, з подібними за складом сплавами отриманими іншими методами

На рисунку 3.15 наведено порівняння границі текучості AlCoCrFeVNi та AlCoCrFeVTi сплавів отриманих методом МЛ та СПТ, та твердості сплавів схожих за складом, але отриманих іншими методами [105 – 109, 111, 113, 115, 117 – 122].

З діаграми видно, що сплав AlCoCrFeVNi отриманий МЛ та наступним СПТ (3450 МПа), має вдвічі більшу границю текучості ніж сплав з аналогічним складом отриманий вакуумною дуговою плавкою [111] (1726 МПа). В загальному, отриманні сплави методом МЛ та наступного СПТ мають вищу твердість ніж сплави з подібним складом, отриманні іншими методами.

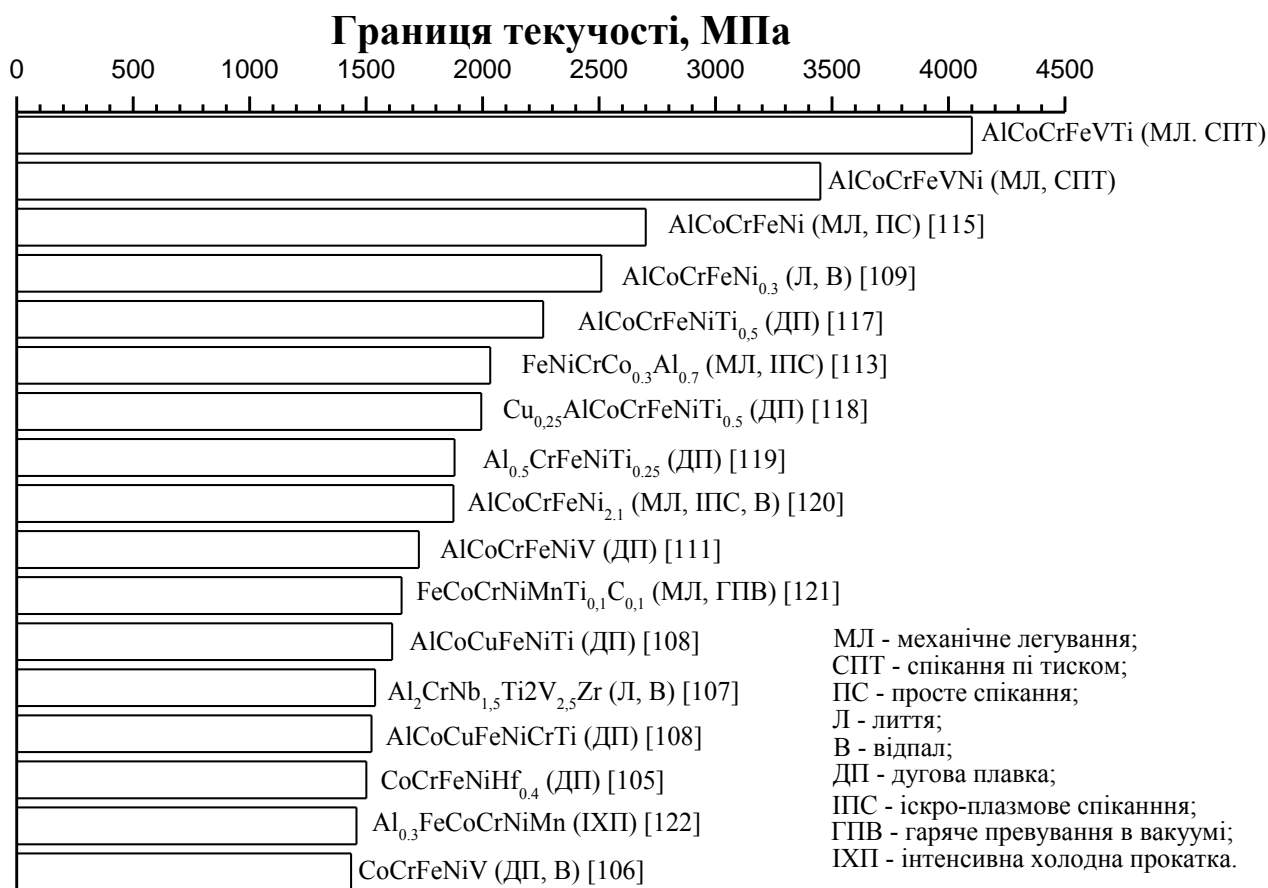


Рисунок 3.15 – Порівняння границі текучості AlCoCrFeVNi та AlCoCrFeVTi сплавів, отриманих методом МЛ та СПТ, з подібними за складом сплавами і отриманими іншими методами

Завдяки високим механічним характеристикам і відносно низьким густинам, $\rho = 5,8 \text{ г/см}^3$ для AlCoCrFeVNi та $\rho = 5,2 \text{ г/см}^3$ для AlCoCrFeVTi, дані сплави можуть широкое застосування в багатьох галузях. Наприклад, в машинобудуванні, авіа- та ракетобудуванні, також можливе їх застосування для виготовлення відповідальних деталей, а також в якості захисних покриттів.

4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКИ В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ

Метою розділу «Охорона праці та безпека в надзвичайних ситуаціях» є визначення небезпечних та шкідливих факторів, при отриманні порошків високоентропійних AlCoCrFeVNі та AlCoCrFeVTі сплавів, та отримання з них компактних виробів.

Виходячи з теми дисертації, можна виділити наступні технологічні операції, які можуть бути потенційно шкідливими або небезпечними:

- підготовка порошкових сумішей;
- механічне легування;
- пресування;
- спікання в вакуумі;
- спікання під тиском.

4.1 Аналіз шкідливих та небезпечних виробничих факторів (ШНВФ).

Отримання порошкових сумішей, проводиться вручну, без додаткового обладнання. Для отримання порошкових сумішей, необхідно змішати порошки чистих металів, таких як Al, Co, Fe, Cr, V, Ni та Ti. Як вихідну сировину використовували порошки розміром менше ніж 45 нм, що при занадто інтенсивному змішуванні, або при не правильному поводжені з порошками, може викликати запилення повітря мікродисперсними частками металів, які легко проникають в організм та з часом накопичуються, що призводить до професійних та хронічних захворювань, отруєнь або інтоксикацій організму. Також, одним з вихідних компонентів є ванадій, тому можливий прямий контакт порошку ванадію зі шкірою та слизистими оболонками організму, і оскільки ванадій є токсичним, це може мати негативні наслідки для здоров'я.

Механічне легування проводили в планетарному млині, при швидкостях обертання розмельних камер 580 об/хв., що може викликати травмування в

випадку виходу з ладу окремих частин механізму або безпосередньо робочої камери під час роботи млина. Корпус та каркас планетарного млина, повністю виконаний з металу, тому в випадку пошкодження або пробоя ізоляції елементів живлення, можливе ураження струмом високої потужності, до 380 В. Під час роботи планетарного млина, через особливості конструкції, виникають вібрації та сильний шум (понад 90 дБ), які при довгій дії негативно впливають на організм, і може викликати запаморочення, головні болі, ослаблення органів слуху, розлади в серцево-судинній системі. Під час проведення механічного легування розмельні камери піддаються інтенсивному нагріванню, що може призвести до опіків, якщо не дочекатись охолодження розмельних камер. Проведення механічного легування порошків ВЕС проводили в середовищі бензину, тому якщо проводити відкриття розмельних камер не дочекавшись охолодження камер, може виникнути небезпека через створення в камерах надмірного тиску, і як результат ураження частинами робочої камери або розмельними кулями, можливі опіки в результаті розприскування гарячої рідини, забруднення повітря пилом та парами бензину. Також, якщо залишити планетарний млин ввімкненим без нагляду, це може привести до вибуху через досягання високих температур розмельної камери.

Проведення пресування порошків ВЕС проводили на гідравлічному пресі. Перед пресуванням, порошки необхідно підготувати, а саме розбити великі агломерати, та перемішати порошкову суміш для усереднення фракційного складу по об'єму пресовки. Тому при не правильному поводженні порошком, може виникнути запилення повітря порошком ВЕС, фракцією приблизно 20 мкм, вплив якого на організм ще не був досліджений. Компактування проводили при тиску пресування до 300 МПа. При порушенні техніки безпеки роботи з пресом можливе отримання важких фізичних травм. Основною небезпекою роботи на даному гідравлічному пресі, є те що після завершення пресування, потрібно провести випресовування пресовки з пресформи. Оскільки, для даного процесу не передбачено ніяких додаткових засобів, під час випресовування пресформи потрібно тримати руками, при тому, що тиск

випресовування може досягати високих значень, в залежності від матеріалу пресовки та тиску її пресування. Тому існує ризик накладання великого тиску на окремі пальці, або навіть на всю долоню. Також, в кінці випресовування коли вся пересовка вийшла з пресформи, зовнішня частина пресформи з великою швидкістю летить в низ, і в випадку неправильного тримання пресформи, це може призвести до тяжких травм. Також, можливе отримання травм, при виході з ладу окремих частин пресформи, які при ушкодженні можуть розриватись, і розлітатись з великою швидкістю.

Спикання у вакуумі проводили в вакуумній печі моделі СНВ-5.5.8/7 за температур до 1200 °С протягом 60 хв. Оскільки для створення та підтримання вакууму в робочій камері необхідно використовувати вакуумну систему, що викликає побічні вібрації та шум, що негативно впливають на організм. Також, робота вакуумної системи, призводить до викиду в атмосферу парів масла, та продуктів його розпаду. Продовж проведення спікання, необхідно весь час знаходитись біля печі, щоб контролювати параметри її роботи, та вручну коригувати їх, ця робота нудною, та швидко призводить до морального виснаження. Робоча камера печі знаходиться на значній висоті від землі, що потребує використання додаткових засобів для проведення контролю за спіканням, для даних цілей використовується звичайний стілець, що може призвести до падіння та травмування при втраті рівноваги. Дане обладнання не є новим, тому існує небезпека виходу з ладу окремих систем або деталей. Так може виникнути пошкодження ізоляції елементів живлення і призвести до ураження струмом високої потужності, до 380 В. Може виникнути пошкодження системи охолодження і призвести до затоплення робочого місця, що може викликати ураження струмом, травмування якщо підлога стане слизькою, відсутність охолодження камери, може привести до загорання обладнання або навіть вибуху. Можливе пошкодження вакуумної системи, одним з елементів якої є дифузійний насос, що може призвести до вигорання вакуумного масла і як результат задимлення приміщення, або виникнення пожежі.

Спiкання пiд тиском проводили на гiдравлiчному пресi моделi ДО 044, при тиску 5 ГПа та температурi 800 °С, протягом 30 хв. В випадку порушення технiки безпеки роботи з гiдравлiчним пресом можливе отримання важких фiзичних травм. Небезпеку можуть становити системи подачi масла пiд високим тиском, адже в випадку їх пошкодження можна отримати ушкодження окремими частинами системи, або потрапити пiд струмiнь масла пiд високим тиском, що може призвести до важких фiзичних травм. Також, у випадку пошкодження iзоляцiї елементiв живлення нагрiваючих елементiв можливе ураження струмом високої потужностi. Оскiльки спiкання проводиться без захисного середовища, це призводить до пiдйому температури в примiщеннi, та нагрiву окремих деталей та корпусу пресу, в результатi чого можна отримати опiки при контактi з нагрiтими поверхнями.

Всi можливі загрози та небезпеки наведено в таблицi 4.1.

Таблиця 4.1 – ШНВФ на рiзних технологiчних операцiях.

Технологiчний процес	Обладнання	Можливі загрози та небезпеки
Пiдготовка порошкових сумiшей	Без додаткового обладнання	Отруєння
Механiчне легування	Планетарний млин	Травмування, враження електричним струмом, пошкодження слуху, опiки, отруєння
Пресування	Гiдравлiчний прес	Отруєння, травмування.
Спiкання в вакуумi	Вакуумна пiч СНВ-5.5.8/7	Втрата слуху, отруєння, травмування, враження струмом, опiки
Спiкання пiд тиском	Гiдравлiчний прес ДО 044	Травмування, враження струмом, задуха, опiки

4.2 Інженерні рішення для забезпечення безпеки праці.

Підготовка порошкових сумішей

Для безпечного проведення процесу отримання порошкових сумішей ВЕС, необхідно проводити дану операцію в спеціальних витяжних шафах. Також необхідно облаштувати приміщення автоматичними датчиками реєстрації запиленості приміщення, для попередження перевищення гранично допустимих концентрацій шкідливих речовин в повітрі робочої зони. Для уникнення потрапляння дрібнодисперсних часток металів в організм, потрібно додаткове використання засобів індивідуального захисту (ЗІЗ), таких як гумові рукавиці відповідно до ДСТУ EN 420-2017 [123], респіратори відповідно ДСТУ EN 133:2005 [124] та окуляри відповідно до ДСТУ EN 169-2001 [125]. Також, для забезпечення додаткового захисту, варто використовувати лабораторні халати, або інший спец. одяг.

Механічне легування

Для безпечної роботи з планетарним лином, необхідно проводити своєчасну перевірку елементів конструкції млина які піддаються дії високих швидкостей, і як результату великих напружень. Перед кожним запуском, планетарного млина, необхідно перевіряти робочі камери на цілісність та відсутність тріщин та сколів, також потрібно перевіряти кріплення, у випадку необхідності підтягнути кріпильні гвинти. Також необхідно перед запуском перевірити цілісність ізоляції кабелів живлення та перевірити наявність та цілісність заземлювального дроту, та придержуватись правил безпечного користування електроустановками відповідно до ДНАОП 0.00-1.21-98 [126].

Для зменшення впливу вібрацій на оточуючий простір, під час роботи планетарного млина варто використати гумову підставку під основу млина, або інші допоміжні засоби здатні зменшувати або повністю гасити коливання, щоб рівень шуму не перевищував норми відповідно до ДСН 3.3.6.039-99 [127]. Окрім цього, через значний рівень шуму під час роботи планетарного млина,

необхідно забезпечити працівників індивідуальними засобами захисту слуху, такими як навушники або вкладиші відповідно до ДСТУ EN 352-1:2018 [128].

Для уникнення опіків, та безпечної роботи з робочими камерами під час контролю процесу проходження механічного легування або після завершення проведення механічного легування, необхідно забезпечити працівників рукавицями відповідно до ДСТУ EN 420-2017 [123], та спец одягом. Також необхідно надати працівникам пірометри або інші засоби виміру температури робочих деталей конструкції та робочої камери в планетарному млині, для уникнення опіків та травмування в випадку створення в камерах надлишкового тиску через підвищену температуру.

Також, можна провести заміну застарілого обладнання на більш нове. Нові планетарні млини, мають багато вбудованих систем, які мінімізують можливість травмування при роботі з ними. Так нові моделі планетарних млинів забезпеченні системою перевірки рівноваги робочих камер, що виключає зміщення центру тяжіння при великих швидкостях обертання. Нові моделі мають вбудовані системи контролю температури робочих камер, та системи їх охолодження. Системи блокування запуску при відкритій кришці, і навпаки блокування кришки при роботі планетарного млина. Завдяки вдосконаленню конструкції, нові планетарні млини, мають значно нижчий рівень шуму та вібрацій.

Пресування

Проведення операцій підготовки порошку до пресування необхідно проводити в спеціальних витяжних шафах, з використанням спеціального лабораторного обладнання, такого як керамічна ступка, лабораторний шпатель та інше. Для попередження потрапляння в організм дрібнодисперсних часток високоентропійного сплаву, необхідно використовувати ЗІЗ такі як респіратор відповідно до ДСТУ EN 133:2005 [124], та гумові рукавиці відповідно до ДСТУ EN 420-2017 [123].

Для уникнення можливого травмування під час пресування та випресовування, необхідно обладнати прес, додатковими системами

автоматичного встановлення пресформ в робочу зону пресу, та тримання пресформи під час випресовування.

Перед початком пресування потрібно оглянути всі деталі пресформи на наявність на них тріщин та сколів, і в випадку їх наявності перестати користуватись даною пресформою, щоб уникнути її руйнування під час пресування. Проте все одно, потрібно обладнати прес спеціальним захисним кожухом, щоб у випадку руйнування пресформи, її шматки не завдали шкоди людині яка працює на пресі, та людям які знаходяться неподалік.

Спінання у вакуумі

Необхідно перемістити вакуумну систему в окрему кімнату, або спеціально обладнане для цього місце, для зменшення дії звуку, вібрацій та побічних викидів в повітря. Обладнати вакуумну систему додатковими фільтрами для зменшення забруднення повітря. Потрібно обладнати вакуумну систему додатковими системами автоматичного вимкнення та блокування в випадку виникнення аварійних ситуацій, таких як вимкнення води, вимкнення світла, прорив повітря в робочу зону печі або іншу частину вакуумної системи.

Необхідно обладнати вакуумні піч системою автоматичного контролю та корегування параметрів спікання, для виключення необхідності постійного перебування працівника біля печі для її контролю. Необхідно обладнати піч додатковою, спеціальною платформою, щоб виключити можливість травмування працівника під час завантаження, розвантаження або візуального контролю за процесом спікання. Також, біля спостережного віконця можна прилаштувати камеру з пірометром, таким чином, можна виводити зображення та параметри спікання на монітор комп'ютера, що також знизить ризик пошкодження зору, через споглядання на сильно розігріті об'єкти, які випромінюють багато тепла та світла.

Перед початком роботи необхідно оглянути всі системи. Перевірити цілісність водопроводів, шлангів вакуумної системи, та кабелі живлення печі та вакуумної системи. Перед запуском печі, необхідно впевнитись в правильному підключенні вакуумної системи, наявності води для охолодження та

герметичності закриття всіх частин камери вакуумної печі, оскільки це може викликати пожежу.

Також, можна провести заміну застарілого обладнання на більш сучасне. Так нові вакуумні печі, забезпечені всіма системами автоматичного захисту камери печі та всієї вакуумної системи в випадку аварійної або не передбачуваної ситуації. Також, нові вакуумні печі обладнанні системами автоматичного контролю та регулювання параметрів спікання, що дозволяє значно спростити процес і зробити його більш безпечним.

Спікання під тиском

Потрібно забезпечити охолодження корпусу та частин гідравлічного пресу, які не повинні нагріватись, для уникнення опіків, цього можна добитись встановивши водяне охолодження. Також, потрібно налагодити вентиляцію приміщення, та встановити системи регуляції температури в приміщенні.

Перед початком спікання, необхідно перевірити оснастку на наявність тріщин та сколів, перевірити цілісність гідравлічних систем та перевірити цілісність ізоляції кабелів живлення нагріваючих елементів.

4.3 Розрахунок інженерного рішення

У даному розділі буде розраховані вимоги до вентиляції. Технологічні операції для яких необхідно розрахувати вимоги до вентиляції це підготовка порошкових сумішей та пресування. Найнебезпечнішим елементом сумішей є ванадій, тому подальші розрахунки будуть проводитись саме для цього елемента. Дані операції слід виконувати в витяжних шафах, тому для розрахунку можна використати, наступну формулу:

$$L = \frac{1000\beta V}{C_{ГДК}}, \quad (4.1)$$

де β – коефіцієнт нерівномірності розподілу шкідливих речовин в об'ємі приміщення;

V – інтенсивність виділення шкідливої речовини в одиницю часу, г/год;

$C_{ГДК}$ – гранично допустима концентрація шкідливих речовин у повітрі, мг/м³.

Оскільки розрахунок проводиться для токсичної речовини з відносно рівномірним поширенням від джерела, то коефіцієнт β приймаємо як 1,4. Інтенсивність виділення пилу ванадію в одиницю часу V дорівнює 0,05 г/год. Гранично допустима концентрація пилу ванадію у повітрі $C_{ГДК}$ дорівнює 0,002 мг/м³. В такому випадку, необхідний повітрообмін у приміщенні:

$$L = \frac{1000 \cdot 1,4 \cdot 0,05}{0,002 \cdot 10^{-3}} = 35 \cdot 10^6 \text{ м}^3/\text{год.}$$

Розрахунок об'єму повітря, яке необхідно видалити місцевою вентиляцією L_m , розраховується за наступною формулою:

$$L_m = 3600 \cdot F_0 \cdot V_0, \quad (4.2)$$

де: F_0 – площа відкритого перерізу витяжного отвору відсмоктувача, м²;

V_0 – швидкість всмоктування повітря у цьому прорізі, м/с.

Оскільки, використовується всмоктувальний отвір з перерізом круглої форми та без екрана, то швидкість всмоктування повітря через нього можна розрахувати за формулою:

$$V_0 = 16V_x \left(\frac{X}{d} \right)^2 \quad (4.3)$$

де: V_x – швидкість повітря, м/с;

X – відстань від центра всмоктувального отвору до робочої зони, м;

d – діаметр всмоктувального отвору, м.

Оскільки, всмоктувальний отвір в переріз має форму кола, то $F_0 = \pi d^2 / 4$. Швидкість повітря V_x рівна 0,15 м/с. Відстань від центра всмоктувального отвору до робочої зони X рівна 1 м. Діаметр всмоктувального отвору d рівний 0,25 м. Таким чином, об'єму повітря, яке необхідно видалити місцевою вентиляцією дорівнює:

$$L_x = 3600 \cdot 3,14 \cdot \frac{0,25^2}{4} \cdot 16 \cdot 0,15 \cdot \left(\frac{1}{0,25}\right)^2 = 6782 \text{ м}^3/\text{год.}$$

4.4 Вимоги безпеки в надзвичайних ситуаціях

До видів небезпеки, що можуть статися, належать: пожежа; вибух (потенційно небезпечними в даному плані є системи, що знаходяться під тиском, що відрізняється від атмосферного); розрив або зруйнування обладнання; викид шкідливих речовин; сполучення перелічених видів небезпеки.

З метою запобігання виникненню та ліквідації надзвичайних (аварійних) ситуацій на підприємстві розроблено план локалізації та ліквідації аварійних ситуацій і аварій у відповідності до положення щодо розробки планів локалізації та ліквідації аварійних ситуацій і аварій № 424/3717 від 30.06.1999 р.

На рисунку 4.1 наведено план евакуації з виробничого приміщення в випадку виникнення надзвичайної ситуації.

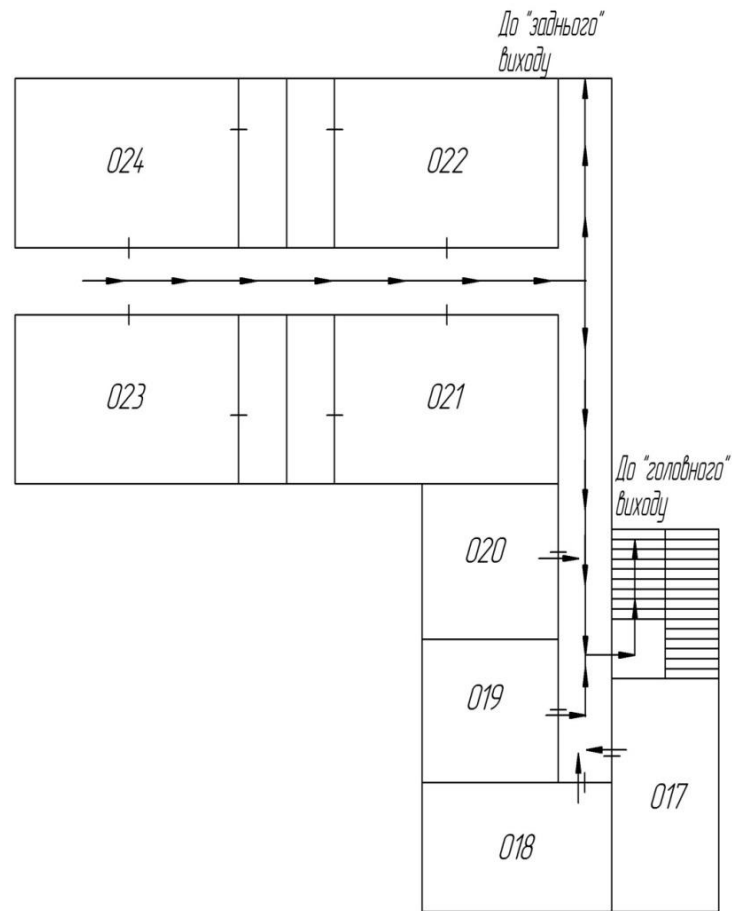


Рисунок 4.1 – План евакуації

4.4.1 Пожежна безпека

Відповідно до НАПБ Б.03.002 – 2007 [129], лабораторія 018 за вибухопожежною та пожежною небезпекою відноситься до категорії Г (Негорючі речовини і матеріали у гарячому, розпеченому або розплавленому стані, процес обробки яких супроводжується виділенням променистого тепла, іскор та полум'я; горючі гази (ГГ), рідини та тверді речовини, що спалюються або утилізуються як паливо).

Відповідно до НАПБ Б.03.002 – 2007 [129] будівля відноситься до I ступеня вогнестійкості (будинки з несучими та огорожувальними конструкціями з природних або штучних кам'яних матеріалів, бетону,

залізобетону із застосуванням листових і плитних негорючих матеріалів). Клас пожежі – А (Тверді горючі речовини (дерево, папір, текстиль тощо)).

Пожежна безпека забезпечується:

- запобігання спалаху ізоляції при КЗ за рахунок максимального струменевого захисту;
- запобігання утворення горючого середовища за рахунок надійної герметизації обладнання, обмеженням застосування і зберігання горючих та вибухонебезпечних речовин;
- застосування пожежної сигналізації з датчиком (ИДФ-І, ДПД і др.);
- застосування вогнегасників усіх видів (передусім H_2O).

При організації технологічного процесу дотримуються всі вимоги електростатичної іскробезпеки.

Періодично здійснюється очистка робочого місця, апаратури від горючих відходів, пилу, вилучення пожежонебезпечних відходів виробництва.

Приміщення обладнано засобами колективного та індивідуального захисту людей від небезпечних факторів пожежі та протидимним захистом.

На дільницях виробничого приміщення передбачено встановлення протипожежних щитів, укомплектованих вуглекислотними вогнегасниками, баграми, ломами, відрами, сокирами. Біля щитів передбачаємо наявність ящиків з піском, сухість якого регулярно перевіряється. Для гасіння можливих пожеж передбачаємо також використання азбестових покривал.

Для автоматичного виявлення пожеж у виробничому приміщенні передбачено наявність датчиків, які своєчасно сповіщають про виниклу пожежу і дають команду на вмикання автоматичної системи гасіння пожежі.

4.4.2 Вимоги безпеки в аварійних ситуаціях

У випадку пробою електричної напруги на корпус електродугового агрегату необхідно відключити рубильник і довести до відома про це майстра або начальника дільниці.

У випадку потрапляння кого-небудь під напругу, необхідно відключити електродуговий агрегат від мережі, покласти потерпілого на дерев'яний настил, підклавши під голову ватник, викликати лікаря за телефоном 103 і, якщо це необхідно, зробити постраждалому штучне дихання.

У випадку загоряння електродугового агрегату необхідно відключити рубильник і приступити до гасіння пожежі за допомогою вогнегасника.

Кожен робітник і службовець, що виявив пожежу або загоряння, зобов'язаний:

- негайно сповістити про це в заводську пожежну охорону за телефоном 101;
- приступити до гасіння вогню пожежі наявними в цеху (на ділянці) засобами пожежогасіння (вогнегасник, пісок, пожежний кран тощо);
- викликати до місця пожежі посадових осіб (начальника цеху, ділянки).

У випадку одержання травми необхідно довести до відома про це майстра, начальника ділянки та звернутися в медпункт.

4.5 Висновки

Відповідно до аналізу, технологічних операцій необхідних для виконання даної магістерської дисертації стосовно охорони праці та безпеки в надзвичайних ситуаціях, можна зробити висновки, що необхідно покращити умови праці для забезпечення безпеки робочого персоналу. Безпосередньо необхідно забезпечити персонал засобами індивідуального захисту, відповідно до небезпек на окремих технологічних операціях. Необхідно замінити застаріле обладнання, яке несе загрозу здоров'ю та життю персоналу, або модернізувати його автоматичними засобами контролю та захисту.

ВИСНОВКИ

1. Методами механічного легування і наступного спікання у вакуумі та спікання під тиском 5 ГПа отримано високоентропійні AlCoCrFeVNі та AlCoCrFeVTі сплави, визначено їх фазовий склад, структуру та комплекс механічних властивостей.

2. Встановлено, що під час механічного легування сумішей порошків Al-Co-Cr-Fe-V-Nі та Al-Co-Cr-Fe-V-Tі формуються високоентропійні сплави, які знаходяться в наноструктурному стані та складаються з твердих розчинів заміщення з ОЦК та ГЦК структурою та включень карбіду вольфраму (намел).

3. Показано, що процес сплавоутворення між різними складовими порошкової суміші починається з подрібненням кристалітів до нанорозмірів і протікає неоднорідно, що пов'язано з різними температурами плавлення компонентів, а отже із різними енергіями зв'язку між атомами та дифузійною активністю.

4. Встановлено, що спікання під високим тиском (5 ГПа) при порівняно низькій температурі (800 °С) сприяє збереженню наноструктурного стану та фазового складу AlCoCrFeVNі та AlCoCrFeVTі сплавів, отриманих під час МЛ, але тверді розчині в обох сплавах є метастабільними і в процесі спікання відбувається їх перетворення на більш стабільні, при цьому кількість ГЦК твердого розчину, порівняно з ОЦК складовою, збільшується. Навпаки, після спікання у вакуумі при температурі 1200 °С кількість фаз зростає і сплави складаються з ГЦК твердого розчину, інтерметалідів AlNi₃, Al_{0,98}Cr_{0,02} (в AlCoCrFeVNі сплаві) і Cr_{0,99}Fe_{1,01} – σ-фази (в AlCoCrFeVTі сплаві) та карбідів ванадію V₆C₅ (в AlCoCrFeVNі сплаві) та титану TiC (в AlCoCrFeVTі сплаві).

5. Показано, що завдяки високому тиску пересування в структурі AlCoCrFeVNі та AlCoCrFeVTі сплавів відсутні пори, тоді як спікання у вакуумі не приводить до ущільнення та утворення міцного металевого контакту між

порошковими частинками, на що вказує висока пористість, крім того відбувається значний ріст зерен.

6. Сплави отримані методом спікання у вакуумі, не дивлячись на те, що в їх структурі утворюються інтерметаліди та карбіди, мають відносно низьку твердість, а саме, для AlCoCrFeVNi сплаву мікротвердість $HV=4\pm 0,32$ ГПа та AlCoCrFeVTi – $HV=4,51\pm 0,45$ ГПа. Низька мікротвердість сплавів є наслідком значної пористості зразків. Крім того, фазовий склад і наноструктурний стан сплавів не зберігаються через високу температуру спікання, що також впливає на їх мікротвердість.

7. Встановлено, що AlCoCrFeVNi та AlCoCrFeVTi сплави, отримані спіканням під тиском, мають високі характеристики міцності, а саме, мікротвердість $HV=13,6\pm 1,04$ ГПа і $HV=14,7\pm 1,17$ ГПа, границя текучості $\sigma_{0,2}=3,45$ ГПа і $\sigma_{0,2}=4,1$ ГПа, відповідно. Такі високі показники міцності обумовлені твердорозчинним зміцненням з сильним спотворенням кристалічної решітки твердих розчинів через відмінності атомних радіусів елементів заміщення (композиційний фактор зміцнення на рівні кристалічної решітки), а також наноструктурним станом (структурний фактор).

8. Розроблені заходи, що забезпечують здорові умови праці, та засади забезпечення безпеки в надзвичайній ситуації.

CONCLUSIONS

1. High- entropy AlCoCrFeVNi and AlCoCrFeVTi alloys were obtained by mechanical alloying and subsequent sintering in vacuum and sintering under pressure of 5 GPa. Phase composition, structure and microhardness of the alloys were determined.

2. It was established that during mechanical alloying of Al-Co-Fe-Cr-V-Ni and Al-Co-Fe-Cr-V-Ti powder mixtures high entropy alloys are formed. Alloys consist of solid substitution solutions with BCC and FCC structure, and inclusions of tungsten carbide.

3. It was shown that the process of alloying between different components of the powder mixture begins with the grinding of crystallites to nanoscale and proceeds inhomogeneously, which is associated with different melting points of the components, and hence with different binding energies between the atoms and different diffusion activity.

4. It has been justified that sintering under pressure 5 GPa at 800 °C contributes to maintaining the nanostructured state and phase composition of AlCoCrFeVNi and AlCoCrFeVTi alloys obtained during MA, but the solid solutions formed during MA in both alloys are metastable and under sintering, they transform into more stable ones. At the same time the amount of FCC solid solution, as compared to the BCC one, increases. On the contrary, after sintering in vacuum atmosphere at 1200 °C, the number of phases increases and the alloys consist of FCC solid solutions, intermetallic phases, such as AlNi₃, Al_{0.98}Cr_{0.02} (in AlCoCrFeVNi alloy) and Cr_{0.99}Fe_{1.01}-σ-phases (in AlCoCrFeVTi alloy) and carbides V₆C₅ (in AlCoCrFeVNi alloy) and TiC (in AlCoCrFeVTi alloy).

5. It has been shown that due to the high pressure of pressing under sintering there are no pores in the structure of AlCoCrFeVNi and AlCoCrFeVTi alloys, while sintering in vacuum does not result in the sealing and formation of a strong metal contact between powder particles, as indicated by high porosity, and in addition there is a significant increase in the grain size.

6. Alloys obtained by vacuum sintering, despite the fact that intermetallics and carbides are formed in their structure, have a relatively low hardness, i.e., for AlCoCrFeVNi alloy the microhardness $HV = 4 \pm 0,32$ GPa and for AlCoCrFeVTi - $HV = 4.51 \pm 0.45$ GPa. The low microhardness of the alloys is a result of the high porosity of the samples. In addition, the phase composition and the nanostructural state of the alloys are not saved because of the high sintering temperature, which also affects their microhardness.

7. It was found that AlCoCrFeVNi and AlCoCrFeVTi alloys obtained by pressure sintering have high strength characteristics, namely, microhardness $HV = 13.6 \pm 1$ GPa and $HV = 14.7 \pm 1.17$ GPa, yield strength $\sigma_{0.2} = 3.45$ GPa and $\sigma_{0.2} = 4.1$ GPa, respectively. Such high strengths are provided by solid-state hardening with strong distortion of the solid solutions crystal lattice due to differences in the atomic radii of the substitution elements (composite hardening factor at the level of the crystal lattice), as well as nanostructural state (structural factor).

8. The measures to ensure healthy working conditions and principles of safety in an emergency were developed.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Digging deeper: Insights into metallurgical transitions in European prehistory through copper isotopes. / Powell W., Mathur R., Bankoff H.A., [and et. al.]. // *Journal of Archaeological Science*. – 2017. – Vol. 88. – P. 37–46.
2. Franz K. A. Recherches sur les Propriétés des Alliages Métallique / Franz Karl Achard – Berlin: Deutsches museum, 1788. – 313 p.
3. Norhuda H.B.N. Phase transformation in High Entropy Bulk Metallic Glass (HE-BMG) and Lamellar Structured-High Entropy Alloy (HEA) D.Sc.Dissertation. Norhuda Hidayah Binti Nordin. – Sheffield, 2018. – 165 p.
4. Високоентропійні AlCoCrFeVNі та AlCoCrFeVTі сплави, отриманні механічним легуванням і наступним спіканням / В.В. Чернявський, О.І. Юркова, В.В. Кушнір, О.В. Степанов // *Матеріалознавство та обробка матеріалів*. – 2018. – № 4. – С. 35–42.
5. Microstructures and properties of high-entropy alloys / Zhang Y., Zuo T.T., Tang Z. [and et al.] // *Progress in Materials Science*. – 2014. – Vol. 61. – P 1-91.
6. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements; novel alloy design concepts and outcomes / J.W. Yeh, S.K. Chen, S.J. Lin, [and et. al.] // *J. Adv. Eng. Mater.* – 2004. – Vol. 6, No 5.– P. 299-303.
7. Miracle D.B. A critical review of high entropy alloys and related concepts / Miracle D.B., Senkov O.N. // Elsevier Ltd. – 2017. – Vol. 122. – P. 448-511
8. Microstructure, mechanical and corrosion behaviors of AlCoCuFeNi-(Cr,Ti) high entropy alloys. / Xiao D.H., Zhou P.F., Wu W.Q. [and et. al.] // *Materials & Design*. – 2017. – Vol. 116. – P. 438–447.
9. Entropies in Alloy Design for High-Entropy and Bulk Glassy Alloys. / Takeuchi A., Amiya K., Wada T. [and et. al.] // *Entropy*. – 2013. – Vol. 15, № 12. – P. 3810–3821.

10. High-Entropy Alloys 2st Edition / B.S. Murty, Jien-Wei Yeh, S. Ranganathan, P.P. Bhattacharjee. – Amsterdam : Elsevier, 2019. – 388 p.
11. Calvo-Dahlborg M. Hume-Rothery for HEA classification and selforganizing map for phases and properties prediction. / Calvo-Dahlborg M., Brown S.G.R. // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Vol. 724. – P. 353–364.
12. Fultz, B. Vibrational thermodynamics of materials. / Fultz, B. // Progress in Materials Science. – 2010. – Vol. 55, № 4. – P. 247–352.
13. Murty B.S. High-Entropy Alloys 1st Edition / B.S. Murty, Jien-Wei Yeh, S. Ranganathan. – London : Butterworth-Heinemann, 2014. – 218 p.
14. Yeh J.-W. Alloy Design Strategies and Future Trends in High-Entropy Alloys. / Yeh, J.-W. // JOM. – 2013. – Vol 65, №. 12. – P. 1759–1771.
15. Solid-Solution Phase Formation Rules for Multi-component Alloys / Y. Zhang, Y.J. Zhou, J.P. Lin [and et. al.] // Advanced Engineering Materials. – 2008. – Vol. 10, № 6. – P. 534-538.
16. Zhang Y. Alloy Design and Properties Optimization of High-Entropy Alloys. / Zhang Y., Yang X., Liaw P. K. // JOM. – 2012. – Vol. 64, № 7. – P. 830–838.
17. Yang X. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys. / Yang X., Zhang Y. // Materials Chemistry and Physics. – 2012. – Vol. 123, № 2-3. – P. 233–238.
18. Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys. / Guo S., Ng C., Lu J., Liu C.T. // Journal of Applied Physics. – 2011. – Vol. 109, № 10. – 5 p.
19. Microstructure, mechanical and corrosion behaviors of AlCoCuFeNi-(Cr,Ti) high entropy alloys. / Xiao D.H., Zhou P.F., Wu W.Q. [and et. al.] // Materials & Design. – 2017. – Vol. 116. – P. 438–447.
20. Entropies in Alloy Design for High-Entropy and Bulk Glassy Alloys. / Takeuchi A., Amiya K., Wada T. [and et. al.] // Entropy. – 2013. – Vol. 15, № 12. – P. 3810–3821.

21. Yeh J.-W. Alloy Design Strategies and Future Trends in High-Entropy Alloys. / Yeh, J.-W. // JOM. – 2013. – Vol 65, № 12. – P. 1759–1771.
22. Yeh J.W. Physical metallurgy of high-entropy alloys / J.W. Yeh. // JOM. – 2015. – Vol. 67, № 10– P. 2254–2261.
23. Refractory high-entropy alloys / O.N. Senkov, G.B. Wilks, D.B. Miracle [and et. al.] // Intermetallics. – 2010. – Vol. 18, № 9. – P. 1758–1765.
24. Electrical, magnetic and Hall properties of $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ high-entropy alloys / Y.F. Kao, S.K. Chen, T.J. Chen [and et. al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – Vol. 509, № 5. – P. 1607–1614.
25. Yeh J.W. Physical metallurgy of high-entropy alloys / J.W. Yeh. // JOM. – 2015. – Vol. 67, № 10– P. 2254–2261.
26. Anomalous Decrease in X-ray Diffraction Intensities of CuNiAlCoCrFeSi Alloy Systems with Multi-principal Elements / J.W. Yeh, S.Y. Chang, Y.D. Hong, [and et. al.] // Materials Chemistry and Physics. – 2007. – Vol. 103, № 1. – P. 41–46.
27. Tsai K.Y. Sluggish diffusion in CoCrFeMnNi high entropy alloys / K.Y. Tsai, M.H. Tsai, J.W. Yeh. // Acta Materials. – 2013. – Vol. 61, № 13. – P. 4887–4897.
28. Influence of increasing Al concentration on phase, microstructure and mechanical behaviors of $\text{Ni}_{1.5}\text{CoFeCu}_{1-x}\text{Al}_x\text{V}_{0.5}$ high entropy alloys. / Wang, P., Cheng, X., Cai, H. [and et. al.] // Materials Science and Engineering: A. – 2017. – Vol. 708. – P. 523–536.
29. Effect of Co content on the phase transition and magnetic properties of $\text{Co}_x\text{CrCuFeMnNi}$ high-entropy alloy powders. / Zhao R.-F., Ren B., Zhang G.-P., [and et. al.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2018. – Vol. 468. – P. 14–24.
30. Non-monotonic variation of structural and tensile properties with Cr content in $\text{AlCoCr}_x\text{FeNi}_2$ high entropy alloys. / Xi Jin, Yuxin Liang, Juan Bi, Bangsheng Li. // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – Vol. 798. – P. 243–248.

31. Effect of Cr content on microstructure and properties of Mo_{0.5}VNbTiCr_x high-entropy alloys. / Xiang C., Fu H. M., Zhang Z. M. [and et. al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – Vol. 818. – 12 p.

32. Che-Fu Lee. Effect of Fe content on microstructure and mechanical properties of Al_{0.5}CoCrFexNiTi_{0.5} high-entropy alloys / Lee Che-Fu, Shun Tao-Tsung. // Materials Characterization. – 2016. – Vol. 114. – P. 179–184.

33. Effect of iron content on microstructure and properties of FexNi₂Co₂CrTiNb high-entropy alloy coating. / Ying Zhang, Tengfei Han, Meng Xiao, Yifu Shen. // Optik. – 2020. – Vol. 204. – 21 p.

34. Effect of Mn and V on structure and mechanical properties of high-entropy alloys based on CoCrFeNi system / G.A.Salishcheva, M.A.Tikhonovskyb, D.G.Shaysultanova, [and et. al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – Vol. 591. – P. 11–21.

35. Effect of V content on microstructure and mechanical properties of the CoCrFeMnNiV_x high entropy alloys / N.D. Stepanova, D.G. Shaysultanova, G.A. Salishcheva. [and et. al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – Vol. 628. – P.170–185.

36. On microstructure and mechanical performance of AlCoCrFeMo_{0.5}Ni_x high-entropy alloys / Chien-Chang Juan, Chin-You Hsu, Che-Wei Tsai, [and et. al.] // Intermetallics. – 2012. – Vol. 32. – P. 401–407.

37. Мисливченко О. М. Структура та властивості високоентропійних сплавів системи Cr-Al-Fe-Co-Ni-Cu-Mn-V : дис. ... канд. тех. наук: 05.16.01 / Мисливченко Олександр Миколайович. – Київ, 2015. – 157 с.

38. Phase evolution and cavitation erosion-corrosion behavior of FeCoCrAlNiTi_x high entropy alloy coatings on 304 stainless steel by laser surface alloying / C.L. Wua, S.Z. hang, C.H. Zhang and, [and et. al]. // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – Vol. 698. – P. 761–770.

39. Gu Z. Microstructure and properties of laser cladding and CoCr_{2.5}FeNi₂Ti_x high-entropy alloy composite coatings. / Gu Z., Xi S., Sun C. // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – Vol. 819. – 21 p.

40. Microstructure and elevated temperature properties of a refractory TaNbHfZrTi alloy / Senkov O.N., Scott J.M., Senkova S.V., [and et. al.] // *J Mater Sci.* – 2012. – Vol. 47. – P. 4062–4074.
41. Decomposition in multi-component AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy / Singh S., Wanderka N., Murty B.S., [and et. al.] // *Acta Materialia.* – 2011. – Vol. 59. – P. 182–190.
42. Fatigue behavior of Al_{0.5}CoCrCuFeNi high entropy alloys. / Hemphill M. A., Yuan T., Wang G. Y., [and et. al.] // *Acta Materialia.* – 2016. – Vol. 60, № 16. – P. 5723–5734.
43. Effect of elemental interaction on microstructure of CuCrFeNiMn high entropy alloy system / Ren B., Liu Z.X., Li D.M., [and et. al.] // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2010. – Vol. 493. – P. 148–153.
44. Amorphous–nanocrystalline alloys: fabrication, properties, and applications. / Li F.C., Liu T., Zhang J.Y., [and et. al.] // *Materials Today Advances.* – 2019. – Vol. 4. – 20 p.
45. Structural heterogeneities and mechanical behavior of amorphous alloys. / Qiao J.C., Wang Q., Pelletier J.M., [and et. al.] // *Progress in Materials Science.* – 2019. – Vol. 104. – P. 250–329.
46. Crystallization of supercooled liquid and amorphous silicene. / Long N.T., Huy H.A., Tuan T.Q., [and et. al.] // *Journal of Non-Crystalline Solids/* – 2018. – Vol. 487. – P. 87–95.
47. Kassner M.E. Creep in amorphous metals. / Kassner M.E., Smith K., Eliasson V. // *Journal of Materials Research and Technology/* – 2015. – Vol. 4, № 1. – P 100–107.
48. Mechanical alloying synthesis and spark plasma sintering consolidation of CoCrFeNiAl high-entropy alloy. / Wei Ji, Zhengyi Fu, Weimin Wang, [and et. al.] // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2014. – Vol. 598. – P. 61–66.
49. Suryanarayana C.. *Mechanical Alloying and Milling* / C. Suryanarayana. – New York: Marcel Dekke, 2019. – 488 p.

50. . El-Eskandarany M.S. Mechanical alloying : nanotechnology, materials science and powder metallurgy / M. Sherif El-Eskandarany – Amsterdam : Elsevier, 2015. – 348 p.

51. Ивченко М.В. Структура, фазовые превращения и свойства высокоэнтропийных эквиатомных металлических сплавов на основе AlCrFeCoNiCu : дис. ... канд. тех. наук: 01.04.07 / Ивченко Михаил Владимирович. – Екатеринбург, 2015. – 167 с.

52. High-strength Al_{0.2}Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti high-entropy alloy produced by powder metallurgy and casting: A comparison of microstructures, mechanical and tribological properties. / Moravcikova-Gouvea, L., Moravcik, I., Omasta, M., [and et. al.] // Materials Characterization. – 2019. – Vol. 159. – 32 p.

53. Daniel L. High Power Impulse Magnetron Sputtering. / Daniel Lundin, Tiberiu Minea, Jon Tomas. – United States : Elsevier, 2020. – 398 p.

54. Akio N. Microstructural, mechanical, and corrosion properties of plasma-nitrided CoCrFeMnNi high-entropy alloys. / Akio Nishimoto, Takahiro Fukube, Toru Maruyama. // Surface and Coatings Technology. – 219. – Vol. 376. – P. 52–58.

55. Microstructures and mechanical performance of plasma-nitrided Al_{0.3}CrFe_{1.5}MnNi_{0.5} high-entropy alloys / Tang W.Y., M.H. Chuang, S.J. Lin, J.W. Yeh. // Metallurgical and Materials Transactions A/ – 2012. – Vol. 43, № 7. – P. 2390–2400.

56. Investigation of structure and mechanical properties of TiZrHfNiCuCo high entropy alloy thin films synthesized by magnetron sputtering. / Young Seok Kim, Hae Jin Park, Sang Chul Mun, [and et. al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – Vol. 797. – P. 834–841.

57. Tsai M.H. Diffusion barrier properties of AlMoNbSiTaTiVZr high-entropy alloy layer between copper and silicon / M.H. Tsai, J.W. Yeh, J.Y. Gan. // Thin Solid Films. – 2008. – Vol. 516, № 16. – P. 5527–5530.

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

59. Шайсултанов Д.Г. Структура и механические свойства высокоэнтропийных сплавов системы CoCrFeNiX (X=Mn, V, Mn и V, Al и Cu): дис. ... канд. тех. наук: 01.04.07 / Шайсултанов Дмитрий Георгиевич. – Белгород, 2015. – 142 с.

60. Microstructure and corrosion resistance of AlCrFeCuCo high entropy alloy / X.W. Qiu, Y.P. Zhang, L. He, C.G. Liu. // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – Vol. 549. – P. 195–199.

61. Qiu X.W. Microstructure and properties of Al₂CrFeCoCuTiNi_x highentropy alloys prepared by laser cladding / X.W. Qiu, C.G. Liu. // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – Vol. 553. – P. 216–220.

62. Microstructure and corrosion resistance of AlCrFeCuCo high entropy alloy / X.W. Qiu, L. He, C.G. Liu, Y.P. Zhang. // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – Vol. 549. – P. 195–199.

63. The Microstructure and Strengthening Mechanism of Thermal Spray Coating Ni_xCo_{0.6}Fe_{0.2}Cr_ySi_zAlTi_{0.2} High-entropy Alloys. / L.M. Wang, C.C. Chen, J.W. Yeh, S.T. Ke. // Materials Chemistry and Physics. – 2011. – Vol. 126, № 3. – P. 880–885.

64. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principle Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes / J.W. Yeh, S.K. Chen, S.J. Lin, [and et. al.] // Advanced Engineering Materials. – 2004 – Vol. 6, № 5. – P. 299-303.

65. Microstructure, thermophysical and electrical properties in Al_xCoCrFeNi (0 ≤ x ≤ 2) high-entropy alloys Author links open overlay panel / Hsuan-Ping Choua, Yee-Shyi Changa, Swe-Kai Chenb, Jien-Wei Yeha. // Materials Science and Engineering: B. – 2009. – Vol. 163, № 3. – P. 184–189.

66. Thermal expansion and enhanced heat transfer in high-entropy alloys / C.-L. Lu, S.-Y. Lu, J.-W. Yeh, W.-K. Hsu. // Journal of Applied Crystallography. – 2013. – Vol. 43. – P. 736–739.

67. Ming-Hung Tsai Physical Properties of High Entropy Alloys / Ming-Hung Tsai. // *Entropy*. – 2013. – Vol. 15, № 12. – P. 5338–5345.
68. Temperature dependencies of the elastic moduli and thermal expansion coefficient of an equiatomic, single-phase CoCrFeMnNi high-entropy alloy. / G. Laplanche P. Gadaudb O. Horsta, [and et. al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – Vol. 623. – P. 328–353.
69. Effects of Al and Si addition on the structure and properties of CoFeNi equal atomic ratio alloy. / T.T. Zuo^a, R.B. Lib, X.J. Renc, Y.Z hanga. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2014. – Vol. 371. – P. 60–68.
70. High-entropy Alloys with High Saturation Magnetization, Electrical Resistivity and Malleability. / Yong Zhang, TingTing Zuo, YongQiang Cheng, Peter K. Liaw. // *Scientific Reports*. – 2013. – Vol. 3. № 1. – 7 p.
71. Effect of decomposition of the Cr–Fe–Co rich phase of AlCoCrCuFeNi high entropy alloy on magnetic properties. / S. Singh N. Wanderka K. Kiefer, [and et. al.] // *Ultramicroscopy*. – 2011. – Vol. 111, № 6. – P. 619–622.
72. Kuibao Z. Effects of annealing treatment on properties of CoCrFeNiTiAl_x multi-component alloys. / Kuibao Zhanga, Zhengyi Fub. // *Intermetallics*. – 2012. – Vol. 28. – P. 34-39.
73. Electrical, magnetic, and Hall properties of Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys. / Yih-Farn Koa^a, Swe-Ka iChen^bc, Ting-Jie Chen, [and et. al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – Vol. 5, № 3. – P. 1607–1614.
74. Chen S.K. Near-constant Resistivity in 4.2-360 K in a B2 Al_{2.08}CoCrFeNi. / S.K. Chen, Y.F. Kao. // *AIP Advances*. – 2012. – Vol. 2, № 1. – 6 p.
75. Miracle D.B. A critical review of high entropy alloys and related concepts / Miracle D.B., Senkov O.N. // Elsevier Ltd. – 2017. – Vol. 122. – P. 448-511.
76. Low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr–Nb–Ti–V–Zr system: Microstructure and phase analysis. / Senkov O.N., Senkova S.V.,

Woodward C., Miracle D.B. // *Acta Materialia*. – 2013. – Vol. 61, № 5. – P. 1545–1557.

77. A Novel Low-Density, High-Hardness, High-entropy Alloy with Close-packed Single-phase Nanocrystalline Structures. / Youssef K.M., Zaddach A.J., Niu C., [and et. al.] // *Materials Research Letters*. – 2014. – Vol. 3, № 2. – P. 95–99.

78. Characterization of Multi-principal-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C / V Braic, M Balaceanu, M Braic, [and et. al.] // *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. – 2012. – Vol. 10. – P. 197–205.

79. Intrinsic surface hardening and precipitation kinetics of Al_{0.3}CrFe_{1.5}MnNi_{0.5} multi-component alloy. / Ming-Hao Chuang, Ming-Hung Tsai, Che-Wei Tsai, [and et. al.]. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – Vol. 551. – P. 12–18.

80. Intrinsic surface hardening and precipitation kinetics of Al_{0.3}CrFe_{1.5}MnNi_{0.5} multi-component alloy / M.H. Chuang, M.H. Tsai, C.W. Tsai, [and et. al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – Vol. 551. – P. 12–18.

81. Формування поверхневого шару на основі σ -фази в високоентропійному сплаві FeCoCrNiVAl / М.В. Карпець, О.С. Макаренко, О.М. Мисливченко, [та ін.]. – Збірник тез доповідей Міжнародної науково-технічної конференції молодих учених та студентів „Актуальні задачі сучасних технологій“, 19-20 листопада 2014 року — Т. : ТНТУ, 2014 — С. 52-53.

82. Fatigue Behavior of Al_{0.5}CoCrCuFeNi High-Entropy Alloys. / M.A. Hemphill, T. Yuan, G.Y. Wang, [and et. al.] // *Acta Materialia*. – 2012. – Vol. 60, № 16. – P. 5723–5734.

83. Microstructural Characteristics and Mechanical Behaviors of AlCoCrFeNi High-entropy Alloys at Ambient and Cryogenic Temperatures. / J.W. Qiao, S.G. Ma, E.W. Huang, [and et. al.] // *Materials Science Forum*. – 2011. – Vol. 688. – P. 419–425.

84. Mechanical properties of the high-entropy alloy Ag_{0.5}CoCrCuFeNi at temperatures of 4.2–300 K. / Laktionova M.A., Tabchnikova E.D., Tang Z., Liaw P.K. // *Low Temperature Physics*. – 2013. – Vol. 39, № 7. – P. 630– 632.

85. Murty B.S. High-Entropy Alloys / B.S. Murty, J.W. Yeh, S. Ranganathan. – Oxford : Butterworth-Heinemann, 2014. – 218 p.
86. Sheng GUO Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase / Sheng GUO, C.T. Liu. // Progress in Natural Science: Materials International. – 2011. – Vol. 21, № 6. – P.433-446.
87. Akira T. 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 / T. Akira, I. Akihisa. // MATERIALS TRANSACTIONS. – 2005. – Vol. 46, № 12. – P. 2817–2829.
88. Чернявський В.В. Закономірності формування структури та механічних властивостей високоентропійних сплавів системи Al-Cu-Ni-Fe-Cr-Ti-V в процесі механічного легування та спікання : дис. ... кандидата техн. наук : 05.16.06 / Чернявський Вадим Вікторович. – К., 2016. – 188 с.
89. Смирнов В.О. Підготовчі процеси збагачення корисних копалин / В.О. Смирнов, В.С. Білецький. – [навчальний посібник] – Донецьк: Східний видавничий дім, Донецьке відділення НТШ, 2012. – 284 с.
90. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я. С. Уманский, Ю. С. Скаков, А. Н. Иванов и др. – М. : Металлургия, 1982. – 632 с.
91. Остапенко И. Т. Уплотнение порошка карбида бора при горячем прессовании / И. Т. Остапенко, В. В. Слезов, Р. В. Тарасов. – Харьков : Порошковая металлургия. – 1979. – 129 с.
92. Александров И. В. Исследование нанокристаллических материалов методами рентгеноструктурного анализа / И. В. Александров, Р. З. Валиев. – М. : Физика металлов и металловедение. – 1994.
93. Теоретичні основи і методи визначення механічних властивостей матеріалів та покриттів при індентуванні на мікро- та макрорівнях / О. В. Бякова, О. І. Юркова, Ю. В. Мільман, О. В Білоцький – К.: Гаран-Сервіс, 2010. – 144с.

94. Milman Yu. V. Plasticity characteristics obtained through hardness measurement / Milman Yu. V., Galanov B.A., Chugunova S.I. // *Acta Metall. Mater.* – 1993. – Vol. 41, № 9. – P. 2523 – 2532.

95. Oliver W. C. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments / W.C. Oliver, G. M. Pharr. // *J. Mater. Res.* – 1992. – Vol. 7, No.6. – P. 1564–1583.

96. Игнатович С.Р. Универсальный микро/нано-индентометр «Микронгамма» / Игнатович С.Р., Закиев И.М. // *Заводская лаборатория.* – 2011. – Т. 77, № 1. – С. 61-67.

97. Спосіб визначення коефіцієнта Пуассона / О.В. Бякова, Ю.В. Мільман, А.О. Власов і ін. – Патент України на винахід № 93248 від 25.01.2011. Бюл. № 2.

98. Investigation of mechanical properties of high-hardness materials by indentation / B.A.Galanov, Yu.V. Milman and et. al. // *Superhard materials.* – 1999. – № 3. – P. 23-25.

99. Теоретичні основи і методи визначення механічних властивостей матеріалів та покриттів при індентуванні на макро- та макрорівнях: навчальний посібник / О. В. Бякова, О. І. Юркова, Ю. В. Мільман, Білоцький, О. В - К. : Гарант-Сервіс, 2011. - 144 с.

100. Золоторевский В.С. Механические свойства металлов. / Золоторевский В.С. – М.: Металлургия, 1983. – 350 с.

101. Бякова А.В. Сопротивление разрушению и оценка хрупкой прочности покрытий с начальным полем остаточных напряжений / Бякова А.В., Горбач В.Г. // *Проблемы прочности.* – 1994. – №1. – С. 51-61.

102. Арзамасова Б.Н. Материаловедение / Б.Н. Арзамасова – М.: Машиностроение, 1986. –384 с.

103. Бякова А.В. Методика испытаний для определения характеристик вязкости разрушения / Бякова А.В., Горбач В.Г., Власов А.А. // *Автоматическая сварка.* – 1992. – №4, с. 43-45.

104. Колесников Ю.В. Механика контактного разрушения. / Колесников Ю.В., Морозов Е.М. – Москва: Наука. – 1989. – 224 с

105. Ma H. Effects of Hf on the microstructure and mechanical properties of CoCrFeNi high entropy alloy / Ma H., Shek C.H. // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – Vol. 827. – 26 p.

106. Effect of Mn and V on structure and mechanical properties of high-entropy alloys based on CoCrFeNi system / G.A. Salishchev, M.A. Tikhonovsky, D.G. Shaysultanov, [and et. al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – Vol. 951. – P. 11–21.

107. Structure and mechanical properties of an in-situ refractory Al₂₀Cr₁₀Nb₁₅Ti₂₀V₂₅Zr₁₀ high entropy alloy composite / Yurchenko N., Panina E., Tikhonovsky M., [and et. al.] // Materials Letters. – 2020. – Vol. 264. – 10 p.

108. Microstructure, mechanical and corrosion behaviors of AlCoCuFeNi-(Cr,Ti) high entropy alloys. / Xiao D. H., Zhou P. F., W, W. Q., [and et. al.] // Materials & Design. – 2017. – Vol. 116. – P 438–447.

109. Tailoring Microstructures and Mechanical Properties of AlCoCrFeNiTi_{0.3} High-Entropy Alloys by Heat Treatment. / Qiao J. W., Wang Y. F., Wang R.Q., [and et. al.] // Materials Science Forum. – 2013. – Vol. 746. – P. 768–774.

110. Laser Assisted High Entropy Alloy Coating on Low Carbon Steel / Carlos Alberto Souto, Gustavo Faria Melo da Silva, Laura Angelica Ardila, [and et. al.] // Key Engineering Materials. – 2019. – Vol. 812. – P. 159–164.

111. Effect of vanadium addition on the microstructure and properties of AlCoCrFeNi high entropy alloy / Yong Dong, Kaiyao Zhou, Yiping Lu, [and et. al.] // Materials & Design. – 2014. – Vol. 57. – P. 67–72.

112. Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of spark plasma sintered AlCoCrFeNiTi_{0.5} high entropy alloy. / Moravcik I., Cizek J., Gavendova P., [and et. al.] // Materials Letters. – 2016. Vol. 174. – P. 53–56.

113. Alloying behavior, microstructure and mechanical properties in a FeNiCrCo_{0.3}Al_{0.7} high entropy alloy / Chen W., Fu Z., Fang S., [and et. al.] // *Materials and Design*. – 2013. – Vol. 51. – P. 854–860.

114. Effect of remelting and annealing on the wear resistance of AlCoCrFeNiTi_{0.5} high entropy alloys. / Kong D., Guo J., Liu R., [and et. al.] // *Intermetallics*. – 2019. – Vol. 114. – 6 p.

115. Evolution of phases, hardness and magnetic properties of AlCoCrFeNi high entropy alloy processed by mechanical alloying. / Shivam V., Shadangi Y., Basu J., Mukhopadhyay, N. K. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – 32 p.

116. Effect of heat treatment on the phase evolution and mechanical properties of atomized AlCoCrFeNi high-entropy alloy powders. / Liang J.-T., Cheng K.-C., Chen S.-H. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – Vol. 803. – P. 484–490.

117. Solid solution alloys of AlCoCrFeNiTi_x with excellent room-temperature mechanical properties. – Zhou Y. J., Zhang Y., Wang Y. L., Chen G. L. // *Applied Physics Letters*. – 2007. – Vol. 90, № 18. – 4 p.

118. Effect of Cu addition on the microstructure and mechanical properties of AlCoCrFeNiTi_{0.5} solid-solution alloy. / Zhou Y. J., Zhang Y., Wang F. J., [and et. al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2008. – Vol. 466, № 1-2. – P. 201–204.

119. Microstructures and mechanical properties of Al_xCrFeNiTi_{0.25} alloys. / Liu S., Gao M. C., Liaw P. K., Zhang Y. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – Vol. 619. P. 610–615.

120. Microstructure and mechanical properties of a high entropy alloy with a eutectic composition (AlCoCrFeNi_{2.1}) synthesized by mechanical alloying and spark plasma sintering / John R., Karati A., Jospeh J., [and et. al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020 – 27 p.

121. Microstructure and mechanical properties of FeCoCrNiMnTi_{0.1}Co_{0.1} high-entropy alloy produced by mechanical alloying and vacuum hot pressing sintering / Liu X., Cheng H., Li Z., [and et. al.] // *Vacuum*. – 2019. – Vol. 169. – P. 297-304.

122. Effect of annealing on microstructure and mechanical properties of an ultrafine-structured Al-containing FeCoCrNiMn high-entropy alloy produced by severe cold rolling / Li Z., Fu L., Peng J., [and et. al.] // Materials Science and Engineering: A. – 2020. – Vol. 798. – 33 p.

123. ДСТУ EN 420-2017 Загальні вимоги до рукавиць.

124. ДСТУ EN 133:2005. Засоби індивідуального захисту органів дихання. Класифікація.

125. ДСТУ EN 169-2001 Засоби індивідуального захисту очей. Фільтри під час виконання зварювання та споріднених процесів. Вимоги до пропускання та рекомендації щодо використання.

126. ДНАОП 0.00-1.21-98 Правила безпечної експлуатації електроустановок споживачів.

127. ДСН 3.3.6.039-99 Державні санітарні норми виробничої загальної та локальної вібрації.

128. ДСТУ EN 352-1:2018 Засоби індивідуального захисту органів слуху.

129. НАПБ Б.03.002 – 2007 Визначення категорії приміщень, будинків та зовнішніх установок за вибухопожежною та пожежною небезпекою.