

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Міністерство освіти і науки України

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

НАУМЕНКО МАКСИМ ПАВЛОВИЧ

УДК: 669.01:620.178.1:539.26

ДИСЕРТАЦІЯ

СТРУКТУРНИЙ СТАН ТА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
ВИСКОЕНТРОПІЙНИХ СПЛАВІВ І БОРИДІВ НА ОСНОВІ 3d-ПЕРЕХІДНИХ
МЕТАЛІВ З ДОДАВАННЯМ Al, Mo, W

132 Матеріалознавство
13 Механічна інженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії.

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

_____ М.П. Науменко

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

Київ – 2025

АНОТАЦІЯ

Науменко М.П. Структурний стан та механічні властивості високоентропійних сплавів і боридів на основі 3d-перехідних металів з додаванням Al, Mo, W – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 132 – Матеріалознавство. – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ – 2025.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню структурного та фазового стану, механічних властивостей сплавів FeCoNiAlVMo, FeCoNiCrMoW, FeCoNiCrMnW, FeCoNiAlCrMn_x (x=0,5;1), FeCoNiAlVMoB, FeCoNiCrMoWB, FeCoNiCrMnWB у вихідному стані та після окиснення, а також середньоентропійних диборидів на основі порошків HfB₂, TiB₂, ZrB₂, NbB₂, TaB₂.

Дисертаційна робота складається з чотирьох розділів, у яких викладено та обґрунтовано основні результати проведеного дослідження.

У вступі дисертації представлено загальну характеристику дослідження: обґрунтовано його актуальність та визначено зв'язок із науковими напрямками. Сформульовано мету й основні завдання, окреслено об'єкт і предмет дослідження. Описано наукову новизну отриманих результатів, їхню практичну значущість, а також особистий внесок автора. Подано відомості про апробацію результатів, опубліковані наукові праці, а також структуру та загальний обсяг дисертації.

У першому розділі проведено аналіз літературних джерел, присвячених основним характеристикам і властивостям багатокомпонентних систем із складом наближеним до еквімолярного, відомих як високоентропійні сплави (ВЕС). Описано основні методи їхнього синтезу та емпіричні параметри, що використовуються для прогнозування й утворення таких сплавів.

ВЕСи являють собою системи, що містять 5 і більше компонентів із вмістом кожного близьким до еквімолярного. Проте, перші дослідження таких систем виявили їх відносно просту кристалічну структуру – переважно ОЦК або ГЦК. Це відрізняє їх від традиційних сплавів, де основу становить один чи два компоненти,

а інші додаються як легуючі елементи у невеликих кількостях. Така унікальна композиція ВЕСів забезпечує специфічні властивості цих матеріалів. Формування особливого складу можливе лише за певних умов і комбінацій компонентів.

Розглянуто структурні особливості ВЕС і проведено їх порівняння з кристалічними та аморфними металічними сплавами. Дослідження показують, що досягнення "ідеального" твердого розчину є майже неможливим, оскільки отримані структури часто демонструють неоднорідності, іноді навіть на макрорівні. Водночас у ближньому впорядкуванні формуються специфічні конфігурації, які не відповідають ідеальному твердому розчину, хоча це питання залишається недостатньо вивченим. У розділі також розглянуто основні критерії, що визначають формування структури ВЕСів – твердофазного розчину. На основі одержаних даних сформульовано мету та завдання даного дослідження.

У другому розділі наведено інформацію про вихідні матеріали, методику отримання сплавів та методи дослідження, застосовані у дисертаційній роботі.

Усі сплави, розглянуті в дослідженні, були виготовлені методом аргонно-дугової плавки в печі МІФІ-9-3 у середовищі аргону. Вихідними матеріалами слугували метали високої чистоти ($\approx 99,9\%$). Процес охолодження розплаву після плавлення відбувався зі швидкістю приблизно 80–300 К/с. Контроль хімічного складу здійснювали шляхом аналізу втрати маси під час плавки та рентгенофлуоресцентного аналізу за допомогою приладу «EXPERT 3L».

Рентгеноструктурні дослідження проводили з використанням рентгенівських дифрактометрів ДРОН УМ-1 та Ultima IV у монохроматичному Cu-K α випромінюванні ($\lambda = 0,15418$ нм) із фокусуванням за методом Бреґґа-Брентано. В якості монохроматора застосовували графітовий монокристал, встановлений на дифрагованому пучку. Обробку отриманих даних виконували за допомогою програми PowderCell 2.4 для повнопрофільного аналізу рентгенівських спектрів, враховуючи текстурні особливості фаз сплавів відповідно до моделі March-Dollase.

Фізико-механічні характеристики матеріалу визначали методом мікроіндентування за допомогою установки «Мікрон-гамма» при навантаженні до 2,0 Н алмазною пірамідкою Берковича (кут заточки – 65°). Процес навантаження та

розвантаження тривав 30 секунд у автоматичному режимі з фіксацією діаграми навантаження, витримки та розвантаження в координатах $F-h$. Вимірювання індентованої мікротвердості (H_{IT}), приведенного модуля Юнга (E_r), коефіцієнтів пружності (ϵ_{es}) і повзучості (σ_{es}) виконували по стандарту ISO 14577-1:2002(E).

Мікроструктурні дослідження здійснювали методами растрової електронної мікроскопії із використанням Superprobe-733, PEM-106I та TESCAN VEGA 3.

У третьому розділі представлено результати дослідження сплавів високоентропійних матеріалів після аргонно-дугового переплаву. Проведений аналіз валентної електронної концентрації (VEC) для різних складів ВЕС, який дозволяє передбачити їхню кристалічну структуру. Загалом, для $VEC > 7,5$ ел/ат характерним є формування гранецентрованої кубічної (ГЦК) структури, що забезпечує високу пластичність та стабільність твердої фази. Класичним прикладом є еквіатомний сплав Кантора FeCoNiMnCr ($VEC = 8$ ел/ат), в якому формується однофазний твердий розчин з ГЦК-структурою. У сплавах зі значеннями VEC у діапазоні 6,8–7,5 ел/ат можлива поява суміші фаз (ГЦК + ОЦК), що спостерігається, наприклад, у FeCoNiCrMoWB ($VEC = 6,9$). За $VEC < 6,8$ переважає об'ємноцентрована кубічна (ОЦК) фаза, що характерно для сплаву FeCoNiAlMnCrB ($VEC = 6,7$ ел/ат). Легування сплаву Кантора алюмінієм зменшує VEC до 7,2 ел/ат і у сплаві FeCoNiAlMnCr фіксується однофазний твердий розчин з ОЦК структурою, упорядкованою за типом B2.

Легування W однофазного ГЦК сплаву Кантора FeCoNiCrMn, приводить до зміни фазового складу із формуванням суміші твердих розчинів на основі ГЦК та ОЦК ґраток, а також виділення інтерметаліду типу μ -фази (Fe_7W_6). Додавання бору сприяє відхиленню від правила визначення складу за VEC і відбувається утворення трьох боридних фаз – FeW_2B_2 та WB з тетрагональною і орторомбічною структурами та $(Cr,Fe)_{23}B_6$ з кубічною ґраткою і структурою типу $Cr_{23}C_6$. При додатковому введенні у сплав бору відбувається значне подрібнення дендритів, що свідчить про його модифікуючу дію. При охолодженні сплаву FeCoNiCrMnWB первинно кристалізується більш високотемпературна фаза з високим вмістом вольфраму – в даному випадку це борид WB (світлі дендрити), у вигляді облямівки

формується FeW_2B_2 і останнім у міждендритному просторі кристалізується борид $(\text{Cr,Fe})_{23}\text{B}_6$.

При заміні марганцю на молібден, у сплаві FeCoNiCrMoW спостерігається значне збільшення долі ОЦК з 16 до 45 % ваг, а μ -фази з 23 до 40 % ваг. При подальшому введенні до сплаву бору, у порівнянні із FeCoNiCrMn , спостерігається збільшення кількості боридних фаз з трьох до п'яти, які мають різний тип кристалічної структури – $(\text{MoW})\text{B}$, MeB_2 , Fe_2B , Ni_3B та $\text{Ni}_{21}\text{Mo}_2\text{B}_6$.

З метою порівняння впливу ентропійного фактора на одержання боридів іншими методами, проведено дослідження структури та фазового складу високоентропійних боридів, отриманих за температури 2000 °C методом гарячого пресування (ГП) вихідних порошків диборидів.

Однофазні дибориди (TiB_2 , ZrB_2 , HfB_2 , NbB_2 , TaB_2) використовували для отримання різних твердих розчинів. Консолідацію середньоентропійних твердих розчинів $(\text{Ti, Zr, Hf})\text{B}_2$, $(\text{Zr, Hf, Nb})\text{B}_2$, $(\text{Zr, Hf, Ta})\text{B}_2$, $(\text{Zr, Hf, Nb, Ta})\text{B}_2$ проводили гарячим пресуванням (ГП) в атмосфері CO/CO_2 .

Відповідно до даних дифрактометрії, отримані матеріали $(\text{Zr,Hf,Ta})\text{B}_2$ та $(\text{Zr,Hf,Nb})\text{B}_2$ є багатофазними. Додаткова фаза має близький період ґратки до чистого HfB_2 ($a = 0.3141$ нм ; $c = 0.3470$ нм). Виміряний період ґратки твердого розчину у даних системах мав відмінне значення від теоретичного значення.

В даному випадку основними параметрами, які впливають на формування твердого розчину є енергія формування та швидкість кристалізації різних фаз. Для ZrB_2 та HfB_2 енергія формування має подібне значення ~ 320 кДж/моль, а енергія формування для NbB_2 чи TaB_2 складає 260 кДж/моль, і 210 кДж/моль, відповідно. Така суттєва різниця в енергіях формування зумовлює різну швидкість утворення твердого розчину під час гарячого пресування та кристалізації і перешкоджає реалізації однофазного твердого розчину.

В той же час, у сплаві $(\text{Zr, Hf, Nb, Ta})\text{B}_2$, де кількість металевих компонентів збільшено до 4, зареєстровано практично однофазний твердий розчин зі структурою типу MeB_2 . Таким чином, збільшення конфігураційної ентропії сплаву сприяє формуванню однофазного твердого розчину на основі диборидів металів.

У четвертому розділі наведено результати дослідження фазового та структурного стану високоентропійних матеріалів після окиснення.

Під час тривалого високотемпературного окиснення при 900 °C протягом 50 годин на поверхні сплавів $\text{AlCrMn}_{0,5}\text{FeCoNi}$ та AlCrMnFeCoNi формуються суцільні багатофазні оксидні плівки, які містять оксиди Mn_3O_4 , FeMnO_3 , шпінель NiMn_2O_4 та Al_2O_3 . При цьому в матриці сплавів відбувається спінодальний розпад впорядкованої ОЦК (B2) структури на суміш двох твердих розчинів, що мають ОЦК і ГЦК кристалічні структури та σ -фазу з тетрагональною ґраткою. У сплаві AlCrMnFeCoNi домінуючою фазою є ОЦК (51 % ваг), а у сплаві $\text{AlCrMn}_{0,5}\text{FeCoNi}$ – ГЦК твердий розчин (44 % ваг.). Вміст σ -фази залежить від концентрації марганцю і становить 29 % ваг в еквіатомному сплаві та 18 % ваг у сплаві $\text{AlCrMn}_{0,5}\text{FeCoNi}$.

Під час окиснення сплаву Кантора FeCoNiMnCr при 1000 °C протягом 1 години на його поверхні спостерігається формування тонкої плівки із двох оксидів за участю марганцю Mn_3O_4 та MnFeO_3 .

При введенні до сплаву Кантора вольфраму (FeCoNiMnCrW), на його поверхні після окиснення в аналогічних умовах, спостерігається нерівномірне формування оксидного шару, оскільки до складу сплаву входять елементи з більш високою стійкістю, такі як Ni, Co та Cr, а також елементи з низькою стійкістю – такі як, Mn та W. Окиснення вольфраму відбувається з утворенням оксиду WO_3 , який при високих температурах (понад 1000 °C) має здатність до випаровування.

Під час окиснення на поверхні сплаву FeCoNiMnCrWB формується пориста окалина, в структурі якої спостерігаються утворення кількох типів оксидів – світлих дрібно зернистих голкоподібних та дещо оплавлених зерен різного розміру. Оплавлені зерна кристалів оксиду свідчить про часткове спікання окалини.

Утворення високоентропійного оксиду із структурою $\text{Mn}(\text{MeO}_4)$ свідчить про те, що до його складу входить більшість компонентів сплаву, при цьому відбувається значне збільшення всіх трьох параметрів ґратки у порівнянні із оксидом $\text{Mn}(\text{WO}_4)$, формування якого встановлено в окаліні сплаву без бору FeCoNiMnCrW . Це може бути пов'язано як зі збільшенням в ньому кількості

вольфраму, так і можливого втілення атомів бору в ґратку де вони займають міжвузельні позиції.

Під час окиснення сплаву FeCoNiCrMoW при 1000 °С протягом 1 години відбувається формування суцільної, рихлої багатофазної окалини, яка частково осипається з поверхні зразка і в якій місцями спостерігається утворення тріщин та пор. Х-променевим аналізом встановлено, що окалина містить 4 типи оксидів – ізоструктурні CoWO_4 та CoMoO_4 , які мають моноклінну кристалічну структуру, а також Cr_2WO_6 з тетрагональною і CrWO_4 з ромбічною ґраткою.

На поверхні сплаву FeCoNiCrMoWB під час окиснення при 1000°С протягом 3 годин формується товста пориста окалина (до 1400 мкм), яка частково осипається з поверхні зразка. Вона має складну багатофазну будову – в її структурі спостерігаються великі видовжені округлі кристали (за формою близькі до циліндричної), з яких відбувається ріст дрібних голчастих оксидів. Між великими кристалами місцями помітно оплавлені ділянки окалини, що може бути пов'язано з утворенням оксиду MoO_3 , який має низьку температуру плавлення (795 °С). Проте на дифракційній картині окалини сплаву FeCoNiCrMoWB чітко спостерігаються дифракційні піки, які відповідають оксиду NiMoO_4 та оксиборату типу $(\text{Co}_{1.5}\text{Me}_{0.5})(\text{BO}_3)\text{O}$, а присутності MoO_3 не виявлено. Утворення молібдату NiMoO_4 позитивно впливає на зниження швидкості окиснення, оскільки він володіє захисними властивостями.

При окисненні сплавів FeCoNiAlVMo та FeCoNiAlVMoB спостерігається різниця у формуванні фазового складу, що пояснюється як різницею у тривалості процесу, так і у фазовому складі сплавів. Так, на поверхні сплаву FeCoNiAlVMo формується окалина на основі молібдату NiMoO_4 та оксиду V_3O_5 , а на сплаві FeCoNiAlVMoB окрім NiMoO_4 та V_3O_5 спостерігається присутність низькоплавкого оксиду V_2O_5 , який приводить до його окиснення.

Ключові слова: високоентропійні сплави, аргонно-дугова плавка, структура, мікроструктура, твердість, мікротвердість, механічні властивості, термічна обробка, твердий розчин, окиснення, Х-променевий фазовий аналіз.

ANNOTATION

Naumenko M.P. Structural State and Mechanical Properties of High-Entropy Alloys and Borides Based on 3d-Transition Metals with the Addition of Al, Mo, W – Qualification Research Paper (Manuscript).

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in Specialty 132 – Materials Science. – National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv – 2025.

The dissertation is dedicated to the study of the structural and phase state, as well as the mechanical properties of FeCoNiAlVMo, FeCoNiCrMoW, FeCoNiCrMnW, FeCoNiAlCrMn_x (x=0.5;1), FeCoNiAlVMoB, FeCoNiCrMoWB, and FeCoNiCrMnWB alloys in their initial state and after oxidation, as well as medium-entropy diborides based on HfB₂, TiB₂, ZrB₂, NbB₂, and TaB₂ powders.

The dissertation consists of four chapters, which present and substantiate the main results of the conducted research.

The introduction provides a general overview of the study, substantiating its relevance and defining its connection with scientific directions. The research goal and main objectives are formulated, and the object and subject of the study are outlined. The scientific novelty of the obtained results, their practical significance, and the author's personal contribution are described. Information about the approval of the results, published scientific papers, as well as the structure and overall volume of the dissertation is provided.

The first chapter presents a literature review on the main characteristics and properties of multicomponent systems with an approximately equimolar composition, known as high-entropy alloys (HEAs). The main methods of their synthesis and empirical parameters used for predicting and forming such alloys are described.

HEAs are systems containing five or more components, each with an approximately equimolar content. However, the first studies of such systems revealed their relatively simple crystal structures - mainly BCC or FCC. This distinguishes them from traditional alloys, where the base consists of one or two elements, while others are

added as alloying elements in small quantities. This unique composition of HEAs provides them with specific material properties. The formation of a particular composition is possible only under certain conditions and combinations of components.

The structural features of HEAs are considered, and their comparison with crystalline and amorphous metallic alloys is conducted. Studies show that achieving an "ideal" solid solution is nearly impossible, as the obtained structures often exhibit inhomogeneities, sometimes even at the macroscopic level. At the same time, specific configurations form in the short-range order that do not correspond to an ideal solid solution, although this issue remains insufficiently studied. This chapter also reviews the main criteria that determine the formation of HEA structures—solid solution formation. Based on the obtained data, the goal and objectives of this study are formulated.

In the second chapter, information is provided about the initial materials, the methodology for obtaining the alloys, and the research methods applied in the dissertation.

All the alloys examined in this study were produced by argon-arc melting in a MIFI-9-3 furnace under an argon atmosphere. The initial materials used were high-purity metals ($\approx 99.9\%$). The cooling rate of the melt after melting ranged from approximately 80 to 300 K/s. The chemical composition was controlled by analyzing mass loss during melting and by X-ray fluorescence analysis using the "EXPERT 3L" device.

X-ray structural studies were conducted using DRON UM-1 and Ultima IV X-ray diffractometers with monochromatic Cu-K α radiation ($\lambda = 0.15418$ nm) in Bragg-Brentano focusing geometry. A graphite single crystal, mounted in the diffracted beam, was used as the monochromator. The obtained data were processed using the PowderCell 2.4 software for full-profile analysis of X-ray spectra, considering the texture features of the alloy phases according to the March-Dollase model.

The physical and mechanical properties of the material were determined using the microindentation method with the "Micron-Gamma" system under a load of up to 2.0 N using a Berkovich diamond pyramid (apex angle – 65°). The loading and unloading process lasted 30 seconds in automatic mode, with the load, dwell time, and unloading diagram recorded in F-h coordinates. Measurements of indentation microhardness (HIT),

reduced Young's modulus (E_r), elastic (ϵ_{es}), and creep (σ_{es}) coefficients were performed according to ISO 14577-1:2002(E).

Microstructural studies were conducted using scanning electron microscopy (SEM) with the Superprobe-733, REM-106I, and TESCAN VEGA 3 microscopes.

The third chapter presents the results of the investigation of high-entropy alloy materials after argon-arc remelting. The valence electron concentration (VEC) was analyzed for different HEA compositions, allowing for the prediction of their crystalline structure. In general, for $VEC > 7.5$ e/at, the formation of a face-centered cubic (FCC) structure is characteristic, which ensures high plasticity and stability of the solid phase. A classic example is the equiatomic Cantor alloy FeCoNiMnCr ($VEC = 8$ e/at), which forms a single-phase solid solution with an FCC structure. In alloys with VEC values in the range of 6.8–7.5 e/at, a phase mixture (FCC + BCC) can appear, as observed in FeCoNiCrMoWB ($VEC = 6.9$). For $VEC < 6.8$, a body-centered cubic (BCC) phase predominates, which is characteristic of the FeCoNiAlMnCrB alloy ($VEC = 6.7$ e/at). Alloying the Cantor alloy with aluminum reduces the VEC to 7.2 e/at, and in the FeCoNiAlMnCr alloy, a single-phase solid solution with a BCC structure, ordered according to the B2 type, is observed.

Alloying the single-phase FCC Cantor alloy FeCoNiCrMn with W leads to a change in phase composition with the formation of a mixture of solid solutions based on FCC and BCC lattices, as well as the precipitation of an intermetallic μ -phase of the Fe₇W₆ type. The addition of boron causes deviation from the VEC -based composition rule and results in the formation of three boride phases - FeW₂B₂ and WB with tetragonal and orthorhombic structures, respectively, and (Cr,Fe)₂₃B₆ with a cubic lattice and a Cr₂₃C₆-type structure. The additional introduction of boron into the alloy leads to significant dendrite refinement, indicating the modifying effect of boron.

During the cooling of the FeCoNiCrMnWB alloy, the higher-temperature phase with a high tungsten content crystallizes first—specifically, the WB boride (bright dendrites). The FeW₂B₂ phase forms as an outline, while the (Cr,Fe)₂₃B₆ boride crystallizes last in the interdendritic space.

When manganese is replaced with molybdenum in the FeCoNiCrMoW alloy, a significant increase in the BCC phase fraction from 16 to 45 wt% and the μ -phase fraction from 23 to 40 wt% is observed. The additional introduction of boron into the alloy increases the number of boride phases from three to five, exhibiting different types of crystalline structures - (MoW)B, MeB₂, Fe₂B, Ni₃B, and Ni₂₁Mo₂B₆.

To compare the influence of entropy factors on boride formation by other methods, the structure and phase composition of high-entropy borides synthesized at 2000 °C via hot pressing (HP) were studied.

Single-phase diborides (TiB₂, ZrB₂, HfB₂, NbB₂, TaB₂) were used to obtain various solid solutions. The consolidation of medium-entropy ceramics (TiZrHf)B₂, (ZrHfNb)B₂, (ZrHfTa)B₂, and (ZrHfNbTa)B₂ was carried out by hot pressing in a CO/CO₂ atmosphere.

According to X-ray diffraction data, the synthesized materials (ZrHfTa)B₂ and (ZrHfNb)B₂ are multiphase. An additional phase exhibits a lattice period close to pure HfB₂ ($a = 0.3141$ nm; $c = 0.3470$ nm). The measured lattice period of the solid solution in these systems differed from the theoretical value.

In this case, the main factors influencing the formation of a solid solution are the formation energy and the crystallization rate of different phases. For ZrB₂ and HfB₂, the formation energy is similar (~320 kJ/mol), while for NbB₂ and TaB₂, it is 260 kJ/mol and 210 kJ/mol, respectively. This significant difference in formation energies results in varying solid solution formation rates during hot pressing and crystallization, hindering the realization of a single-phase solid solution.

However, in the (ZrHfNbTa)B₂ alloy, where the number of metallic components is increased to four, a nearly single-phase solid solution with a MeB₂-type structure is observed. Thus, increasing the configurational entropy of the alloy promotes the formation of a single-phase solid solution based on diborides of the mentioned metals.

Chapter four presents the results of the study of the phase and structural state of high-entropy materials after oxidation. During prolonged high-temperature oxidation at 900°C for 50 hours, continuous multiphase oxide films form on the surfaces of AlCrMn_{0.5}FeCoNi and AlCrMnFeCoNi alloys. These films contain Mn₃O₄, FeMnO₃, NiMn₂O₄ spinel, and Al₂O₃ oxides. Meanwhile, in the alloy matrix, spinodal

decomposition of the ordered BCC (B2) structure occurs, leading to the formation of a mixture of two solid solutions with BCC and FCC crystal structures and a tetragonal σ -phase. In the AlCrMnFeCoNi alloy, the dominant phase is BCC (51 wt.%), while in AlCrMn_{0.5}FeCoNi, the FCC solid solution (44 wt.%) prevails. The σ -phase content depends on the manganese concentration, constituting 29 wt.% in the equiatomic alloy and 18 wt.% in AlCrMn_{0.5}FeCoNi.

During oxidation of the Cantor alloy FeCoNiMnCr at 1000 °C for 1 hour, a thin oxide film forms on its surface, consisting of two oxides containing manganese: Mn₃O₄ and MnFeO₃.

When tungsten is added to the Cantor alloy (FeCoNiMnCrW), oxidation under similar conditions results in the uneven formation of an oxide layer. This is due to the presence of elements with high oxidation resistance, such as Ni, Co, and Cr, as well as elements with lower stability, such as Mn and W. Tungsten oxidation leads to the formation of WO₃, which has a tendency to evaporate at temperatures above 1000 °C.

During oxidation of the FeCoNiMnCrWB alloy, a porous scale forms on its surface, consisting of multiple oxide types. The structure exhibits fine-grained, needle-like, and partially melted oxide grains of various sizes. The presence of molten oxide crystals indicates partial sintering of the scale.

The formation of a high-entropy oxide with an MnMeO₄ structure suggests that most of the alloy components are incorporated into it, leading to a significant increase in all three lattice parameters compared to MnWO₄ oxide, which was detected in the scale of the boron-free FeCoNiMnCrW alloy. This could be due to an increased tungsten concentration or the possible incorporation of boron atoms into interstitial positions in the lattice.

During oxidation of the FeCoNiCrMoW alloy at 1000 °C for 1 hour, a continuous, loose multiphase scale forms, partially flaking off the sample surface, with cracks and pores observed in some areas. X-ray analysis reveals that the scale contains four types of oxides: isostructural CoWO₄ and CoMoO₄ (with monoclinic crystal structures), Cr₂WO₆ (tetragonal), and CrWO₄ (orthorhombic).

On the surface of FeCoNiCrMoWB alloy oxidized at 1000 °C for 3 hours, a thick porous scale (up to 1400 μm) forms, which partially flakes off the sample surface. It has a complex multiphase structure, with large elongated round crystals (cylindrical in shape) from which small needle-like oxides grow. Between the large crystals, some areas of melted scale are visible, possibly due to the formation of MoO₃ oxide, which has a low melting point (795 °C). However, X-ray diffraction of the FeCoNiCrMoWB scale clearly shows diffraction peaks corresponding to NiMoO₄ oxide and an oxiborate of the (Co_{1.5}Me_{0.5})(BO₃)O type, while no MoO₃ was detected. The formation of NiMoO₄ molybdate positively affects oxidation resistance due to its protective properties.

When oxidizing FeCoNiAlVMo and FeCoNiAlVMoB alloys, differences in the phase composition are observed due to both oxidation duration and the initial phase composition of the alloys. The oxide scale on FeCoNiAlVMo is primarily based on NiMoO₄ molybdate and V₃O₅ oxide, while in FeCoNiAlVMoB, in addition to NiMoO₄ and V₃O₅, the presence of low-melting V₂O₅ oxide is observed, leading to oxidation.

Keywords: high-entropy alloys, argon arc welding, structure, microstructure, hardness, microhardness, mechanical properties, heat treatment, solid solution, oxidation, X-ray phase analysis.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ:

1. O.A. Rokytska, M.V. Karpets, M.I. Yakubiv, M.O. Krapivka, A.V. Samelyuk, **M.P. Naumenko**. / High-Temperature Oxidation of High-Entropy AlCrFeCoNiMn_x Alloys // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2023. – 62. p. 360–371. <https://doi.org/10.1007/s11106-023-00399-w> (Q2)
2. D. Vedel, P. Mazur, O. Grigoriev, I. Kozak, L. Melakh, **M. Naumenko**, M. Karpets, M. Skoryk, A. Zavdoveev. / Densification, microstructure and hardness of middle entropy ceramics based on transition metals diboride. // Functional materials. – 2024. – 31(3). – p. 371-376. <https://doi.org/10.15407/fm31.03.371> (Q4)
3. S.V. Maksymova, P.V. Kovalchuk, V.V. Voronov, M.V. Karpets, **M.P. Naumenko**. / Effect of Ge and In on the structure and thermodynamic characteristics of high-entropy MnCoNiCu alloys. // Welding in the World. – 2024. <https://doi.org/10.1007/s40194-024-01879-2> (Q2)
4. Д. Ведель , П. Мазур , О. Григорьев , І. Козак , Л. Мелак , **М. Науменко**, М. Карпець, М. Скорик, А. Завдовєєв. / Вплив температури та часу витримки на формування твердого розчину для середньоентропійних диборидів // Міжнародна наукова конференція «МАТЕРІАЛИ ДЛЯ РОБОТИ В ЕКСТРЕМАЛЬНИХ УМОВАХ – 12» // НН ІМЗ ім. Є.О. Патона, Київ. – 15 груд. 2022р. – ст. 115-117.
5. **М.П. Науменко**, М.В. Карпець, О.А. Рокицька, О.І. Дудка. / Фазові перетворення у високоентропійних боридах на основі сплаву Кантора. // XII Міжнародна науково-практична конференція «PERSPECTIVES OF CONTEMPORARY SCIENCE: THEORY AND PRACTICE» // м. Львів. – 13-15.01.2025. – ст. 455-461.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	18
РОЗДІЛ 1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	23
1.1 Високоентропійні сплави	23
1.2 Критерії формування ВЕС	24
1.3 Інтерметалідні фази у ВЕС.....	31
1.4 Вплив елементів на структуру та фазовий склад ВЕС	35
1.5 Характерні риси високоентропійних систем	36
1.6 Методи виготовлення ВЕС	38
1.7 Особливості структури ВЕС	40
1.8 Фізичні властивості ВЕС.....	42
1.9 Концепція високоентропійної кераміки	45
Висновки до розділу 1	46
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ	47
2.1 Виготовлення сплавів	47
2.2 X - променевий фазовий аналіз	48
2.3 Металографічний аналіз.....	51
2.4 Скануюча електронна мікроскопія.....	52
2.5 Вимірювання мікротвердості.....	53
2.6 Визначення механічних властивостей	54
РОЗДІЛ 3 ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРНОГО СТАНУ ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ПІСЛЯ ДУГОВОГО ПЕРЕПЛАВУ	59
3.1 Аналіз вибору складів сплавів відповідно до <i>VEC</i> та ентальпії змішування	59
3.2 Фазовий склад та мікроструктура сплавів MnNiCoCuIn та MnNiCoCuGe....	61
3.3 Структурно-фазовий стан сплаву FeCoNiMnCr з додаванням W та В.....	66

3.4 Структурний стан сплавів FeCoNiCrMoW та FeCoNiCrMoWB.....	69
3.5 Структура та фазовий склад сплавів FeCoNiAlVMo та FeCoNiAlVMoB	75
3.6 Структурно-фазовий стан сплаву FeCoNiMnCr легованого Al та B	80
3.7 Структура та фазовий склад середньоентропійних боридів, отриманих при температурі 2000 °С методом гарячого пресування.....	82
3.8 Дослідження механічних властивостей сплавів методом автоматичного індентування.	89
Висновки до розділу 3	93
РОЗДІЛ 4 ДОСЛІДЖЕННЯ ФАЗОВОГО ТА СТРУКТУРНОГО СТАНУ	
ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ПІСЛЯ ОКИСНЕННЯ.....	95
4.1 Окиснення сплаву FeCoNiMnCr з додаванням Al	95
4.2 Структурно-фазовий стан сплавів FeCoNiMnCr з додаванням W та B, після окиснення	106
4.3 Дослідження структурно-фазового складу окалини на поверхні сплавів FeCoNiCrMoW та FeCoNiCrMoWB після окиснення.....	113
4.4 Структурно-фазовий стан сплавів FeCoNiAlVMo та FeCoNiAlVMoB після окиснення	119
4.5 Кінетика окиснення високоентропійних сплавів з бором	125
4.6 Дослідження еволюції фазового складу матриці сплавів FeCoNiAlVMoB, FeCoNiCrMoWB та CrMnFeCoNiWB після окиснення.....	126
Висновки до розділу 4	132
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ	133
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	136

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ВЕС — високоентропійний сплав

РЕМ — растрова електронна мікроскопія

EDX — енергодисперсійний аналіз

EDS — енергодисперсійна спектроскопія

СЕМ – скануюча електронна мікроскопія

VEC — середня кількість електронів на зовнішніх орбіталях ((s+d)-орбіталь для d-металів; (s+p) для p-металів; s-орбіталь для s-металів)

ГП – гаряче пресування

ГЩУ – гексагональна щільноупакована ґратка

ОЦК - об'ємноцентрована кубічна ґратка

ГЦК – гранецентрована кубічна ґратка

ВЕК – високоентропійна кераміка

ВСТУП

Актуальність теми. Високоентропійні матеріали, зокрема бориди на основі перехідних металів, є новим класом перспективних матеріалів завдяки їхнім унікальним структурним особливостям та поєднанню виняткових властивостей. Висока твердість, стабільність при високих температурах та механічна міцність роблять їх незамінними у багатьох сферах, зокрема в аерокосмічній галузі, енергетиці, ядерній техніці та виробництві надміцних інструментів.

Актуальність дослідження обумовлена необхідністю глибшого розуміння зв'язку між структурним станом високоентропійних боридів, їхніми фазовими перетвореннями та експлуатаційними властивостями. На сьогодні існує обмежена кількість даних щодо механізмів формування однофазних твердих розчинів у системах з багатокомпонентним складом, а також їхньої термічної та структурної стабільності в умовах високих навантажень. Особливо важливим є дослідження структурного стану високоентропійних боридів для забезпечення їхнього ефективного використання в умовах жорстких експлуатаційних режимів, таких як високотемпературні реактори, надзвукові літальні апарати та інструменти для обробки матеріалів. Розробка нових підходів до їхнього синтезу, з використанням таких методів, як дуговий переплав та спікання, дозволить підвищити ефективність виробництва високоентропійних боридів з контрольованими характеристиками.

Підвищений інтерес науковців до високентропійних сплавів як перспективних матеріалів, придатних для практичного застосування, зумовлений їхніми унікальними властивостями. Зокрема, вони демонструють високу міцність у литому, відпаленому та деформованому станах у широкому діапазоні температур. Це пояснюється значним спотворенням кристалічної ґратки, спричиненим твердорозчинним зміцненням за рахунок присутності атомів різнорідних металів. Додаткове зміцнення можливе завдяки формуванню наноструктур або структур, пов'язаних зі спінодальним розпадом.

Окрім високої міцності, ВЕСи вирізняються високою твердістю в литому та відпаленому станах, а також термостабільністю структури та властивостей і

високою зносостійкістю. Важливою перевагою цих сплавів є можливість регулювання їхньої структури шляхом зміни концентрації вихідних елементів, що дозволяє коригувати фізико-механічні властивості без необхідності складної термічної обробки. Водночас наявна література лише частково висвітлює вплив концентрації хімічних елементів на формування заданих структур ВЕСів, що обмежує розуміння цих процесів.

Вивчення змін структури нового класу сплавів, а також встановлення взаємозв'язків між хімічним і фазовим складом, структурою та фізико-механічними властивостями є важливим завданням металознавства й термічної обробки металів. Це відкриває перспективи суттєвої модифікації структурного та фазового стану ВЕС, що робить їх надзвичайно привабливими для застосування в машинобудуванні. Таким чином, актуальність даної роботи полягає у дослідженні цих питань.

Мета і завдання дослідження.

Мета роботи: встановити взаємозв'язок між механічними властивостями та фазовим складом і кристалічною структурою фаз в високоентропійних сплавах FeCoNiAlVMo , FeCoNiCrMoW , FeCoNiCrMnW , FeCoNiAlCrMn_x ($x=0,5;1$), FeCoNiAlVMoB , FeCoNiCrMoWB , FeCoNiCrMnWB , FeCoNiAlCrMnB у вихідному стані та після окиснення, а також середньоентропійних боридів на основі порошків HfB_2 , TiB_2 , ZrB_2 , NbB_2 , TaB_2 .

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі **завдання**:

1. Дослідити за допомогою X-променевого аналізу кристалічну структуру та фазовий склад ВЕС різного складу, отриманих дуговим переплавом та гарячим пресуванням у вихідному стані.
2. Встановити структурні зміни у ВЕС після окиснення при температурах 900°C – 1000°C .
3. Дослідити особливості структури середньоентропійних боридів, отриманих гарячим пресуванням.
4. Визначити механічні властивості (мікротвердість, модуль Юнга) в високоентропійних сплавах у вихідному стані та після окиснення.

Об'єкт дослідження:

- багатокомпонентні високоентропійні сплави різного хімічного складу, отримані аргонно-дуговим переплавом, які містять Fe, Co, Ni, V, Mo, W, Mn, Al та B;
- середньоентропійні бориди на основі порошків диборидів HfB_2 , TiB_2 , ZrB_2 , NbB_2 , TaB_2 , отримані гарячим пресуванням.

Предмет дослідження: закономірності формування фазового складу, кристалічної структури фаз, та механічних властивостей багатокомпонентних високоентропійних сплавів та боридів.

Методи дослідження. Відповідно до поставлених задач, в роботі використано комплекс методів дослідження: рентгеноструктурний та мікрорентгеноспектральний аналізи, скануючу електронну мікроскопію, металографію, мікроіндентування.

Наукова новизна отриманих результатів.

1. Вперше встановлено, що легування сплаву FeCoNiCrMn з ГЦК кристалічною структурою атомами алюмінію спричиняє зміну кристалічної ґратки в сплаві FeCoNiCrMnAl на ОЦК впорядковану по типу B_2 , а подальше додавання бору до цього сплаву приводить до зниження його твердості, що обумовлено зміною механізму деформації з дислокаційного ковзання на двійникування.
2. Вперше систематично досліджено структурний стан та механічні властивості високоентропійних сплавів і їх боридів на основі 3d-перехідних металів з додаванням Al, Mo, W. Найвищі значення твердості та модуля Юнга одержані на боридах FeCoNiMnCrWB та FeCoNiCrMoWB . Основною фазою окалини при окисненні цих боридів є високоентропійний оксид борату відповідних металів - $(\text{Me})_2 (\text{B O}_3) \text{O}$, зареєстрований у високоентропійних сплавах нами вперше.
3. Показано, що зниження кількості мангану у сплаві FeCoNiAlCrMn удвічі, має позитивний вплив не лише на його стійкість до окиснення, а і на покращення механічних властивостей сплаву за рахунок виділення значно меншої кількості крихкої σ -фази.
4. Вперше встановлено, що під час тривалого високотемпературного окиснення при 900°C впродовж 50 годин на поверхні сплавів $\text{FeCoNiAlCrMn}_{0,5}$ та

FeCoNiAlCrMn формуються суцільні багатофазні оксидні плівки, які містять оксиди Mn_3O_4 , $FeMnO_3$, шпінель $NiMn_2O_4$ та Al_2O_3 . При цьому, в матриці сплавів відбувається спінодальний розпад впорядкованої ОЦК (B2) структури на суміш двох твердих розчинів, що мають ОЦК і ГЦК кристалічні структури та σ -фазу.

5. Вперше показано, що за рахунок зростання конфігураційної ентропії змішування при введенні четвертого металевого елементу до складу потрібних багатофазних боридів $(Zr,Hf,Nb)B_2$ та $(Zr,Hf,Ta)B_2$ відбувається формування однофазного твердого розчину $(Zr,Hf,Nb,Ta)B_2$ із гексагональною кристалічною структурою дибориду.

Практичне значення одержаних результатів.

Одержані в дослідженні наукові результати та встановлені фізичні закономірності мають практичне значення для формування методичних і наукових засад розробки ВЕС, що дозволяють цілеспрямовано керувати їхньою структурою та властивостями. Крім того, вони сприяють ефективному використанню цього класу сплавів у створенні виробів із покращеним комплексом механічних характеристик.

Безпосередній практичний інтерес становлять:

- вплив концентрації елементів на фазовий склад;
- розподіл елементів між фазовими складовими;
- структура та фізико-механічні властивості ВЕС.

Особистий внесок здобувача. Пошук і критичний аналіз літературних джерел, виконання експериментів з рентгенівської дифрактометрії та світлової металогрії вихідних і відпалених зразків, проведення відпалу зразків і вимірювання їхньої мікротвердості здобувач здійснив самостійно.

Формулювання теми дослідження, постановка завдань, вибір об'єктів дослідження, обробка даних рентгеноструктурного аналізу та узагальнення отриманих результатів виконувалися спільно з науковим керівником, д.ф.-м.н., проф. Карпцем М.В. Отримання зразків проводили в ІПМ НАН України разом із

к.т.н. Крапівкою М.О. Відпал зразків та автоматичне мікроіндентування на установці «Мікрон-гамма» здійснювалося разом з к. ф.-м.н. Рокицькою О.А.

Дослідження мікроструктури та розподілу елементів між фазовими складовими виконували в ЦККНО «Матеріалознавство тугоплавких сполук та композитів» із використанням скануючого електронного мікроскопа РЕМ-106И, оснащеного енергодисперсійним мікроаналізатором. Контроль хімічного складу проводили за допомогою рентгенофлуоресцентного аналізатора «EXPERT 3L».

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи представлено на міжнародних конференціях: Міжнародна наукова конференція “Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 12 (НН ІМЗ ім. Є.О. Патона, Київ, - 2022); 12th International scientific and practical conference. “Perspectives of contemporary science: theory and practice” (13-15.01.2025, Lviv, Ukraine)

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 5 наукових праць: 2 наукові статті у фаховому виданні категорії А, що індексуються наукометричними базами даних Scopus та Web of Science, 1 наукова стаття у виданнях іноземних держав, 2 публікації за матеріалами доповідей на конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота включає вступ, чотири розділи, висновки до кожного розділу, загальні висновки і список використаних джерел. У роботі представлено 26 таблиць, 56 рисунків і 173 бібліографічних посилань. Загальний обсяг дисертації становить 155 сторінок.

РОЗДІЛ 1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Високоентропійні сплави

Сплави з високою ентропією представляють собою матеріали, що характеризуються наявністю кількох основних легуючих елементів, зазвичай у співвідношеннях, близьких до еквіатомних. Відмінною особливістю таких сплавів є їхній склад, який суттєво відрізняється від традиційних сплавів, що базуються на одному домінуючому елементі з додаванням незначних кількостей інших компонентів. Вперше наукова спільнота звернула увагу на ВЕС у 2004 році завдяки дослідженням Єха та Кантора [1,2]. Концепція їхнього дослідження ґрунтується на припущенні, що ентропія змішування сприяє стабілізації твердих розчинів фаз, зменшуючи схильність до утворення крихких інтерметалідних сполук. Завдяки цьому сплави з високою ентропією відзначаються винятковою мікроструктурною стабільністю, а також низкою унікальних і нетипових властивостей, зумовлених їхнім складним багатокомпонентним складом [1-4].

У наукових джерелах немає єдиного підходу до визначення сплавів з високою ентропією. Отто [5] вважає, що ВЕС слід називати лише ті багатокомпонентні сплави, які утворюють справжні тверді розчини, оскільки інтерметалідні фази не забезпечують "повної" конфігураційної ентропії, характерної для таких розчинів.

Міракл визначив ВЕС як сплави, у яких конфігураційна ентропія змішування (ΔS_{conf}) є достатньо високою ($\Delta S_{conf} \geq 1.5R$, де $R = 8.314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, газова стала) [6]. В інших дослідженнях для визначення ВЕС пропонували поріг конфігураційної ентропії $\Delta S_{conf} \geq 1.61R$ ($13.38 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$) [7].

Сплави з однаковим атомним вмістом кожного з металевих компонентів мають максимальне значення конфігураційної ентропії, їх називають також еквімолярними або еквіатомними [8-10].

На рисунку 1.1 показано три типи сплавів на основі конфігураційної ентропії. Єх розділив сплави на три основні групи відповідно до значення їх ентропії [11]:

а) Сплави з низькою ентропією - це звичайні сплави і містять 2 основні елементи, при цьому $\Delta S_{conf} \leq R$. Їх називають низькоентропійними.

б) Середньоентропійні сплави містять 3-4 основні елементи. В цих сплавах значення ентропії змішування знаходиться в межах $R \leq \Delta S_{conf} \leq 1.5R$.

с) Високоентропійні сплави включають щонайменше 5 основних елементів і значення $\Delta S_{conf} \geq 1.5R$.

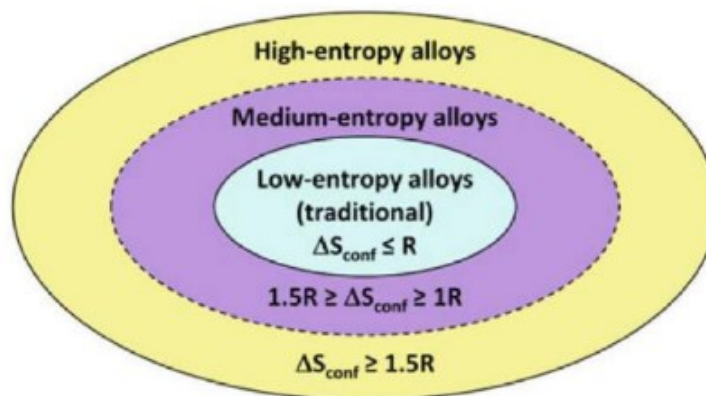


Рисунок 1.1 – Розподіл сплавів за ентропією змішування [12]

1.2 Критерії формування ВЕС

Згідно правила фаз Гіббса [13], максимальна кількість фаз P , що можуть існувати в рівновазі в даному сплаві, можна визначити за формулою:

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

де C – кількість компонент,

F – максимальне число ступенів свободи

Отже, у багатокомпонентних системах повинна утворюватися значна кількість фаз. Така закономірність спостерігається в більшості випадків. Проте, на противагу рівнянню (1.1), у деяких багатокомпонентних сплавах замість суміші інтерметалідних фаз формуються однофазні тверді розчини на основі ГЦК та ОЦК структур [14,15]. Подальші дослідження підтвердили, що формування таких структур характерне для широкого класу подібних сплавів [11,16]. Встановлено,

що утворення цих структурних станів визначається комплексом фізичних параметрів. Як критерії формування високоентропійних сплавів розглядають наступні параметри:

а) Ентропія змішування

Оригінальне та найбільш поширене визначення складу ВЕС стверджує, що ці сплави містять щонайменше п'ять легуючих елементів із концентраціями в межах 5–35 ат.%. Такі критерії були встановлені для визначення діапазону складу, у якому конфігураційна ентропія сплавів є достатньо високою, щоб перевищити ентальпії утворення інтерметалічних фаз, забезпечуючи стабільність твердих розчинів.

Для традиційних сплавів та чистих металів ентропія змішування становить приблизно $1R$. Якщо прийняти, що умовна межа кількості компонентів, яка відрізняє традиційні сплави від ВЕС, визначається як $n \geq 5$, то в цьому випадку, як відмічено раніше, абсолютне значення ентропії повинно перевищувати:

$$\Delta S_{mix} \geq 13.38 \text{ Дж/моль/К.} \quad (1.2)$$

Однак експериментальні дані свідчать, що не всі багатокomпонентні сплави формують просту структуру твердого розчину. Таким чином, умова (1.2) є лише необхідною, але не достатньою для стабільності таких сплавів. Наприклад, у роботі [17] було досліджено формування сплавів у системі CoCrFeMnNi, де елементи Co, Cr, Fe і Ni поступово замінювалися на V, Ti, Cu і Mo відповідно. Базовий сплав CoCrFeMnNi є добре відомим ВЕС із однофазною ГЦК структурою твердого розчину, незважаючи на однакову ентропію змішування. Аналогічні результати отримані і для системи CoCrFeNiMn_xV_x [18]. Це свідчить про те, що висока ентропія змішування не є достатньою умовою для формування однофазного твердого розчину.

Таким чином виникла низка проблем щодо уявлення про те, що конфігураційна ентропія має такий всеохоплюючий вплив на фазову стабільність у ВЕС [19-24]. Важливо, що ці проблеми були підтверджені експериментальним досвідом – виявляється, що існує дуже мало ВЕС, які є стабільними як тверді

розчини за будь-яких температур, аж до плавлення. На даний момент єдиними ВЕС, які вважаються стабільними як єдина фаза твердого розчину, є еквіатомний тугоплавкий ВЕС, який має ОЦК кристалічну структуру VNbMoTaW [25] і, можливо, сплави системи з відхиленням від еквіатомності $TiV_xZrNbMo_y$ [26] та $Al_xCrFeCoNi$ [27–29].

Останнім яскравим прикладом фазової нестабільності у високентропійних сплавах є поведінка еквіатомного сплаву CrMnFeCoNi. Цей сплав, який вперше вивчав Кантор у своїй роботі над еквіатомними багатокомпонентними сплавами, часто розглядається як класичний представник ВЕС. CrMnFeCoNi став об'єктом численних досліджень, зокрема його механічних властивостей та методів обробки.

У багатьох джерелах зазначалося, що CrMnFeCoNi демонструє стабільність у вигляді однієї фази твердого розчину, що зумовило значний науковий інтерес до його властивостей. Дослідження фазової стабільності переважно підтверджували цю характеристику. Однак недавні роботи виявили, що при температурах нижче 800 °C у сплаві відбувається виділення фаз, зокрема багатої на хром σ -фази. Це свідчить про те, що CrMnFeCoNi більше не можна вважати стабільним у формі єдиного твердого розчину з гранецентрованою кубічною ґраткою при температурах нижче лінії солідусу.

Одним із найбільш переконливих досліджень, які демонструють обмежений вплив конфігураційної ентропії на фазову стабільність ВЕС, було дослідження Отто [15]. У цій роботі у сплаві CoCrFeMnNi, який містить бінарні пари : Co–Cr, Co–Fe, Co–Mn, Co–Ni, Cr–Fe, Cr–Mn, Cr–Ni, Fe–Mn, Fe–Ni and Mn–Ni, елементи були замінені на CoXFeMnNi (де X = Cr, Mo, V), CoCrXMnNi (де X = Fe, V), XCrFeMnNi (де X = Co, Ti), CoCrFeMnX (де X = Ni, Cu), які мали таку саму кристалічну структуру та майже однакові розмір і електронегативність, як і атоми, які вони замінили [30,31]. Це дослідження виявило, що в кожному випадку заміщення, отриманий сплав не був стабільним як єдина фаза твердого розчину. Інші переконливі результати були представлені авторами [32], які передбачили, що утворення інтерметалічних фаз стає більш імовірним із збільшенням кількості легуючих елементів. Цей висновок підтверджується оригінальною роботою

Кантора [33] в якій було виявлено, що еквіатомні сплави з легуючими елементами не були стабільними як окремі фази.

Існує припущення, що конфігураційна ентропія відіграє важливу стабілізуючу роль навіть у багатофазних сплавах, оскільки ВЕС зазвичай містять значно менше фаз, ніж це передбачено правилом фаз Гіббса. Проте, аналізуючи це твердження, важливо враховувати три ключові аспекти.

По-перше, слід розуміти, що правило фаз Гіббса встановлює максимальну кількість рівноважних фаз, які можуть одночасно існувати в певній точці фазової діаграми. Воно не визначає загальну кількість фаз, яка може утворитися в сплаві. Наприклад, у випадку бінарних систем за стандартних умов навколишнього середовища максимально можлива кількість співіснуючих фаз становить три. Однак така кількість фаз спостерігається лише в особливих точках фазової діаграми, як евтектичні або перитектичні точки.

б) Різниця атомних радіусів:

$$\delta r = \sqrt{\sum c_i (1 - r_i / \bar{r})^2} \quad (1.6)$$

де, c_i та r_i є атомний вміст та атомний радіус i -го елемента,

$\bar{r} = \sum c_i r_i$ - середній атомний радіус.

Цей параметр, що визначає ймовірність утворення твердого розчину, є різниця атомних радіусів – δr і є одним із критеріїв Юм-Розері, який є необхідною умовою для формування твердих розчинів у бінарних металевих сплавах [23]. Вважається, що твердий розчин може утворюватися, якщо різниця атомних радіусів не перевищує 15%. Однак, як зазначав Юм-Розері, цей критерій є умовним, і конкретна гранична величина залежить від конкретної системи. Для ВЕС, згідно з [24], критерій утворення твердого розчину $\delta r \leq 6,6\%$.

в) Ентальпія змішування (рівняння Мієдеми [34]):

$$\Delta H_{\text{mix}} = \sum \Omega_{ij} c_i c_j, \quad (1.7)$$

де Ω_{ij} – концентраційно-залежний параметр взаємодії в моделі напіврегулярних твердих розчинів, що визначається з рівняння: $\Omega_{ij} = 4\Delta H_{ij}^{mix}$, ΔH_{ij}^{mix} - ентальпія змішування між i -тим та j -тим елементом.

Для розрахунку ΔH_{mix} використовують ентальпії змішування бінарних систем, що можуть утворюватися між компонентами сплаву. Зазвичай застосовують значення H_{ij}^{mix} , наведені в [35], хоча в більшості досліджень використовуються дані з [32]. Відповідно до [35], формування твердих розчинів можливе, коли значення H_{ij}^{mix} знаходиться в діапазоні від -15 до 5 кДж/моль.

г) Параметр Ω

що відображає відношення ентальпійного та ентропійного внесків:

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{mix}}{|\Delta H_{mix}|}, \quad (1.8)$$

$T_m = \sum c_i T_{mi}$ - середня температура топлення,

а T_{mi} – температура топлення.

Параметр Ω у високоентропійних сплавах відображає баланс між ентальпійним і ентропійним внесками у формуванні фазової структури системи. Він враховує енергетичні взаємодії між атомами різних елементів (ентальпія змішування) та ступінь хаосу, що виникає через випадкове розташування атомів у багатокомпонентному розчині (ентропія змішування), помножену на абсолютну температуру.

Якщо ентропійний внесок переважає, тобто ($\Omega > 1$), система має тенденцію утворювати стабільний твердий розчин. У цьому випадку хаотичне змішування атомів у багатокомпонентній системі сприяє її термодинамічній стабільності. Коли ж ентальпійний внесок домінує ($\Omega < 1$), сильні взаємодії між атомами різних елементів можуть спричинити утворення впорядкованих фаз або фазову сегрегацію, оскільки енергетичний виграш від утворення таких структур перевищує внесок хаосу.

Параметр Ω відображає той факт, що якщо ентропійний внесок перевищує ентальпійний (стабілізує структуру), то структура високоентропійного сплаву буде стабільною, значення Ω мають бути $1.1 \leq \Omega \leq 229.8$, згідно [36].

д) Абсолютна різниця електронегативностей:

$$\Delta\chi = \sqrt{\sum c_i (x_i - \bar{x})^2} \quad (1.9)$$

та пов'язана з нею відносна величина:

$$\delta\chi = \sqrt{\sum c_i \left(1 - \frac{x_i}{\bar{x}}\right)^2} \quad (1.10)$$

В цих рівняннях χ_i – електронегативність (Паулівська) i -го компоненту, $\bar{x} = \sum c_i x_i$ - середня електронегативність [24].

Велика різниця між електронегативностями сприяє утворенню інтерметалідних сполук, тоді як для формування твердого розчину ця різниця має бути невеликою. Роль різниці електронегативностей розглядається в роботах [37, 38]. У [39] використовується абсолютне значення $\Delta\chi$ (рівняння (1.9)), тоді як у [37] застосовується відносне значення $\delta\chi$. У [37] для визначення меж використовується електронегативність Алена, яка менш відома, ніж електронегативність за Паулінгом, проте, на думку авторів, краще відображає характеристики системи. Межами для утворення ВЕС є $3 < \delta\chi_{\text{Alen}} < 6$. У [39] аналіз $\Delta\chi$ зосереджено на вивченні стійкості інтерметалідних фаз (зокрема, топологічно щільноупакованих фаз) у системах, які є кандидатами на ВЕС. Згідно з [39], при $\Delta\chi < 0,117$ інтерметалідні фази не утворюються, при $0,117 < \Delta\chi < 0,133$ їхнє утворення можливе, а при $\Delta\chi > 0,133$ такі фази завжди присутні в системі.

є) Середня концентрація валентних електронів:

$$VEC = \sum v_{ec_i} c_i \quad (1.11)$$

де ves_i – кількість електронів на зовнішній оболонці i -го елементу.

Середня концентрація валентних електронів (VEC), яка враховує всі електрони на зовнішній оболонці, є важливим критерієм для визначення умов утворення структур ВЕСів. Це один із ключових електронних критеріїв, що впливає на формування певних фаз. Згідно з [40], якщо $VEC \geq 8$, формується ГЦК структура, а при $VEC < 6,87$ – ОЦК структура. У проміжку між цими значеннями структура складається зі змішаних фаз ГЦК та ОЦК. Ширший інтервал для VEC розглянуто в [41]: при $4,33 < VEC < 7,55$ повинна формуватися ОЦК структура, а при $7,80 < VEC < 9,50$ – ГЦК структура.

Всі ці параметри мають своє обґрунтування, але встановлені вони емпіричним шляхом, тому і існує певна різниця в значеннях, що визначає границі формування ВЕС або їх сумішей [42].

Таблиця 1.1 Емпіричні параметри для формування ВЕСів

Параметр	Значення
ΔS_{mix}	$\geq 13.38 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$
ΔH_{mix}	$> -10 \text{ кДж/моль}$ та $< 5 \text{ кДж/моль}$
Ω	$\geq 1,1$
VEC	$< 6,87$ – ОЦК, ≥ 8 – ГЦК
δr	$\leq 6.6\%$.

У таблиці 1.1 наведені вищезазначені параметри. Однак, незважаючи на численні дослідження щодо критеріїв формування та стабільності ВЕС [21, 37-42], проектування ВЕС є складним процесом і вимагає детального аналізу багатьох параметрів.

1.3 Інтерметалідні фази у ВЕС

Дослідження в галузі ВЕС показують, що одних лише високих ентальпій змішування недостатньо для утворення твердих розчинів. Важливо також враховувати відмінності в атомних радіусах елементів та ентальпії змішування різних пар. У деяких сплавах можуть утворюватися інтерметалідні фази, а за певних умов синтезу - аморфні компоненти. Найпоширенішими інтерметалідними фазами у ВЕС є фази Лавеса, σ -, μ - і R-фази. Ці фази часто виділяються з твердого розчину під час термічної обробки, але можуть бути присутніми і в нерівноважних умовах.

σ -фаза. Однією із найбільш поширених у ВЕСах є тетрагональна σ -фаза (типу FeCr), яка зустрічається в багатьох подвійних системах. Ця фаза також часто зустрічається у ВЕС, що містять елементи V, Cr, Fe, Co і Mo. У роботі [43] досліджували систему $\text{AlCo}_x\text{CrFeMo}_{0.5}\text{Ni}$ при різних значеннях x (0,5; 1,0; 1,5; 2,0 моль). Наявність твердих розчинів зі структурою ОЦК і σ -фази виявлено в сплавах з $x = 0,5, 1,0$ і $1,5$, тоді як тверді розчини на основі ГЦК зафіксовано при $x = 2,0$.

Мікроструктура сплавів мала дендритну будову. Хоча рентгенографічний аналіз виявив у сплаві $\text{AlCo}_{0.5}\text{CrFeMo}_{0.5}\text{Ni}$ лише дві складові, автори змогли ідентифікувати три характерні області мікроструктури: дендрити, міждендритні зони та евтектичну структуру. Локальний аналіз виявив, що дендрити та евтектика збагачені хромом і молібденом, тоді як міждендритна область містить більше алюмінію та нікелю. Автори припускають, що міждендритна зона може являти собою твердий розчин на основі B2 впорядкованої структури, дифракційні лінії якої перекриваються з фазою, що має ОЦК-структуру. Проте з роботи не зрозуміло, чому не зафіксовано наструктурні лінії при впорядкуванні по типу B2, зокрема, найінтенсивнішої лінії (100). На основі даних високотемпературної рентгенівської дифрактометрії, диференціального термічного аналізу та електронної мікроскопії, σ -фаза разом із структурою типу B2 може формуватися в усьому дослідженому діапазоні вмісту хрому.

При температурах вище 1000 К і вмісті хрому менше 20 ат.% формується третя фазова складова — твердий розчин із ГЦК-структурою. Варто зазначити, що σ -фаза утворюється навіть при повній відсутності хрому в цій системі, що вказує на те, що хром не є необхідним для її утворення.

Додавання молібдену до ВЕС сприяє формуванню твердого розчину ОЦК або σ -фази. Згідно з рентгеноструктурним аналізом сплавів системи $\text{Co}_{1.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Mo}_x$, початок утворення σ -фази спостерігається при вмісті молібдену 0,5 моль [44]. У роботі [45] повідомляється про формування σ - та μ -фаз одночасно із твердим розчином на ГЦК в сплаві CoCrFeNiMo_x .

Крім того, під час іскроплазмового спікання при 1173 К було зафіксовано утворення σ -фази у ВЕСах AlCoCrCuFe і NiCoCrCuFe , отриманих методом механічного легування (МЛ) [46], а також під час відпалу сплаву $\text{Al}_{0.3}\text{CrFe}_{1.5}\text{MnNi}_{0.5}$ [47, 48]. Варто зазначити, щодо спікання сплаву AlCoCrCuFe і NiCoCrCuFe , а також після литва сплаву $\text{Al}_{0.3}\text{CrFe}_{1.5}\text{MnNi}_{0.5}$, σ -фаза в цих матеріалах була відсутня.

Дослідження критеріїв утворення σ -фази у ВЕСах, що містять хром та ванадій, представлене в роботі [49]. Автори зробили висновок, що σ -фаза утворюється у ВЕС, де VEC знаходиться в межах від 6,88 до 7,84. Однак цей діапазон може змінюватися, якщо в системі спостерігається хімічна ліквідація між фазовими компонентами.

Фази Лавеса. Це інтерметалідні сполуки зі стехіометрією AB_2 , які утворюються у співвідношенні атомних радіусів складових компонентів $r_a/r_b = 1,1\text{--}1,3$. Вони представлені трьома структурними типами: C14 (гексагональна, тип MgZn_2), C15 (кубічна, тип MgCu_2) і C36 (гексагональна, тип MgNi_2). Завдяки специфіці своєї кристалічної структури ці фази здатні «вміщувати» атоми водню, що робить ВЕС зі структурами фаз Лавеса, як перспективний матеріал для зберігання водню. Відповідні кристалоструктурні параметри цих трьох типів фаз Лавеса приведені у таблиці 1.2.

Таблиця 1.2 Періоди гратки, позиційні параметри та загальні теплові фактори атомів в структурах фаз Лавеса

C14: тип MgZn_2 , просторова група $P6_3/mmc$ (194), $a=0,5233$ нм, $c=0,8566$ нм					
Атом	Позиція	x/a	y/b	z/c	$B (\text{\AA}^2)$
Mg	4f	1/3	2/3	0,0629	1,07
Zn	2a	0	0	0	0,97
Ni	6h	0,1667	0,3333	1/4	0,96
C15: тип MgCu_2 , просторова група $Fd3m$ (227), $a=0,7034$ нм					
Mg	8a	1/8	1/8	1/8	0,86
Cu	16d	1/2	1/2	1/2	0,82
C36: тип MgNi_2 , просторова група $P6_3/mmc$ (194), $a=0,4752$ нм, $c=1,5643$ нм					
Mg1	4f	1/3	2/3	0.8444	0,90
Mg2	4e	0	0	0.0929	0,85
Ni1	4f	1/3	2/3	0,1254	0,91
Ni2	6h	0,13337	0,3334	1/4	0,92
Ni3	6g	1/2	0	0	0,83

Наприклад, у роботі [50] досліджена система $\text{CoFeMnTi}_x\text{V}_y\text{Zr}_z$ у діапазоні концентрацій $0,5 \leq x \leq 2,5$; $0,4 \leq y \leq 3,0$; $0,4 \leq z \leq 3,0$. У межах цього діапазону система виявилася однофазною і має структуру типу C14. В роботі [51] описано синтез сплаву ZrTiVCrFeNi з вихідного металевого порошку за допомогою лазера, після відпалу при 1273 К протягом 24 годин. Фазовий склад сплаву містив фазу типу C14 та кілька включень фази $\alpha\text{-Ti}$. Максимальна здатність сплаву до поглинання водню становила 1,81 % ваг.

Сплав CoCrCuFeNi являє собою твердий розчин, в основі якого лежить фаза з ГЦК структурою. При додаванні ніобію до цього сплаву відбувається формування фази типу C15 [52], аналогічно, зі сплавом AlCoCrFeNi [53].

У роботі [54] зазначається, що фаза типу C15 спостерігається в сплаві $\text{CrMo}_{0,5}\text{NbTa}_{0,5}\text{TiZr}$ одночасно із твердим розчином на основі ОЦК у литому стані, так і після термообробки.

μ- і R-фази інтерметаліди (наприклад, Fe_7Mo_6 і $\text{Mo}_3\text{Fe}_5\text{Cr}_2$ відповідно) - це щільно упаковані фази зі змінним складом. Вони утворюються дуже рідко, в основному в сплавах, що містять молібден, вольфрам, титан і ванадій. Як і у випадку з σ -фазою, утворення μ і R фаз приводить до підвищення твердості і зниженню властивостей пластичності. Утворення μ -фази зафіксовано в ВЕС наступного складу: FeCoNiMoW [55]. Кристалоструктурні дані фаз σ - CrFe та μ - Fe_7Mo_6 приведені у таблиці 1.3. R-фаза кристалізується в тригональній сингонії (просторова група $R\bar{3}$, № 148) і в гексагональному описанні її періоди ґратки дорівнюють $a = 0,10903$ нм, $c = 0,19342$ нм, в елементарній комірці розміщено 159 атомів.

Таблиця 1.3 Періоди ґратки, позиційні параметри та загальні теплові фактори атомів в структурах у фазах σ - CrFe та μ - Fe_7Mo_6

σ: CrFe; просторова група $P4_2/mnm(136)$; CrFe, $a = 0,87966$, $c = 0,45582$					
Атом	Позиція	x/a	y/b	z/c	$B (\text{\AA}^2)$
Fe1	8j	0,318	0,318	0,248	0
Fe2	8i	0,065	0,248	0	0
Cr1	8i	0,537	0,132	0	0
Cr2	4g	0,398	0,602	0	0
Cr3	2a	0	0	0	0
μ: Fe_7Mo_6; просторова група $R\bar{3}m(166)$; Fe_7W_6, $a = 0,4757$, $c = 2,584$					
Mo1	6c	0	0	0,167	0
Mo2	6c	0	0	0,346	0
Mo3	6c	0	0	0,448	0
Fe1	3a	0	0	0	0
Fe2	18h	0,833	0,167	0,257	0

Згідно з дослідженням [56], додавання титану до сплавів CoCrFeNi сприяє утворенню R-фази вже при концентрації 0,5 мол. %. У роботі [57] аналізували сплав $\text{CoCrFeNiTi}_{0,5}$, встановивши, що R-фаза присутня як у литому стані, так і після

відпалу при 1273 K протягом 6 годин. Автори дійшли висновку, що саме наявність цієї фази забезпечує високу твердість сплаву (52 HRC), яка зберігається стабільною. Наявність обмеженої кількості ВЕС з μ - і R-фазами ускладнює визначення критеріїв, що впливають на їх утворення.

1.4 Вплив елементів на структуру та фазовий склад ВЕС

Характеристики ВЕСів можна коригувати через кількість компонентів та їх вміст у сплаві. Присутність Al у складі ВЕС сприяє утворенню та стабілізації ОЦК структури, а при збільшенні вмісту вище еквімолярної кількості утворюється ОЦК твердий розчин, який стає домінувати у сплавах, які мали ГЦК структуру [58].

Додавання міді до високоентропійних сплавів сприяє формуванню гранецентрованої кубічної структури, тоді як алюміній спричиняє появу одного або двох твердих розчинів із об'ємноцентрованою кубічною структурою [59]. Підвищення вмісту міді в сплаві FeCoNiCrCu_x від 0 до 1 моля приводить до формування двох ГЦК твердих розчинів, що відрізняються концентрацією міді.

Легування марганцем в системі CoCrFeNi не змінює фазовий склад, і сплав зберігає ГЦК структуру, що свідчить про стабілізуючий ефект Mn на ГЦК структуру [60]. Однак, при додаванні V або в поєднанні з Mn, утворюється ГЦК твердий розчин і σ -фаза, що вказує на схильність V до утворення інтерметалідів [61], оскільки V несумісний з іншими елементами через більший атомний радіус і формується σ -фаза.

Для високоентропійного сплаву $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$ збільшення концентрації алюмінію понад 0,4 моль сприяє утворення об'ємноцентрованої кубічної структури в однофазному гранецентрованому кубічному твердому розчині. При подальшому зростанні його вмісту частка ОЦК фази збільшується [62]. При значенні величини $x = 2$, у сплаві формується однофазний ОЦК твердий розчин упорядкований за типом B2.

Додавання Cr до ВЕС може підвищити твердість, межу текучості, межу міцності на стиск і міцність. У сплавах системи Al-Co-Cr-Fe-Mo-Ni твердість

зростає до 200 HV, межа текучості в системі Al-Cr-Ti-Nb-V збільшується, а в системі Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni твердість, міцність і пластичність зростають при введенні Cr [63]. Це пояснюється тим, що Cr має здатність очищати зерна при литті і покращує механічні властивості.

Додавання Mo підвищує твердість і міцність ВЕС, але знижує їхню пластичність. Mo також сприяє утворенню твердих і крихких інтерметалідних σ - і μ -фаз, багатих на Cr і Mo, що приводить до підвищення твердості і міцності сплавів [64]. Зі збільшенням вмісту твердість сплавів $\text{CrFeNiV}_{0,5}\text{W}_x$ знизилася з 869 до 633 HV, тоді як твердість сплавів $\text{CrFeNi}_2\text{V}_{0,5}\text{W}_x$ збільшилася з 226 до 305 HV. Крім того, сплави $\text{CrFeNi}_2\text{V}_{0,5}\text{W}_x$ показали кращу пластичність при стиску, ніж сплави $\text{CrFeNiV}_{0,5}\text{W}_x$, що пояснюється збільшенням частки ГЦК твердого розчину [65].

1.5 Характерні риси високоентропійних систем

Високоентропійні сплави є особливим класом матеріалів, що мають унікальні властивості завдяки наявності таких чотирьох ключових ефектів: високоентропійного ефекту, спотворення ґратки, сповільненої дифузії та «коктейльного» ефекту [66].

Високоентропійний ефект. Велику кількість компонентів у складі ВЕС супроводжує підвищення конфігураційної ентропії, що пригнічує формування інтерметалідних та інших впорядкованих фаз, особливо при високих температурах. Це пов'язано з тим, що внесок ентропійного множника в енергію Гіббса збільшується зі зростанням температури, тоді як ентальпія залишається постійною. Таким чином, підвищена ентропія сприяє стабільності простих структур, таких як тверді розчини [67].

Ефект уповільненої дифузії. Високоентропійні сплави характеризуються значно нижчою швидкістю дифузійних процесів і фазових перетворень у порівнянні з традиційними сплавами. Це пояснюється кількома чинниками:

- Відмінності між атомами в кожному вузлі ґратки створюють нерівномірність зв'язків і локальної енергії. Атоми, що займають енергетично

стабільніші вузли, мають низьку ймовірність покинути їх, а при високій енергії вузла атоми швидше повертаються на свої місця.

- Різна активність елементів у складі ВЕС (особливо елементів із високою температурою плавлення) уповільнює узгоджену дифузію. Фазові перетворення, які вимагають перерозподілу всіх компонентів, також гальмуються менш активними елементами.

Ефект спотворення ґратки. Кристалічна ґратка ВЕС складається з атомів різного розміру, що неминуче приводить до її викривлення. Ці викривлення збільшують невизначеність положень атомів, підвищуючи конфігураційну ентропію. Це також зменшує інтенсивність максимумів на рентгенівських дифрактограмах і підвищує загальну вільну енергію ґратки.

Такі спотворення сприяють:

- Зміцненню твердого розчину завдяки ускладненню руху дислокацій [68].
- Зниженню електро- та теплопровідності через посилене електрон-фононне розсіювання [69].
- Уповільненню фазових перетворень, що покращує термічну стабільність матеріалу [70].

Попри це, спотворення ґратки не пояснює низьку міцність однофазних високоентропійних сплавів із ГЦК-ґраткою, що вказує на необхідність подальших фундаментальних досліджень [71].

«Коктейльний» ефект. Термін «коктейльний ефект» був уперше запропонований С. Ранганатаном [72]. Цей ефект полягає в тому, що властивості високоентропійних сплавів (ВЕС) не можна передбачити шляхом простого усереднення характеристик окремих компонентів. Визначальну роль відіграють взаємодії між різними елементами та фазами, а також спотворення ґратки. Завдяки цьому ефекту ВЕС демонструють унікальні комбінації фізичних і механічних властивостей, що відкриває широкі можливості для створення матеріалів із покращеними характеристиками [47].

1.6 Методи виготовлення ВЕС

ВЕС виготовляють різними способами. Найпоширенішим методом виробництва великих зразків високоентропійних сплавів є метод електродугової плавки. Зазвичай суміш порошків, змішаних у певних пропорціях, плавлять в атмосфері аргону. Плавку часто проводять в дугових плавильних печах з регулюванням температури до 3000 К. Однак цей метод не позбавлений недоліків, оскільки випаровування матеріалів з низькою температурою плавлення, таких як Mg і Zn, може відбуватися в поєднанні з тугоплавкими матеріалами, такими як Ti [73]. Індукційна плавка використовується рідше. Розплав заливають у мідні форми, які забезпечують відносно швидке охолодження. Потім готовий злиток переплавляють кілька разів для гомогенізації складу сплаву і відпалюють у твердому стані.

Швидкість охолодження є важливим параметром у виробництві ВЕС. Зокрема, було виявлено, що цей параметр сильно впливає на мікроструктуру [74]. Однак, якщо метод спінінгування розплаву [75], який традиційно використовується для виробництва аморфних сплавів, застосовується при досить високих швидкостях охолодження (10^5 - 10^6 К/с), формується напівкристалічна структура, яка суттєво відрізняється від структури об'ємного матеріалу [76].

Особливі властивості ВЕС, такі як висока корозійна стійкість і міцність, сприяли використанню цих матеріалів для створення покриттів різними методами. Наприклад, в [77] повідомляється про успішне отримання високоентропійних покриттів $\text{Ni}_x\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_{0,2}\text{Cr}_x\text{Si}_x\text{AlTi}_{0,2}$ методом термічного розпилення. Покриття 6FeNiCoCrAlTiSi було отримане за допомогою методу лазерного розпилення [78]. Плівки $(\text{AlCrTaTiZr})\text{N}_x$ та $(\text{AlCrTaTiZr})\text{O}_x$ були успішно синтезовані методом магнетронного розпилення [79,80].

Іскро-плазмове спікання – це метод ущільнення порошкових матеріалів, при якому через графітовий електрод і сам порошок пропускається імпульсний або неімпульсний постійний чи змінний струм. Основну роль у процесі ущільнення відіграє джоулеве нагрівання, а щільність, близька до теоретичної, може бути

отримана при більш низьких температурах спікання, ніж при звичайних методах спікання [81].

Лазерне легування – це метод отримання високоентропійних покриттів із заданими властивостями. Процес включає кілька етапів: спочатку готується порошкова суміш, яка наноситься на попередньо підготовлену поверхню підкладки, після чого за допомогою імпульсного або безперервного лазера відбувається розплавлення нанесених компонентів. Щоб запобігти забрудненню сторонніми домішками, легування здійснюється в атмосфері інертного газу, такого як аргон [82].

До основних переваг цього методу належать можливість формування модифікованих покриттів із високою твердістю та зносостійкістю, контрольованою глибиною (від кількох мікрометрів до кількох міліметрів), високодисперсною структурою та мінімальною зоною термічного впливу, а також забезпечення високої адгезії. Висока швидкість охолодження розплаву ($10^3 - 10^6$ K/c) допомагає зменшити сегрегацію компонентів і запобігти утворенню та зростанню крихких інтерметалідних сполук [83].

Одним із перспективних методів виготовлення ВЕС є механоактивований синтез або механічне сплавлення (МС). Одержання ВЕС за допомогою методу холодного сплавлення описано в роботах [84-89]. Цей метод має ряд переваг порівняно з традиційними методами синтезу ВЕС, які зазвичай дозволяють отримувати лише невеликі заготовки. Крім того, для розплавлення матеріалу за традиційними методами часто необхідне застосування дугового методу, що вимагає значних енергетичних витрат і багаторазової гомогенізації. Загалом, особливості методу холодного сплавлення залежать від конструктивних характеристик обладнання (тип млина), його функціональних параметрів (тип кульок, швидкість обертання, співвідношення об'єму кульок до об'єму порошку тощо) та матеріалу, що піддається механічній обробці. Основні характеристики цього методу можна знайти в огляді [90], а перспективи та основні етапи розвитку — в роботі [91].

Аналіз даних [84-89] свідчить, що синтез ВЕС різного складу зазвичай займає значний час, що може бути серйозним обмеженням. Мінімальний час синтезу становить 10 годин для сплавів AlFeMgTiZn [92], а максимальний — 160 годин [93]. Деякі сплави, синтезовані методом МС, не можуть бути отримані за допомогою традиційних методів синтезу ВЕС сплавів, хоча їх структура наближається до аморфного стану. Крім того, більшість отриманих сплавів були синтезовані традиційними методами виготовлення сипучих матеріалів.

Загалом, загальні особливості та недоліки, розглянуті в роботі [90] (наприклад, забруднення сировиною млинових елементів), притаманні і для ВЕС. Крім того, матеріал, отриманий цим методом, має вигляд порошку, тому для подальшого використання необхідно сформувати необхідний виріб певної форми, наприклад, гарячим пресуванням. Це ще один недолік методу МС.

1.7 Особливості структури ВЕС

У багатьох випадках високоентропійні сплави - це тверді розчини заміщення з ОЦК або ГЦК кристалічними ґратками. Схематичне розташування атомів в таких ґратках показано на рис. 1.2, а, б [94], в – ОЦК-структура $\text{Ti}_x\text{CoCrFeNiCu}_{1-y}\text{Al}_y$ з урахуванням спотворень, зумовлених різними розмірами атомів [95].

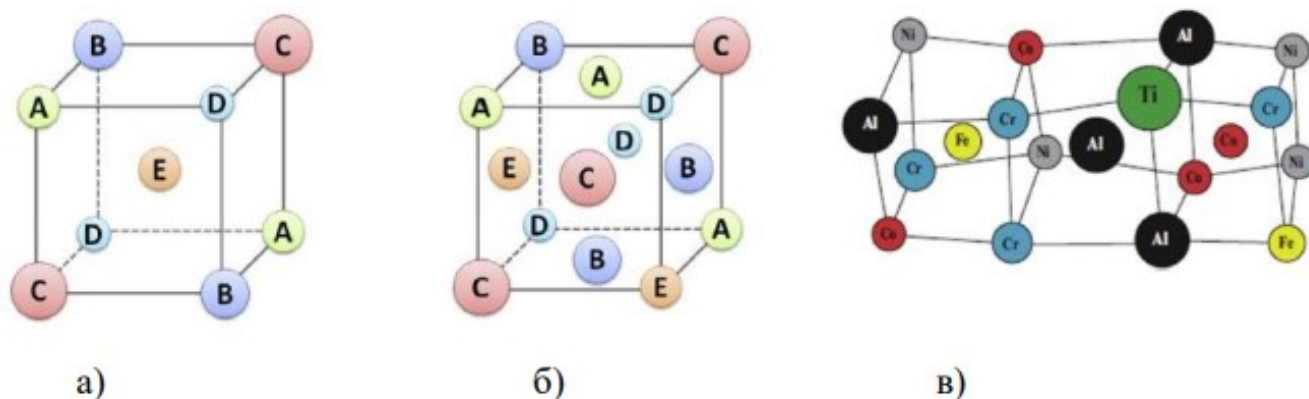


Рисунок 1.2 – Схематичне зображення кристалічної структури ОЦК (а) та ГЦК (б) п'ятикомпонентних високоентропійних сплавів [94] та кристалічна ОЦК структура сплаву $\text{Ti}_x\text{CoCrFeNiCu}_{1-y}\text{Al}_y$ з урахуванням атомних розмірів[95].

Значна кількість даних вказує на те, що склад ВЕС може бути неоднорідним, особливо коли структура має дендритний характер. Так, у роботі [96] дослідження елементного складу сплавів CrFeCoNiMn розглядається з точки зору формування сплаву в діаграмах стану CrFeCoMnNi з необмеженою розчинністю. При охолодженні зразка утворюються дендрити, збагачені на Cr, Fe, Co, в той час як міждендритні області збагачуються Mn, Ni. Додаткова обробка, така як відпал при 1100 °C, може змінити характер розподілу елементів, однак неоднорідність залишається на нанорівні. Враховуючи, що різниця в атомних радіусах для сплавів CrFeCoNiMn невелика і здатність до розподілу елементів у такій структурі майже однакова, цей ВЕС, та інші подібні, йому мають схожі особливості.

У роботі [97] було припущено, що взаємодія елементів впливає на розподіл елементів у дендритних, міждендритних областях та на мікроструктуру сплаву. Це було продемонстровано на прикладі сплавів CuCrFeNiMn. Автори дослідили, що сплави з єдиною ГЦК структурою завжди пов'язані з вмістом Cu, Ni та Mn. У роботі [98] підкреслено, що перехідні метали з ГЦК структурами в сплавах мають тенденцію до стабілізації цієї фази. Також наводяться приклади утворення ГЦК структур на основі перехідних металів, таких як Cu-Ni та Co-Fe, які є різними бінарними твердими розчинами [99]. Однак, CoCuFeNi є однофазним твердим розчином і тому пари Cu-Ni, Co-Fe в CoCuFeNi можуть бути об'єднані в єдиний фазовий простір Co-Cu-Fe-Ni. В результаті CuNi, CoFe і CoCuFeNi з'являються як окремі плями в одному твердому розчині. Аналогічно, CoFeNi, CoCrFeNi, CoCuFeNi, CoCuFeNi, CoCrCuFeNi, CoCrFeMnNi, CoCrFeNiTi, CoCuFeNiV, CrCuFeMoNi, CoCrCuFeMnNi та Al_{0.5}CoCrCuFeNi можуть бути однофазними ГЦК-структурами [100]. Цей результат не є несподіваним, оскільки високоентропійні сплави утворюють прості ГЦК, ОЦК тверді розчини, а за даними авторів [101] більшість відомих елементів віддають перевагу ГЦК і ОЦК структурам. За даними тих же авторів, існує 11 елементів перехідних металів з ГЦУ ґратками, серед яких Sc, Ti, Zr, Hf, Co, Tc, Ru, Re, Os, Cd і Zn. Крім того, Sc, Ti, Zr, Hf і Co зазнають структурних змін при високих температурах.

Параметр VEC , середня концентрація валентних електронів, обговорюється в [102] і пов'язаний зі структурними змінами сплаву. Збільшення вмісту Al у досліджуваних сплавах $AlCoCrCuFeNi_2$ сприяє поступовій зміні структури від ГЦК до ОЦК. Автори роботи [95] вважають, що така структурна трансформація повинна бути викликана деформацією на атомному рівні. Це пояснюється тим, що введення елементів з суттєво різними розмірами збільшує напруження на атомному рівні, що, в свою чергу, підвищує енергію деформації. Отже, перехід від ГЦК до ОЦК структури веде до зменшення вільної енергії і відповідного зменшення напружень на атомному рівні [103]. Мікроструктура та властивості сплаву значною мірою залежать від способу виготовлення та подальшої термічної і механічної обробки. ВЕС дуже чутливі до цих обробок [100].

1.8 Фізичні властивості ВЕС

Багато досліджень різних високоентропійних сплавів підтверджують, що тип їхньої кристалічної структури є важливим для визначення їхніх механічних властивостей. Наприклад, сплави з ОЦК структурою зазвичай мають високу межу плинності, але характеризуються низькою пластичністю. Натомість сплави з ГЦК структурою відзначаються високою пластичністю, проте мають низькі значення межі плинності [100].

Деякі ВЕС мають унікальні механічні властивості. Наприклад, жароміцний сплав $VNbMoTaW$ демонструє високу межу плинності (> 600 МПа) навіть при температурі 1673 К, що значно перевищує характеристики жароміцних сплавів. Проте його пластичність при кімнатній температурі залишається низькою, а густина — вищою, ніж у традиційних жароміцних сплавів на основі нікелю [104].

У дослідженні [105] встановлено, що високоентропійний сплав $CoCrFeMnNi$ вирізняється винятковими низькотемпературними механічними властивостями та високою в'язкістю руйнування. Зі зниженням температури до 77 К його пластичність і межа плинності зростають. Це робить сплав перспективним для застосування в низькотемпературних умовах. Проте подальші дослідження

показали, що сплави з меншою кількістю елементів або не еквіатомними композиціями можуть мати вищу міцність або кращу в'язкість [106,107].

На відміну від масивних ВЕС, зразки меншого масштабу, такі як плівки NbTaMoW, демонструють надзвичайно високі значення межі плинності (4–10 ГПа) та значну пластичність [108]. Крім того, плівки з ВЕСів мають покращену стабільність при високих температурах. Поєднання цих властивостей робить плівки із ВЕС новим класом матеріалів, що підходять для застосування в компактних пристроях, які працюють під великими механічними навантаженнями та в умовах високих температур [109].

Дослідження теплопровідності та теплового розширення високоентропійних сплавів наразі в літературі висвітлено недостатньо. В цілому, теплопровідність високоентропійних сплавів є нижчою, ніж у чистих металів, що пов'язано з викривленнями кристалічної ґратки. Зниження теплопровідності також може бути пов'язано з наявністю нанозерен та включень, які часто утворюються під час лиття (рис. 1.3). Серед механізмів, що знижують теплопровідність, відзначають рівнозначний внесок електронної та фононної складових у теплопровідність ВЕС, на відміну від чистих металів [110].

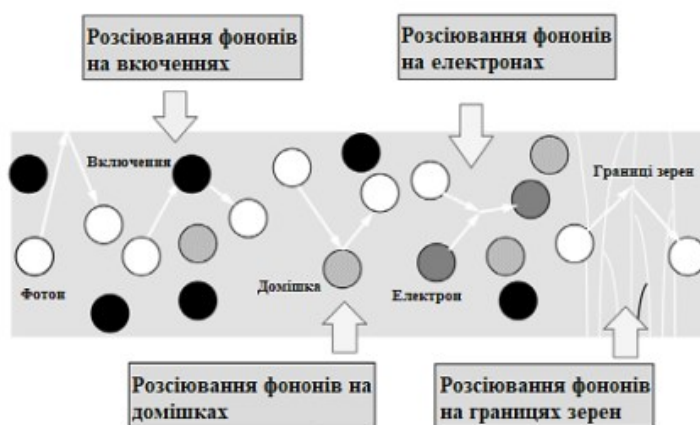


Рисунок 1.3 – Різноманітні механізми, що викликають зниження теплопровідності ВЕС-покриттів [110].

Сплав $Al_xCoCrFeNi$ був досліджений з метою визначення коефіцієнтів теплового розширення та теплопровідності. На відміну від чистих металів, де

теплопровідність зменшується зі збільшенням температури, у високоентропійних сплавах вона зростає. Це можна пояснити збільшенням розміру кристалічної ґратки внаслідок термічного розширення, що веде до підвищення вільного пробігу електронів та зниження концентрації носіїв зарядів [111,112].

Високоентропійні сплави характеризуються відмінною корозійною стійкістю. Наприклад, сплав $\text{AlCoCrCu}_{0,5}\text{FeNiSi}$ демонструє кращу стійкість до корозії в хлоридному та кислотному середовищах за кімнатної температури порівняно з нержавіючою сталлю 304S. Однак у хлоридних розчинах він більш схильний до пітінгової корозії, ніж сталь 304S [113]. Зі зростанням температури його корозійна стійкість знижується в обох середовищах, причому цей ефект сильніше проявляється в кислотах через майже повну відсутність пасивації. У розчинах NaCl при температурах, що перевищують кімнатну, корозійна стійкість сталі 304S стає вищою, ніж у $\text{AlCoCrCu}_{0,5}\text{FeNiSi}$ [114].

Зазвичай додавання алюмінію негативно впливає на корозійну стійкість високоентропійних сплавів. Наприклад, його введення до складу $\text{CrFe}_{1,5}\text{MnNi}_{0,5}$ знижує стійкість у кислотних середовищах і погіршує опір пітінговій корозії в хлоридних розчинах [115]. Водночас сплав $\text{Al}_{0,5}\text{CoCrFeNi}$ демонструє вищу корозійну стійкість у NaCl порівняно з нержавіючою сталлю 304L, однак ця перевага втрачається після старіння в діапазоні температур 623–1223 К [116]. Основним фактором зниження стійкості в сірчаній кислоті є недостатня ефективність захисної оксидної плівки алюмінію [116].

Електричний опір високоентропійних сплавів у литому стані зазвичай становить $1 \cdot 10^{-6}$ – $2,2 \cdot 10^{-6}$ Ом·м [117], що на 1–2 порядки перевищує показники металів і наближається до значень аморфних сплавів. Високий опір пояснюється значними викривленнями кристалічної ґратки, які збільшують електрон-фононне розсіювання [118]. Температурна залежність питомого опору для сплавів $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ схожа на таку у традиційних сплавів, але температурний коефіцієнт опору у них значно нижчий [119].

Магнітні властивості ВЕС здебільшого вивчалися для систем, що містять Al , Co , Cr , Cu , Fe , Ni , Ti , з вмістом понад 50 ат.% феромагнітних металів (Fe , Co , Ni).

Ці сплави можуть бути парамагнітними або феромагнітними, з намагніченістю насичення в межах $0,2-1 \cdot 10^{-2}$ А/м [120].

1.9 Концепція високоентропійної кераміки

Високоентропійна кераміка (ВЕК) характеризується одночасним введенням кількох компонентів (зазвичай п'яти і більше) у приблизно еквімолярних співвідношеннях у кристалічну ґратку. Висока ентропія змішування сприяє стабілізації твердофазних розчинів і запобігає фазовому розділенню. Наприклад, багатокомпонентні оксиди, карбіди, нітриди та бориди є типовими прикладами ВЕК [121,122].

Перехідні метали, у вигляді сполук карбідів, боридів і нітридів Zr, Ta, Hf та Nb, мають високі температури плавлення, що робить їх чудовими кандидатами для застосування в екстремальних умовах, таких як двигуни аерокосмічної техніки, ядерні реактори та ріжучі інструменти. Наприклад, ВЕК на зразок $(\text{Ti}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Zr}_{0.2})\text{C}$ можуть використовуватися як теплоізолятори в турбінних двигунах або на теплових електростанціях, де критично важливе управління теплом. Крім того, ВЕК можна застосовувати в технологіях акумуляторів та системах зберігання водню завдяки їхній хімічній стабільності та стійкості до високотемпературного окислення [123-125].

Двофазні карбідно-боридні кераміки також активно досліджуються багатьма науковцями. Метод спікання за допомогою імпульсного плазмового пресування (SPS) дозволяє отримувати зразки з компактністю до 99%. Останнім часом увага дослідників переходить від ВЕК до багатокатіонних або композиційно складних керамік, які містять більше п'яти елементів із нееквімолярним складом середньої ентропії [126-130]

Суттєвою інновацією у виробництві ВЕК є використання методу горіння в умовах ультрависокої гравітації. Цей підхід дозволяє розробляти високоентропійні кераміки з покращеними властивостями за рахунок екстремальних умов, що особливо корисно для передових застосувань [131, 132]. Цей метод застосовується

до БЕК на основі перехідних металів, таких як карбіди, борида та нітриди (наприклад, Zr, Ta, Hf, Nb), які завдяки своїм високим температурам плавлення є особливо придатними для роботи в агресивних середовищах [122,125,133].

БЕК із високою конфігураційною ентропією, стабілізованою в однофазному стані, мають виняткові механічні, окисні та термічні властивості. Ультрависокоентропійна кераміка є особливо придатною для використання при високих температурах, що робить її перспективною для ракетних сопел, реакторів та гіперзвукових літальних апаратів [134–136].

Висновки до розділу 1

У розділі представлено огляд літературних даних, що стосуються основних характеристик і властивостей багатокомпонентних систем із еквімолярним складом, або близьким до нього, відомих як високоентропійні сплави. Розглянуто ключові методи синтезу та емпіричні параметри, які застосовуються для прогнозування та формування таких сплавів.

Розглянуто структурні особливості ВЕС та проведено порівняння їхніх структур із кристалічними та аморфними металічними сплавами. Результати свідчать, що "ідеальний" стан твердого розчину досягти практично неможливо, оскільки отримані структури часто виявляють неоднорідності, іноді навіть на макроскопічному рівні. При цьому в ближньому впорядкуванні формуються специфічні конфігурації, що не відповідають ідеальному твердому розчину, хоча це питання залишається малодослідженим.

Практичне застосування ВЕС на сьогодні обмежене, головним чином через низьку ефективність існуючих методів їх отримання (невеликі обсяги, тривалі процеси тощо). Отже, розробка технологій для створення матеріалів на основі ВЕС, придатних для промислового використання, а також вивчення змін їхніх властивостей під час експлуатації є актуальними напрямками досліджень.

РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1 Виготовлення сплавів

Сплави для дослідження були отримані методом аргонно-дугового переплаву в печі МІФІ-9-3 (рис. 2.1). Зразки з чистих компонентів (не нижче 99,9 % ваг.) виплавлялись на мідній водоохолоджуваній подині в 6 округлих лунках по периметру циліндричного об'єму печі. По центру подіни у більшій лунці розміщували геттер з титану, який на початку плавки проплавляли з метою зв'язування залишкового кисню в атмосфері печі після форвакуумної відкачки та промивки чистим аргонном. В якості електрода слугував циліндричний вольфрамовий стержень діаметром 10 мм, заточений з однієї сторони. До електрода підведено водяне охолодження, що робить його невитратним, навіть при плавці тугоплавких металів, наприклад W. Для однорідності сплавів за хімічним складом їх переплавляли до 5 разів. Після завершення плавки сплави охолоджуються в лунках зі швидкістю 80 – 300 К/с. Контроль хімічного складу за втратою маси при плавці відбувався після охолодження, яка в більшості випадків не перевищувала 0,2 % ваг.

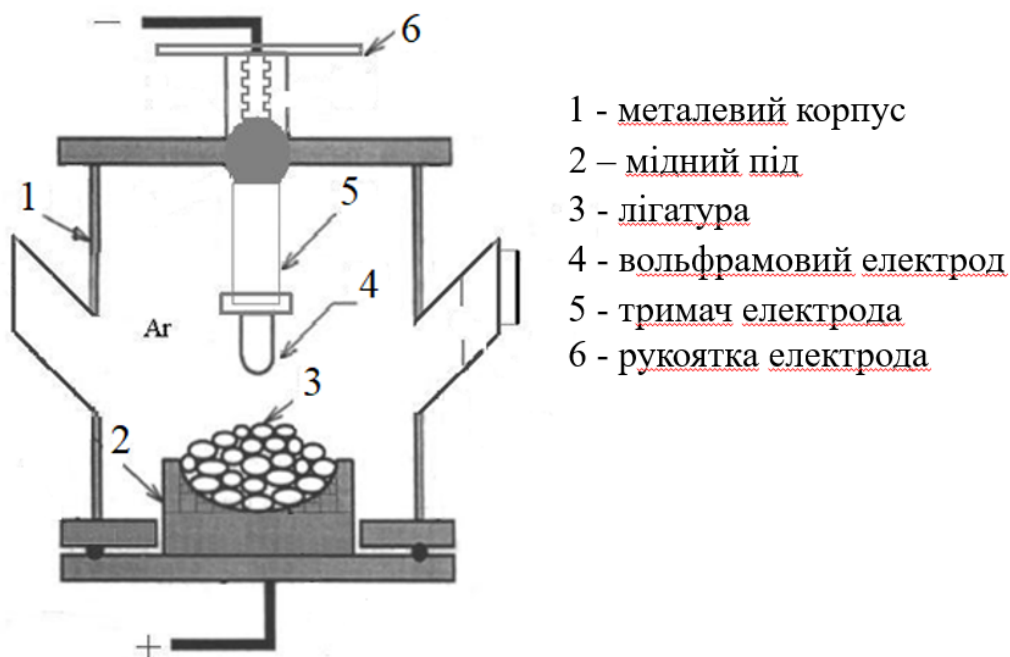


Рисунок 2.1 – Схематичне зображення аргонно-дугової печі

Для приготування середньоентропійної кераміки порошкові суміші диборидів (TiB_2 , ZrB_2 , HfB_2 , NbB_2 , TaB_2) безпосередньо засипали в графітову пресформу з покриттям із BN. Консолідацію проводили гарячим пресуванням (ГП) в атмосфері CO/CO_2 . Швидкість нагріву становила $100\text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$ до температури $2000\text{ }^\circ\text{C}$. Після досягнення заданої температури прикладався тиск 32 МПа з подальшою витримкою 15 хв . Охолодження до температури $1400\text{ }^\circ\text{C}$ відбувалось зі швидкістю $100\text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$, а до кімнатної температури в камері печі гарячого пресу.

Дослідження стійкості до окиснення високоентропійних сплавів було проведено в електричній печі опору в середовищі спокійного повітря при температурі $900\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$ з періодичним зважуванням зразків через 3, 5, 10, 25 та 50 годин. Оцінку жаростійкості сплавів проводили за зміною питомої маси зразків q ($\text{мг}/\text{см}^2$) та швидкості окиснення V_q ($\text{мг}/\text{см}^2 \times \text{год}$). Зразки розмірами $4 \times 4 \times 6\text{ мм}$ попередньо було піддано шліфуванню з використанням абразиву зернистістю від 600 до 1000 мкм, потім зразки промивали у спирті. Зважування зразків до та після окиснення проводили з використанням високоточних (до 4 знаку) електронних ваг фірми Radwag.

2.2 X - променевий фазовий аналіз

Рентгеноструктурний аналіз ґрунтується на унікальності періодів кристалічної ґратки кожної фази та розміщенню в ній атомів певного сорту, що проявляється у вигляді характерного набору дифракційних ліній. Аналізуючи ці спектри, можна визначити якісний і кількісний склад фаз у зразку. Рівняння дифракції вперше було виведене Лауе у 1912 році у векторній формі. Для наглядності, виходячи з припущення, що рентгенівські промені можуть відбиватися від атомних кристалографічних площин, Вульф та батько і син Бреґгі вивели аналогічне рівняння в 1913 році у скалярній формі.

Нехай на систему еквівалентних атомних площин з міжплощинною відстанню d падає пучок X-променів під кутом θ (рис.2.2). При певних значеннях кута будуть спостерігатися максимуми дифракції в напрямку відбитого пучка.

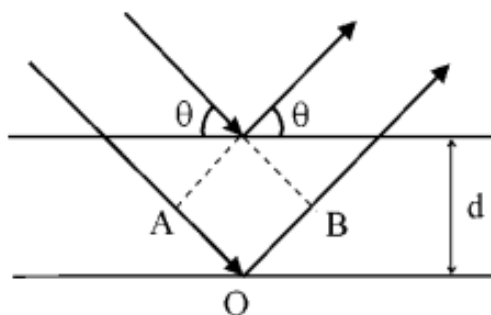


Рисунок 2.2 - Відбивання рентгенівських променів при дифракції від сімейства атомних площин. θ – кут падіння променя, d – міжплощинна відстань.

Коли різниця ходу променів при розсіюванні від сусідніх паралельних площин $(AO + OB) = 2d \sin(\theta)$ буде рівна цілому числу n довжин хвиль λ , тоді промені будуть у фазі і, в результаті інтерференції, підсилюватимуться лише за певного кута відбиття. Математично це описується законом Вульфа-Брегга:

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

Дане рівняння пов'язує довжину хвилі λ та кут 2θ відносно падаючого променя під яким буде спостерігатись дифракційний максимум від сімейства площин з міжплощинною відстанню d , n – порядок відбиття від площини.

Кристалоструктурні дослідження проведено із використанням дифрактометра Ultima IV фірми Rigaku (рис.2.3) в фокусуючій θ - θ – геометрії Брегга-Брентано на мідному монохроматичному випромінюванні. Монохроматизацію рентгенівських променів здійснювали зігнутим графітовим монохроматором, встановленим на дифрагованому пучку. Таке розміщення монохроматора селективно очищає дифракційну картину від K_β – складової характеристичного випромінювання, фону від гальмівного спектру трубки та флюорисцентного фону від атомів зразка. В нашому випадку це мало суттєве значення, оскільки в більшості зразків були присутні атоми Fe, які в значній мірі поглинають і перевипромінюють кванти мідного випромінювання, створюючи флюорисцентний фон. Зйомку проводили в інтервалі кутів $2\theta = 10 - 120$ градусів із кроком реєстрації – 0,04 град. та часом витримки у кожній точці – 2 с.



Рисунок - 2.3 Дифрактометр Ultima IV та його гоніометр (радіус 285 мм)

Первинна обробка одержаних спектрів здійснювалась на програмному комплексі PDXL з використанням повнопрофільного аналізу. Одержані дані містять інформацію про міжплощинні відстані, інтенсивність та ширину дифракційних піків. Проте, у випадку багатофазності зразка і перекриванні профілів чи кристалографічної текстури фаз, необхідно додатково проводити розрахунки.

Тому для обробки спектрів використовували програмне забезпечення для аналізу дифрактограм методом Рітвельда (PowderCell 2.4, Match! 4). Суть цього методу полягає в порівнянні експериментальної дифрактограми з теоретично розрахованим спектром суміші певної кількості полікристалічних фаз. Критерієм достовірності служить найкраще співпадіння теоретичної та експериментальної картин після уточнення заданих параметрів.

Вхідними даними для розрахунку теоретичної дифрактограми служать періоди ґраток та координати атомів в конкретній просторовій групі симетрії для всіх фазових складових. При відсутності таких даних у літературі, ці значення повинні описувати стартову модель кристалічної структури і при розрахунку підлягають уточненню. Для кожної із фаз необхідно вибрати, якою функцією (Гаус, Лоренц, псевдо-Voigt) апроксимувати профілі та характер зміни півширини її піків від кута дифракції функцією Кагліоті:

$$FWHM^2 = f(U, V, W) = U \cdot \tan^2 \theta + V \cdot \tan \theta + W, \quad (2.2)$$

де $FWHM$ - повна ширина на половині висоти дифракційного максимуму. При необхідності вказати можливий тип текстури з конкретним кристалографічним напрямком текстурованості. В якості загальних вхідних даних для уточнення задаються шкальний фактор, ступінь полінома функції фону, загальний тепловий фактор, величина зсуву зразка з осі гоніометра та нульове положення детектора. Як константи, при розрахунках задаються параметри експерименту – довжина хвилі випромінювання, наявність в спектрі $K\alpha$ – дублету, співвідношення інтенсивностей ліній дублету та геометрія експерименту.

Для опису текстури в зразках використовувалась текстурна модель Марша-Далласа. Відповідно до цієї моделі, поправка інтенсивності для будь-якого максимуму hkl здійснюється шляхом введення множника повторюваності, який коригує вплив орієнтації кристалітів на результати дифракційного аналізу:

$$M_{hkl} = \sum_{i=1}^m (\tau^2 \cdot \cos^2 \varphi_i + \tau^{-1} \cdot \sin^2 \varphi_i)^{-\frac{3}{2}} \quad (2.3)$$

де m – множник повторюваності еквівалентних площин $\{hkl\}$;

φ_i – найменше значення кута з нормаллю до даної площини $(hkl)_i$ та заданим вектором текстури.

Згідно з виразом, при відсутності текстури $\tau = 1$, при $0 < \tau < 1$ значення $M_{hkl} > 1$, і інтенсивність максимуму hkl збільшується порівняно з нетекстурованим зразком. У випадку, коли $\tau > 1$, значення $M_{hkl} < 1$, і інтенсивність максимуму hkl стає меншою в порівнянні з нетекстурованим зразком.

2.3 Металографічний аналіз

Для дослідження структурного стану легованих зразків був застосований металографічний аналіз. Для цього зразки фіксували в струбчині, що дозволяло отримати поперечний зріз зразка. Шліфування та полірування здійснювали механічним способом за допомогою спеціальних верстатів. Для шліфування

використовували абразивний папір з фракціями P800, P1000 і P1200. При зміні абразивної фракції змінювали і напрямок шліфування на кут 90 градусів, щоб досягти рівномірного зношування поверхні.

Після шліфування зразки піддавали подальшому поліруванню на ватмані, використовуючи алмазні пасти різних ступенів зернистості. Початково застосовували пасти з зернистістю АСМ 28/20 і АСМ 20/14, а завершували процес полірування пастою з дрібнішою зернистістю, такою як АСМ 5/3. Останній етап полірування проводили на спеціальному сукні з використанням пасти АСМ 0/1, щоб досягти максимально гладкої та дзеркальної поверхні зразка для подальшого вивчення структури.

2.4 Скануюча електронна мікроскопія

Для дослідження поперечних шліфів та поверхонь зразків після легування використовували методи електронної скануючої мікроскопії (СЕМ). Цей метод став необхідним через обмеження оптичної мікроскопії, оскільки вона не дозволяє отримати достатньо чітке зображення мікроструктури при невисоких збільшеннях (до 1000 разів). Такий підхід не забезпечує необхідної роздільної здатності для фіксації окремих структурних елементів, розміри яких можуть бути на рівні 50-100 нм. Тому для більш точного аналізу обрали СЕМ, що дозволяє отримати високу деталізацію при великих збільшеннях.

Мікроструктуру відполірованих зразків вивчали за допомогою скануючого електронного мікроскопу TESCAN VEGA 3 (рис.2.4), який оснащений системою енергодисперсійного спектрального аналізу (EDS). Це обладнання дозволяє не лише здійснювати високоякісне зображення зразків, але й проводити локальний хімічний аналіз окремих ділянок мікроструктури.

Використання EDS дає можливість детально дослідити розподіл хімічних елементів по зразку, визначити їх кількісні співвідношення та з'ясувати, як легуючі компоненти взаємодіють із матричним матеріалом. Завдяки цьому методу можна

отримати точну картину того, як змінюється склад і структура матеріалу після легування, що є важливим для оцінки його властивостей і ефективності легування.



Рисунок 2.4 – Скануючий електронний мікроскоп TESCAN VEGA 3

2.5 Вимірювання мікротвердості

Метод вимірювання мікротвердості за Віккерсом, який використовувався для дослідження, є одним із найбільш точних і широко застосовуваних способів визначення мікротвердості матеріалів. Для цього використовували мікротвердомір ПМТ-3, який дозволяє вимірювати твердість матеріалів на малих ділянках і з високою точністю.

Використовувана алмазна пірамідка має квадратну основу, а кут при вершині між протилежними гранями складає 136° . Це забезпечує чітке і точне нанесення відбитка в матеріалі, що дозволяє визначити його твердість. Важливим аспектом є те, що робоче навантаження при вимірюванні встановлювалося експериментально і для досліджуваних зразків становило 100 грамів.

Процес вимірювання мікротвердості здійснюється за методом відновленого відбитка, який полягає у застосуванні статичного навантаження на індентор (алмазний наконечник), який тримається на зразку протягом певного часу — зазвичай 10-12 секунд. Під впливом цього навантаження на поверхні зразка

утворюється характерний відбиток. Після зняття навантаження вимірюється діагональ відбитка, що залишив індентор. Величина цієї діагоналі безпосередньо корелює з мікротвердістю матеріалу, що дозволяє визначити, наскільки він стійкий до деформацій під дією зовнішніх навантажень. Цей метод дозволяє отримувати точні результати навіть на дуже малих ділянках зразка, що робить його незамінним для дослідження мікроструктури та механічних властивостей матеріалів з мікроскопічними розмірами зерна або з неоднорідною структурою.

Мікротвердість визначали як відношення прикладеного навантаження до умовної площі поверхні відбитка. Після вимірювання діагоналі відбитка мікротвердість розраховувалася за формулою:

$$H_{\mu} = \frac{P}{S} = \frac{2P \left(\sin \frac{\alpha}{2} \right)}{d^2} \approx \frac{1854}{d^2} \cdot 10 \quad (2.4)$$

де α – просторовий кут при вершині (136°);

d – діагональ відбитку, мкм;

P – нормальне навантаження, прикладене до пірамідки;

H_{μ} – мікротвердість зразка.

Для визначення похибки вимірювань використовували вираз:

$$\Delta H_{\mu} = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (H_{\mu}^i - H_{\mu}^{cp})^2} \quad (2.5)$$

Де H_{μ}^{cp} – середня мікротвердість за всією поверхнею зразка;

H_{μ}^i – i -те вимірювання мікротвердості;

n – кількість вимірювань мікротвердості

2.6 Визначення механічних властивостей

Механічні властивості матеріалів при кімнатній температурі були досліджені за допомогою приладу «Мікрон-гама», який автоматично реєструє діаграми

«навантаження-глибина занурення індентора». Мікроіндентування здійснювали при максимальному навантаженні до 100 г за допомогою пірамідки Берковича (алмазної трикутної пірамідки з кутом між гранню та віссю 65°) з автоматизованим циклом навантаження та розвантаження, тривалість якого становила 30 с, а швидкість навантаження — 0,1 Н/с. Цей тип пірамідки забезпечує високу точність вимірювання глибини занурення завдяки гострій вершині.

Навантаження та розвантаження виконувались через електромагнітний механізм, що діяв на тримач індентора. Точність визначення навантаження P становила 10^{-3} Н, а точність вимірювання глибини занурення індентора — 2,5 нм. Параметри $P, h_{max}, h_{ост}, h_c, H, E$, визначалися автоматично на основі даних, отриманих з близько 2000 точок діаграми індентування (рис. 2.5). Увесь процес випробувань і запису діаграм керувався за допомогою спеціального програмного забезпечення.

Методика отримання достовірних значень механічних характеристик пружності, міцності та пластичності матеріалів з діаграм індентування була вдосконалена та розвинена Олівером та Фарром [137]. Вона дозволяє встановити взаємозв'язок між параметрами діаграми та формою і розмірами відбитка під час навантаження та розвантаження.

Ця модель ґрунтується на припущенні, що в разі пружно-пластичної деформації матеріалу під індентором, початкова стадія розвантаження є виключно пружною. Це припущення правильне, якщо розвантаження відбувається після завершення процесів під індентором, коли навантаження та розвантаження є зворотними процесами, що можна описати методами теорії пружності. В результаті, було отримано вираз для модуля Юнга:

$$E^* = [(dp / dh_{max}) \cdot \sqrt{\pi}] / (2 \cdot \sqrt{F}) \quad (2.6)$$

де E^* - “ефективний” модуль пружності, величина, яка враховує пружну взаємодію матеріалу з індентором:

$$1 / E^* = (1 - \nu^2) / E + (1 - \nu_0^2) \cdot E_0 \quad (2.7)$$

де E - модуль Юнга матеріалу;

ν - коефіцієнт Пуассона;

індекс «0» відноситься до індентора;

F - площа проекції відбитка.

Значення ν зазвичай знаходяться в діапазоні 0,1-0,3, тому величини E і E^* відрізняються менше, ніж на 10% [138].

Величина $(d^p / dh)_{h-h_{max}}$ характеризує нахил гілки розвантаження на початковому етапі; визначається диференціюванням функції, яка пов'язує навантаження з глибиною занурення (рис. 2.5).

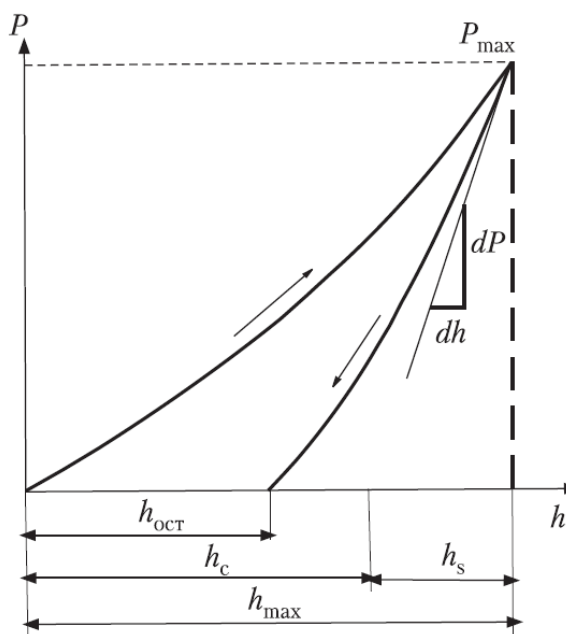


Рисунок 2.5 – Схематична ілюстрація процесів навантаження і розвантаження при індентуванні [139]

Величина h_c — це глибина занурення, на якій відбувається контакт між індентором та матеріалом після досягнення максимального навантаження. При цьому частина глибини занурення індентора, де контакт з матеріалом відсутній, через утворення заглиблення (*sink-in*) навколо індентора, була позначена як h_s (рис. 2.6). Для визначення величини h_c була використана методика [139], що ґрунтується на наступних виразах:

$$h_c = h_{max} - 0,75 \cdot \frac{P_{max}}{dP/dh_{max}} \quad (2.8)$$

$$h_s = 0,75 \cdot \frac{P_{max}}{dP/dh_{max}} \quad (2.9)$$

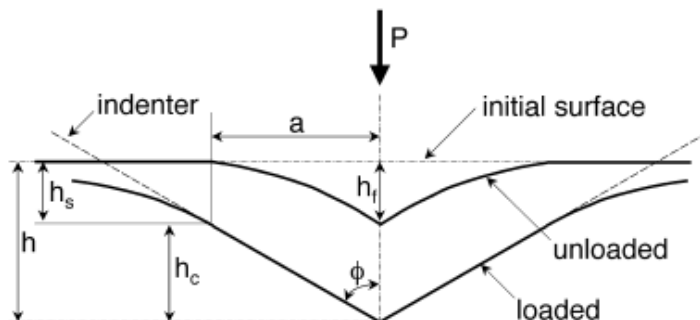


Рисунок 2.6 - Параметри, які характеризують контакт індентора з матеріалом при розвантаженні [140]

Відповідно, площа проекції “контактної” частини відбитка визначається (для індентора Берковича) як $F = 24,5 \cdot h_c^2$, а величина твердості – за допомогою виразу:

$$H = \frac{P_{max}}{F} \quad (2.10)$$

Таким чином, використання величин h_c та h_s для обчислення твердості і модуля пружності отримує фізичне пояснення. Характеристику пружної деформації при індентуванні зі ступенем деформації 9,8% визначали за формулою:

$$\varepsilon_{es} = \ln \sin \varphi (h_s / h_c) \quad (2.11)$$

де φ – кут заточки індентора;

h_s – глибина проникнення індентора, протягом якої контакт з матеріалом відсутній в результаті утворення в матеріалі поглиблення навколо індентора.

Величина межі плинності, вище якої при індентуванні починається пластичний плин матеріалу визначалася відповідно до рівняння:

$$\sigma_{es} = E_r * \varepsilon_{es} \quad (2.12).$$

При дифрактометричному вивченні багатокомпонентних зразків даної роботи, особливо після їх окиснення, реєструється велика кількість фаз різної симетрії. Проведення коректної розшифровки методом Рітвельда таких фазових сумішей вимагає знання атомної структури кожної з фаз, аналогічно даним приведеним у табл. 1.2 та табл. 1.3 для інтерметалідних фаз. В таблиці 2.1 надано інформацію про симетрію та періоди ґраток деяких оксидних сполук. Слід відмітити, що при повнопрофільному уточненні структур з моноклінною симетрією, кут β , як правило, фіксувався і уточненню не підлягав. Тому в таблицях відповідних розрахованих даних періодів ґраток в розділах 3 і 4 кут моноклінності не приведено

Таблиця 2.5 Кристалоструктурні характеристики оксидних фаз, виявлених при окисненні сплавів у даній роботі

Сполука	Сингонія	Просторова група, її номер	a , нм	b , нм	c , нм	β , град.
CrWO_4	моноклінна	C 1 2/m 1 (12)	0,9268	0,5822	0,4644	91,9
CrWO_4	ромбічна	F 2 2 2 (22)	1,3338	1,2889	0,5831	90
CoWO_4	моноклінна	P 1 2/c 1 (13)	0,4670	0,5687	0,4951	90
CoMoO_4	моноклінна	C 1 2/m 1 (12)	0,9666	0,8854	0,7755	113,8
MnMoO_4	моноклінна	C 1 2/m 1 (12)	1,0491	0,9530	0,7157	106,3
MnWO_4	моноклінна	P 1 2/c 1 (13)	0,4830	0,5760	0,4994	91,1
MnMoO_4	моноклінна	C 1 2/m 1 (12)	1,0491	0,9530	0,7157	106,3
NiMoO_4	моноклінна	C 1 2/m 1 (12)	0,9566	0,8734	0,7649	114,2
NiCrO_4	ромбічна	C m c m (63)	0,5484	0,8220	0,6127	90
V_3O_5	моноклінна	P 1 2/c 1 (13)	0,9859	0,5042	0,6991	109,5
V_2O_5	ромбічна	P m m n (59)	1,1512	0,3564	0,4368	90
$\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	моноклінна	P 1 21/a 1 (14)	1,5380	0,9044	1,7888	154,4
$\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$	ромбічна	P b c n (60)	1,2555	0,9021	0,9104	90
$\text{Fe}_2(\text{BO}_3)\text{O}$	моноклінна	P 1 21/c 1 (14)	0,3169	0,9384	0,9250	90,2
$(\text{Co}_{1.5}\text{Ti}_{0.5})(\text{BO}_3)\text{O}$	ромбічна	P n m a (62)	0,9281	0,3111	0,9401	90

РОЗДІЛ 3 ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРНОГО СТАНУ ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ПІСЛЯ ДУГОВОГО ПЕРЕПЛАВУ

3.1 Аналіз вибору складів сплавів відповідно до VEC та ентальпії змішування

Майже нульова ентальпія змішування ΔH_{mix} використовується як одна з умов утворення твердих розчинів, оскільки в бінарних сплавах велике від’ємне значення ΔH_{mix} сприяє формуванню стабільних інтерметалідних фаз. Проте, якщо ΔH_{mix} невелике або близьке до нуля, це не означає, що інтерметалічні фази не утворюються.

Для більшості сполук Лавеса C14 і C15 значення ΔH_{mix} є від’ємними (менше -10 кДж/моль атомів), тому вони легко ідентифікуються за цим критерієм.

Однак, для σ - і μ -фаз ΔH_{mix} складає близько -5 кДж/моль, тому вони не можуть бути виключені за цим критерієм. Така ж ситуація з іншими інтерметалідними фазами, які мають майже нульові значення ΔH_{mix} . В таблиці 3.1 приведені ентальпії змішування атомних пар елементів, що використовувалися при виготовленні сплавів у даній роботі. Таким чином, велике від’ємне ΔH_{mix} допомагає передбачати утворення інтерметалідних фаз, використання лише цього критерію не завжди дозволяє точно визначити їхню наявність.

Середня концентрація валентних електронів (VEC) є теж важливим параметром для прогнозування фазового складу високоентропійних сплавів. Таблиця 3.2 містить значення VEC для різних сплавів, досліджених в даній роботі. Як відмічалось раніше, для $VEC > 7,5$ ел/ат характерним є формування гранецентрованої кубічної структури, що забезпечує високу пластичність та стабільність твердої фази. Наприклад, у сплаві FeCoNiMnCr ($VEC = 8$ ел/ат) формується твердий розчин з ГЦК-структурою. У сплавах зі значеннями VEC у діапазоні 6,7–7,5 ел/ат можлива поява двофазних твердих розчинів (ГЦК + ОЦК). Натомість у FeCoNiMnCrB ($VEC = 7,17$ ел/ат), спостерігається утворення ГЦК, ОЦК твердих розчинів та виділення μ -фази, у сплаві FeCoNiCrMoWB ($VEC = 6,9$

ел/ат) утворюється 5 типів структур за участі бору. При $VEC < 6,7$ ел/ат переважає твердий розчин з об'ємноцентрованою кубічною граткою.

Таблиця 3.1 – Ентальпія змішування атомних пар елементів, кДж/моль. [141]

	B	Al	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Mo	W
B	0	0	-42	-31	-32	-26	-24	-24	0	-34	-31
Al		0	-16	-10	-19	-11	-19	-22	1	-5	-2
V			0	-2	-1	-7	-14	-18	5	0	-1
Cr				0	2	-1	-4	-7	12	0	1
Mn					0	0	-5	-8	4	5	6
Fe						0	-1	-2	13	-2	0
Co							0	0	6	-5	-1
Ni								0	4	-7	-3
Cu									0	19	22
Mo										0	0
W											0

Таблиця 3.2 Склад сплавів та відповідні їх значення VEC

Сплав	VEC , ел/ат	Сплав	VEC , ел/ат
FeCoNiMnCr	8	FeCoNiMnCrWB	7
FeCoNiMnCrB	7,2	FeCoNiCrMoW	7,5
FeCoNiAlMnCr	7,2	FeCoNiCrMoWB	6,9
FeCoNiAlMnCrB	6,6	FeCoNiAlVMo	6,8
FeCoNiMnCrW	7,7	FeCoNiAlVMoB	6,3
MnNiCoCuIn	8,3	MnNiCoCuGe	8,6

Отже, сплави з високим VEC схильні до утворення ГЦК-структур, тоді як низькі значення VEC сприяють формуванню ОЦК-фаз або інтерметалідних сполук.

Сплави приведені в таблиці 3.2, отримані переплавом вихідних компонентів в аргонно-дуговій печі. Після завершення плавки зразки кристалізуються на водоохолоджуваній подині зі швидкістю до 300 К/с. Такі умови одержання сплавів та їхній конкретний хімічний склад можуть формувати в них особливі структурні стани. Тому на першому етапі досліджень необхідно було вияснити відповідні методичні аспекти для інтерпретації одержаних дифракційних спектрів від литих зразків. Для цього було обрано два сплави – MnNiCoCuIn та MnNiCoCuGe . Присутність в цих зразках міді з великою позитивною ентальпією змішування може приводити до ліквідаційних процесів, а легування великими за розмірами атомами In та Ge потенційно створювати умови для протікання в сплавах процесів упорядкування.

3.2 Фазовий склад та мікроструктура сплавів MnNiCoCuIn та MnNiCoCuGe

Дифрактометрично в зразку MnNiCoCuIn зареєстровано дві фази з ГЦК ($a=0,3655$ нм) та ОЦК ($a=0,3026$ нм) ґратками в кількості 55 % ваг та 45 % ваг відповідно. Першим нестандартним фактом було те, що інтенсивності піків ГЦК фази суттєво відрізняються від теоретично розрахованих значень. Це може свідчити про текстурованість даної фази. Проведені розрахунки показали наявність текстури в ГЦК фазі вздовж осі текстурування (200) з коефіцієнтом текстури 0,45 в моделі Марча-Долласа (рис. 3.1).

Особливістю дифракційної картини ОЦК фази є наявність слабого надструктурного відбиття (100) на куті 29,5 град. Відповідні кристалоструктурні розрахунки вказують на можливість реалізації такої дифракційної картини при розміщенні в центрі ОЦК ґратки відносно великих атомів індію, а по вершинах кубічної ґратки різносортих атомів сплаву. Це свідчить про впорядкованість даної фази за типом B2. Дані спектрального аналізу вказують, що це світла складова (рис. 2, а) з підвищеним вмістом індію в кількості 15,1 ат.%. Отже темна складова відповідає ГЦК фазі зі збільшеним вмістом мангану та кобальту.

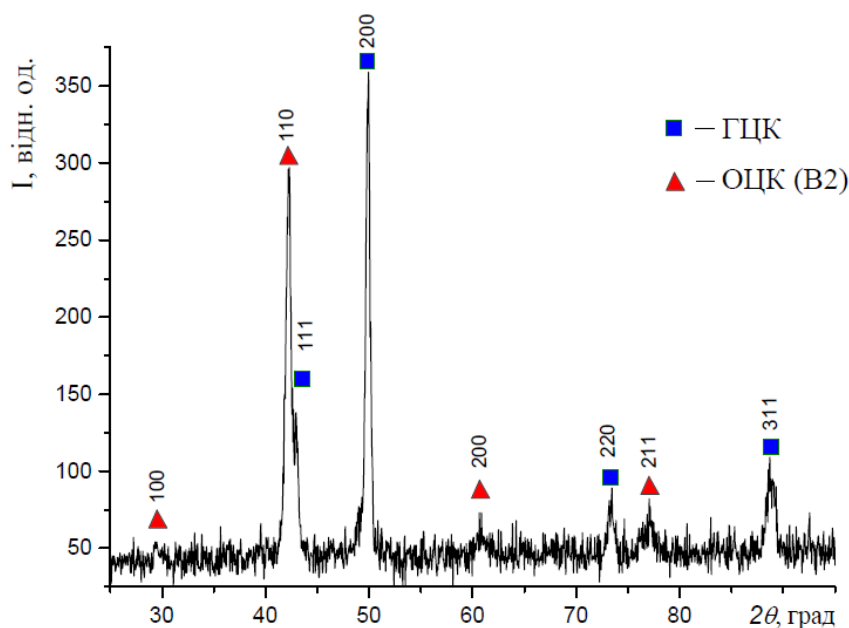


Рисунок 3.1 – Дифрактограма сплаву MnNiCoCuIn

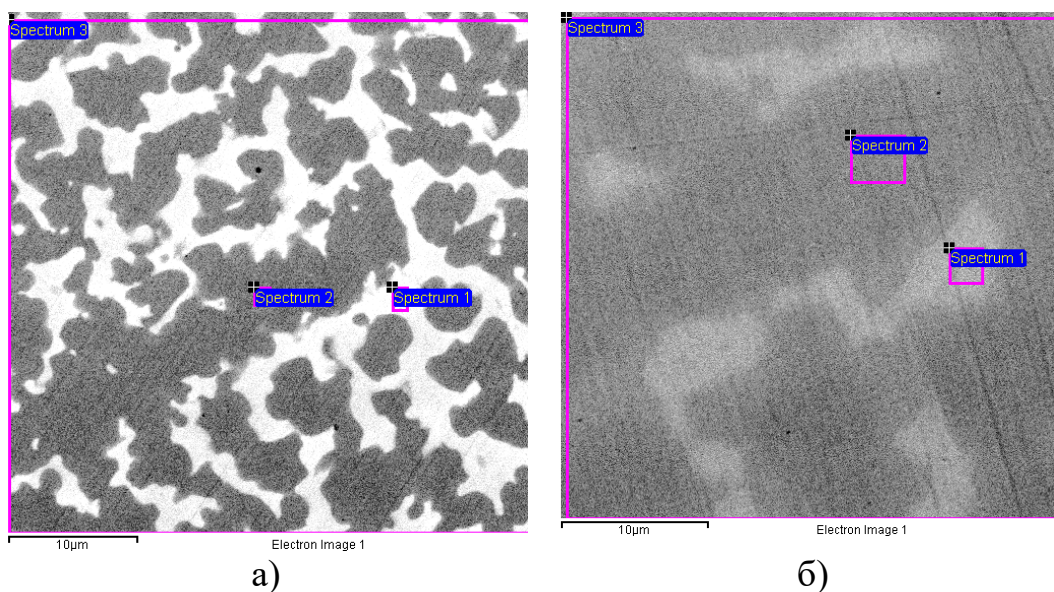


Рисунок 3.2 – EDX аналіз сплавів MnNiCoCuIn (а) та MnNiCoCuGe (б)

Про можливість реалізації таких структур свідчить і значення середньої електронної концентрації валентних електронів (VEC) в фазах сплаву, обчислене за даними хімічного складу згідно мікрорентгеноспектрального аналізу. Так, для світлої ОЦК фази воно становить 8,3 ел/ат, а для темної ГЦК фази відповідно – 8,6 ел/ат. Це корелює з тим, що ОЦК фаза, як правило, утворюється при меншому значенні VEC порівняно з ГЦК фазою.

Таблиця 3.3 Хімічний склад сплаву MnCoNiCuIn_5

Спектр	Хімічні елементи, ат. %				
	Mn	Co	Ni	Cu	In
1	28,81	7,96	15,69	32,40	15,14
2	38,40	27,77	20,28	12,51	1,04
3	36,18	19,34	19,49	19,47	5,53

Таблиця 3.4 Хімічний склад сплаву MnCoNiCuGe_5

Спектр	Хімічні елементи, ат. %				
	Mn	Co	Ni	Cu	Ge
1	35,79	9,53	19,43	20,12	15,15
2	36,52	21,67	19,54	17,74	4,54
3	35,97	18,30	19,03	20,03	6,66

Результати локального рентгеноспектрального аналізу сплаву MnCoNiCuIn_5 підтвердили наявність двох фаз. Первинна (темна) фаза складається з дендритів твердого розчину на основі системи Mn-Co-Ni-Cu , які містять невелику кількість In (1,04 ат.%) та значну кількість Cu (12,51 ат.%) (рис. 3.2 а; таблиця 3.3; спектр 2).

Вторинна фаза на основі системи Cu-Mn-Ni (світла) була збагачена індієм до 15,14% (рис.3.2 а; таблиця 3.2; спектр 1) і містить знижений вміст кобальту (7,96 ат.%). SEM-аналіз зображення мікроструктури (рис.3.2 а) показав, що кількість збагаченої індієм (світлої) фази становить 40,7%, що корелює з даними дифрактометричних досліджень.

Згідно даних рентгеноструктурних досліджень другий сплав MnNiCoCuGe однофазний з ГЦК структурою (рис. 3.3). Аналогічно спостерігається текстура вздовж того ж напрямку (200) з коефіцієнтом текстури 0,26. Однак, SEM дослідженнями виявляються дві складові світлого та сірого кольору (рис. 3.2 б).

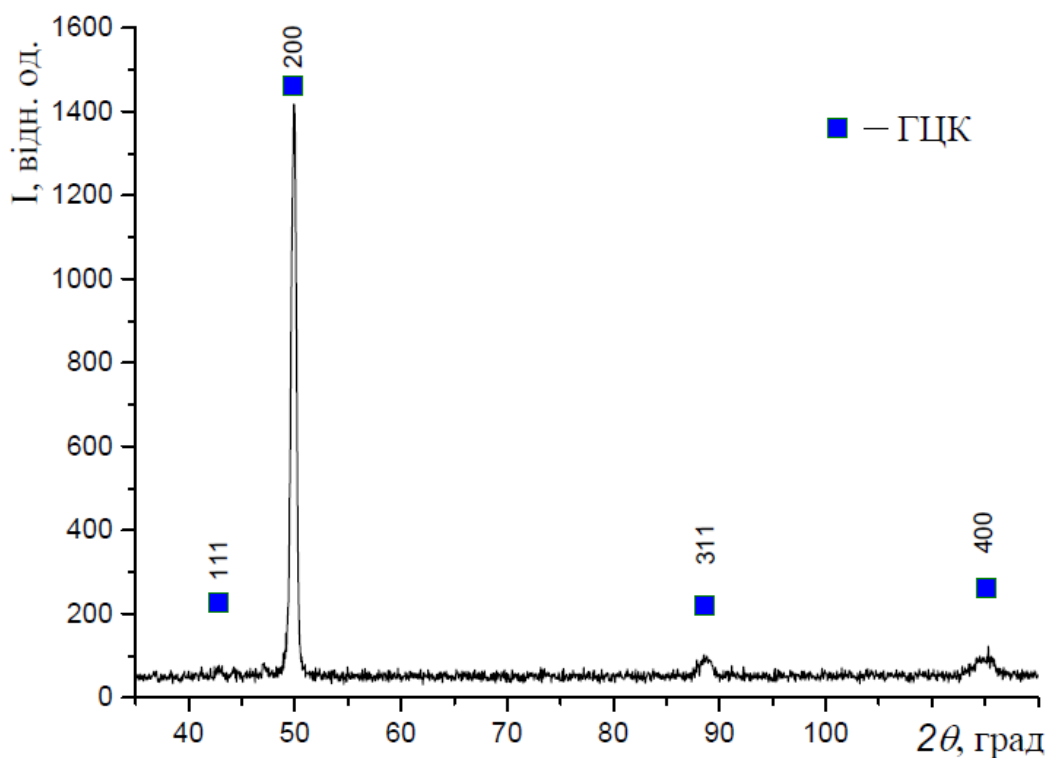


Рисунок 3.3 – Дифрактограма сплаву MnNiCoCuGe

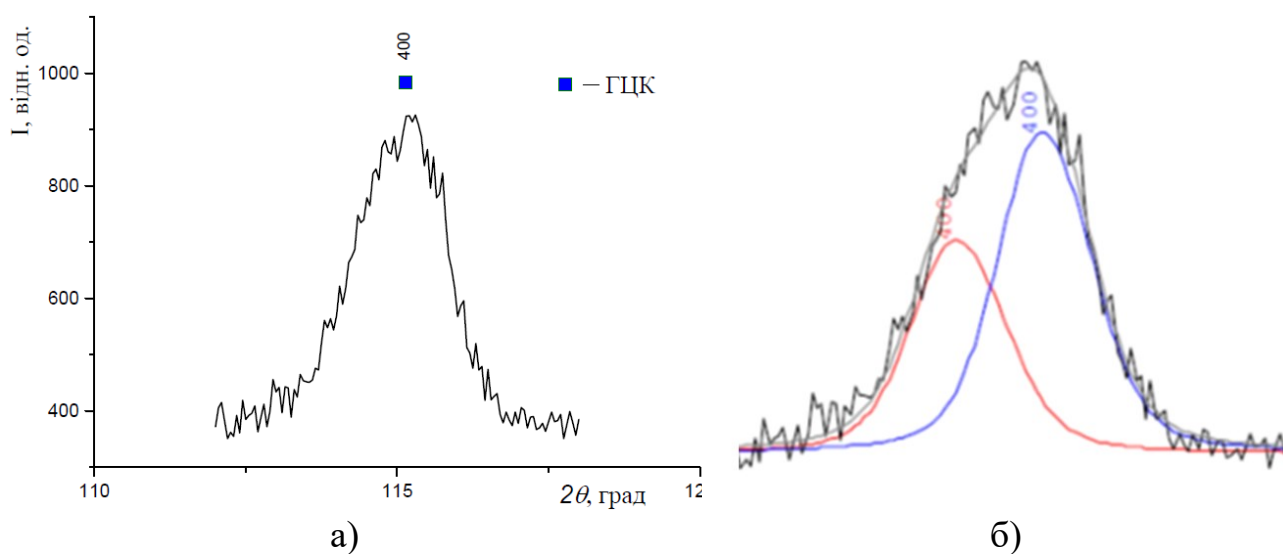


Рисунок 3.4 – Дифрактограма сплаву MnNiCoCuGe в околі максимуму (400).

Причиною такої розбіжності може бути формування двох ГЦК структур з близькими значеннями періодів кристалічних ґраток. Підтвердженням цьому є сильно розширений максимум на куті 115 град. Для остаточного в'яснення цього факту, було проведено прецизійне дифрактометричне дослідження форми піку (400) на куті 115 градусів з часом експозиції в точці до 19 секунд (рис. 3.4, а).

Проведена апроксимація даного максимуму (рис. 3.4, б) підтвердила присутність двох ГЦК фаз з періодами ґратки 0,3649 та 0,3667 нм у ваговому співвідношенні 69 % ваг і 31 % ваг відповідно

Хімічний склад двох фаз в сплаві MnCoNiCuGe_5 наведено в таблиці 3.4, але їх морфологічна структура дещо відрізняється (рис.3.2 б). Первинна (темна) фаза складається з дендритів твердого розчину на основі системи Mn-Co-Ni-Cu , які містять відносно невелику кількість германію (4,54 % ат.) та значну кількість кобальту (21,67 % ат) (рис.3.2 б , таблиця 3.4 , спектр 2).

Вторинна фаза на основі системи Cu-Mn-Ni (світла) була збагачена германієм до 15,15% (рис. 3.2 б, таблиця 3.4, спектр 1) і містить знижений вміст кобальту (9,53 ат.%).

Різниця у фазовому складі між двома сплавами особливо помітна в концентрації міді. У сплаві MnCoNiCuIn_5 вторинна фаза містить набагато вищу концентрацію міді (32,4%) порівняно зі сплавом MnCoNiCuGe_5 , де концентрація міді у світлій фазі становить 20,12%. У сплаві MnCoNiCuGe_5 обидві фази демонструють майже однакові концентрації марганцю (35,79% у сірій фазі, 36,52% у темній фазі) та нікелю (19,43% у сірій фазі, 19,54% у темній фазі). Однак у світлій фазі, збагаченій германієм, спостерігається знижена концентрація кобальту (9,53%). Примітно, що у вторинній (світлій) фазі обох сплавів присутня подібна кількість індію та германію.

На основі проведених досліджень можна сформулювати наступні практичні рекомендації.

1. В сплавах після аргонно-дугового переплаву, як правило, у фазах формується текстура по певному кристалографічному напрямку. Без її врахування кількісний фазовий аналіз буде некоректний.
2. За наявності вихідних елементів з радіусами, які суттєво відрізняються між собою, у фазах можуть формуватися впорядковані структури.
3. Присутність елементів з великою позитивною ентальпією змішування в сплавах після електродугового переплаву сприяє формуванню фаз одного структурного типу з близькими значеннями періодів ґратки.

3.3 Структурно-фазовий стан сплаву FeCoNiMnCr з додаванням W та B

Легування сплаву Кантора FeCoNiMnCr вольфрамом повинно приводити до формування в сплаві інтерметаліду типу Fe_7W_6 (μ - фаза), а подальше введення атомів бору сприятиме утворенню високотемпературних боридів за участі W, що дасть можливість використання одержаних сплавів при високих температурах.

Значення VEC сплавів знаходиться в інтервалі існування двофазної ОЦК+ГЦК структури. Отже, можна очікувати, що фазовий склад одержаних сплавів в залежності від легування буде містити тверді розчини із ГЦК та ОЦК структурами та високоентропійні інтерметалідні фази або бориди. Хімічний склад, валентна електронна концентрація та фазовий склад одержаних сплавів наведено в табл. 3.5.

Таблиця 3.5 Хімічний склад, валентна електронна концентрація, фазовий склад сплавів та періоди ґраток зареєстрованих фаз

Склад сплаву	VEC	Фазовий склад	Доля фази, % ваг	Періоди ґратки		
				a , нм	b , нм	c , нм
FeCoNiMnCrW	7.6	ГЦК	61	0,3620	-	-
		ОЦК	16	0,3145	-	-
		μ (Fe_7W_6)	23	0,4764	-	2,5776
FeCoNiMnCrWB	7.0	FeW_2B_2	51	0,5725	-	0,3142
		WB	37	0,3146	0,8350	0,3058
		$(\text{CrFe})_{23}\text{B}_6$	12	1,0579	-	-

Рентгеноструктурним аналізом встановлено, що при введенні до однофазного ГЦК сплаву Кантора FeCoNiMnCr вольфраму, спостерігається кардинальна зміна фазового складу із формуванням суміші твердих розчинів на основі ГЦК та ОЦК ґраток, а також виділення інтерметаліду типу μ -фази Fe_7W_6 . Додаткове введення бору спричиняє відхилення від правила визначення VEC і відбувається утворення трьох боридних фаз – FeW_2B_2 з тетрагональною та WB з

орторомбічною структурами і бориду $(\text{Cr,Fe})_{23}\text{B}_6$ з кубічною ґраткою, який має подібну структуру з відомим карбідом типу Cr_{23}C_6 (рис.3.5 та табл. 3.5)

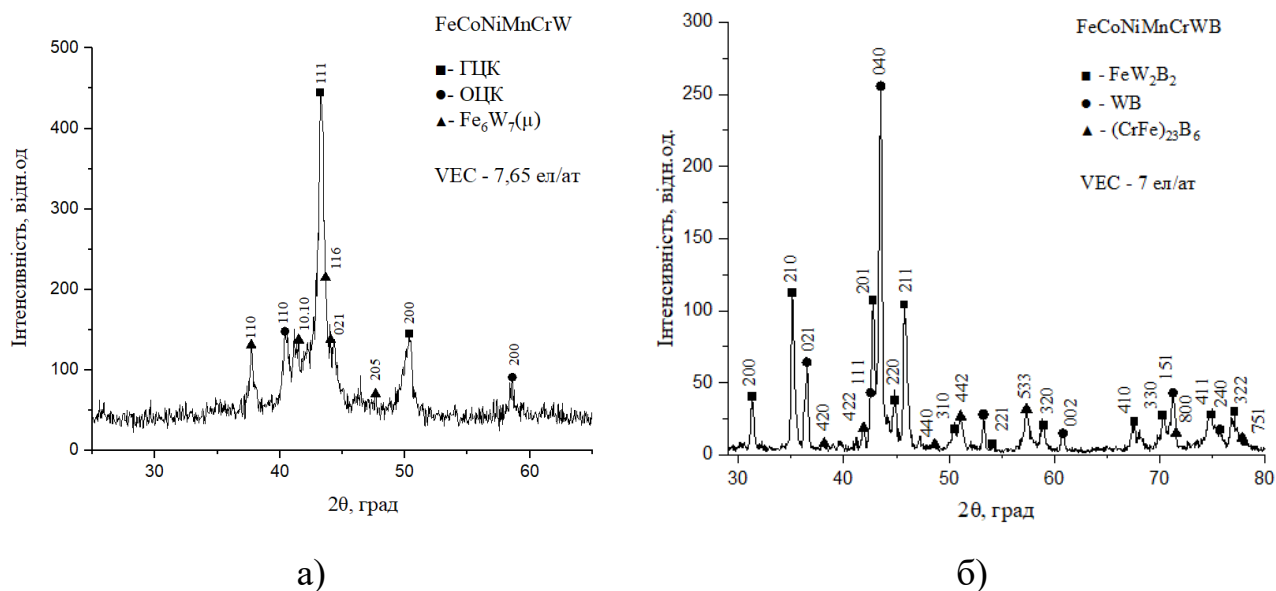


Рисунок 3.5 – Дифрактограми сплавів: (а) - FeCoNiMnCrW , (б) – FeCoNiMnCrWB

Дослідження мікроструктури методом скануючої електронної мікроскопії показало утворення в обох сплавах дендритної литої структури (рис. 3.6).

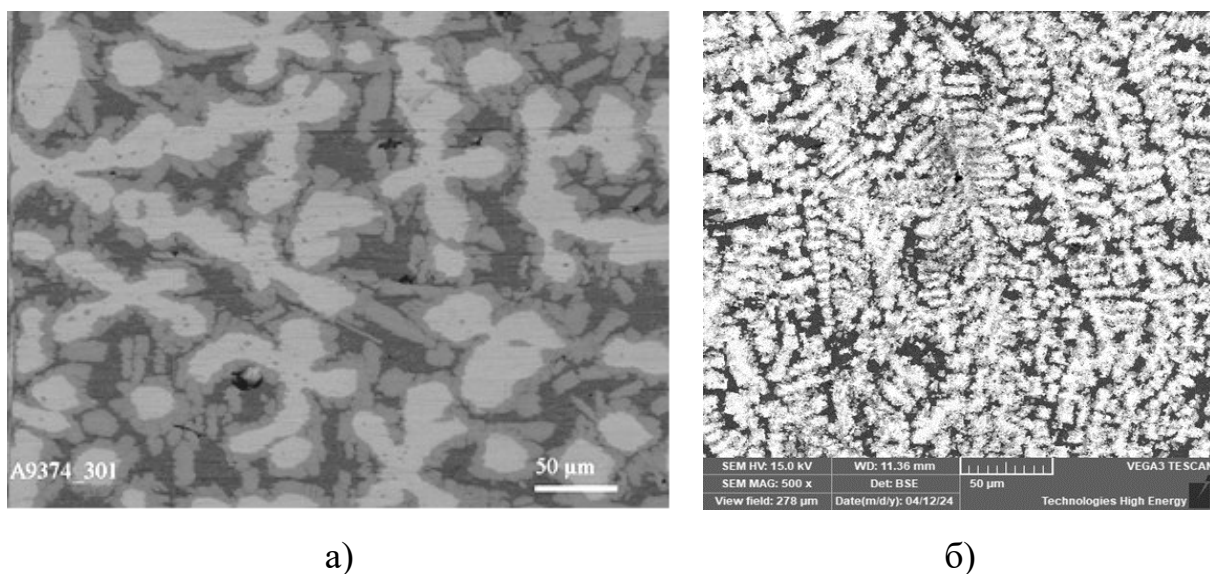


Рисунок 3.6 – Мікроструктура сплавів: (а) - FeCoNiMnCrW , (б) - FeCoNiMnCrWB

При кристалізації сплаву FeCoNiMnCrW первинним кристалізується твердий розчин заміщення з високим вмістом вольфраму, який має вигляд світлих дендритів. Зі зниженням температури утворюється багатокомпонентна μ -фаза, яка розташовується у вигляді світло-сірої облямівки навколо первинних дендритів ОЦК твердого розчину. З подальшим зниженням температури у міждендритному просторі відбувається кристалізація ГЦК твердого розчину (рис.3.6, а).

При введенні до сплаву бору спостерігається значне подрібнення дендритів, що свідчить про його модифікуючу дію. Аналогічно до сплаву FeCoNiMnCrW, при охолодженні сплаву з бором первинно кристалізується більш високотемпературна фаза з високим вмістом вольфраму – в даному випадку це борид WB (світлі дендрити), у вигляді облямівки формується FeW_2B_2 і останнім у міждендритному просторі кристалізується борид $(\text{Cr,Fe})_{23}\text{B}_6$.

З метою визначення вмісту компонентів у фазах сплаву було проведено дослідження розподілу елементів у характеристичних променях (рис. 3.7).

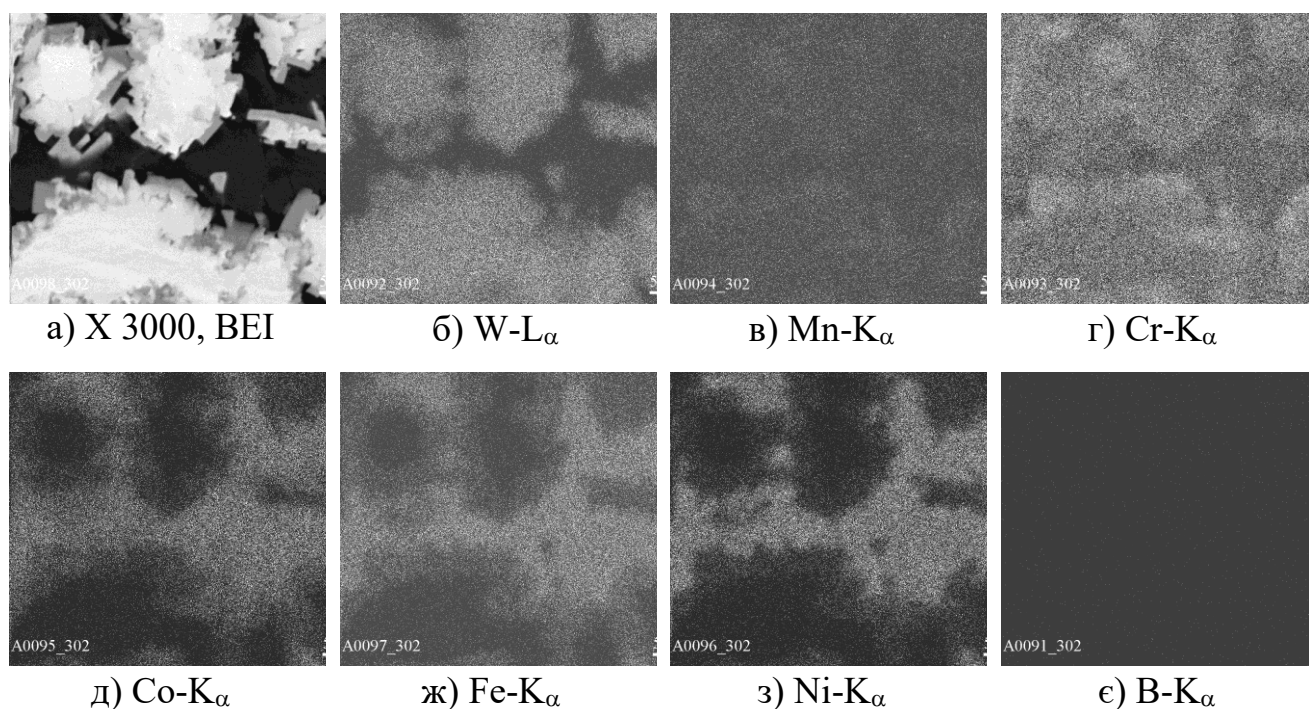


Рисунок 3.7 – Розподіл елементів у характеристичних променях у сплаві FeCoNiMnCrWB

Встановлено, що вольфрам в основному зосереджений у світлих дендритах, проте деяка його кількість також спостерігається у світло-сірій фазі навколо дендритів та у дрібних її виділеннях, які знаходяться у міждендритному просторі (рис. 3.7, б). Марганець в основному знаходиться у фазі, яка оточує первинні дендрити, також незначна його кількість перебуває у матриці у міждендритному просторі (рис. 3.7, в). Розподіл хрому є більш рівномірним, він присутній у всіх фазах, проте найбільша його кількість, аналогічно до Mn, спостерігається у світло-сірій фазі навколо світлих дендритів (рис. 3.7, г). Кобальт, залізо та нікель зосереджені у міждендритному просторі (рис. 3.7, д-є).

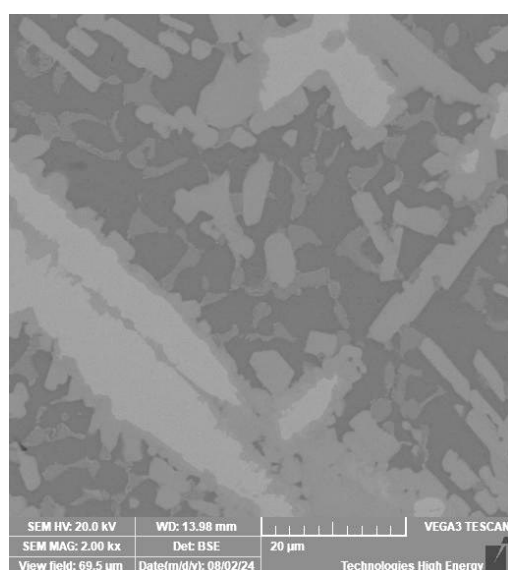
Отже, при введенні до складу однофазного ГЦК сплаву Кантора FeCoNiMnCr вольфраму та бору відбувається кардинальна зміна фазового складу сплавів – так, додавання лише W сприяє зниженню стабільності ГЦК структури та виділенню ОЦК твердого розчину, а також формуванню інтерметалідної μ -фази. А подальше легування бором спричиняє утворенню трьох боридних фаз різного структурного типу – WB, FeW_2B_2 та встановлено формування бориду типу $(\text{CrFe})_{23}\text{B}_6$.

3.4 Структурний стан сплавів FeCoNiCrMoW та FeCoNiCrMoWB

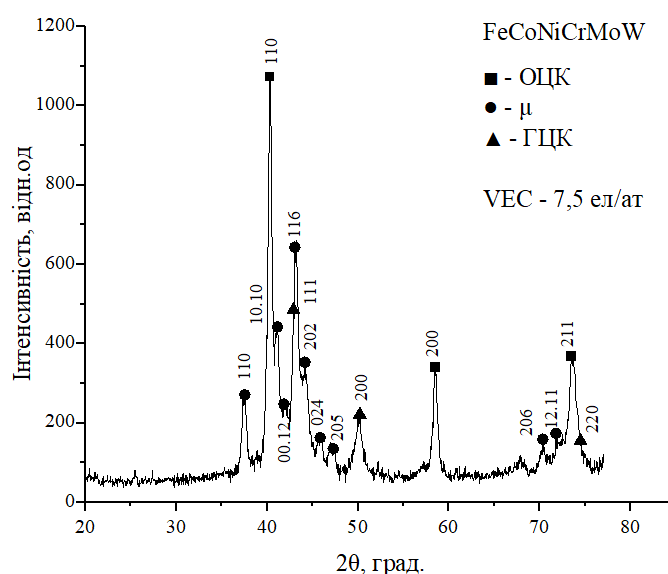
Наступна модифікація попереднього сплаву заключалась в заміні Mn на Mo – FeCoNiCrMoW. Молібден подібно вольфраму утворює інтерметалідну μ -фазу Fe_7Mo_6 , яка ізоструктурна фазі Fe_7W_6 . Тому в результаті додавання Mo може формуватися в більшій кількості високоентропійний інтерметалід $\text{Me}_7(\text{MoW})_6$, де Me – інші металічні елементи сплаву (табл. 3.6, рис. 3.8, б).

За результатами мікроструктурного дослідження (рис. 3.8, а) встановлено, що при заміні марганцю на молібден, у сплаві FeCoNiCrMoW також спостерігається дендритний характер кристалізації, при цьому відбувається формування тонких світлих первинних дендритів (ОЦК), навколо яких утворюються виділення другої фази (μ -фаза). Проте, у порівнянні із сплавом FeCoNiMnCrW, у міждендритному просторі спостерігається підвищення кількості різного розміру виділень μ -фази.

Окрім того, як бачимо, μ -фаза місцями утворює самостійні дендрити. Це може свідчити про збільшення долі інтерметаліду у складі сплаву.



а)



б)

Рисунок 3.8 – Мікроструктура та X-променевий аналіз сплаву FeCoNiCrMoW у литому стані

Таблиця 3.6 Хімічний склад, валентна електронна концентрація, фазовий склад сплавів та періоди гратки зареєстрованих фаз

Склад сплаву	VEC, ел/ат	Фазовий склад	Доля фази, % ваг	Параметри гратки		
				a, нм	b, нм	c, нм
FeCoNiCrMoW	7,5	ОЦК	45	0.3140	-	-
		μ -Me ₇ (MoW) ₆	40	0.4760	-	2.5684
		ГЦК	15	0.3617	-	-
FeCoNiCrMoWB	6,9	(MoW)B	34	0,3137	0,8371	0,3062
		MeB ₂	9	0,3276	-	0,3278
		Fe ₂ B	25	0,5086	-	0,4259
		Ni ₃ B	24	0,5265	0,6678	0,4422
		Ni ₂₁ Mo ₂ B ₆	9	1,0672	-	-

Згідно проведеного Х-променевого аналізу (рис.3.8, б), у сплаві FeCoNiCrMoW, аналогічно до сплаву FeCoNiCrMnW, при кристалізації формуються три фази - ОЦК, ГЦК та μ -фаза, проте у іншому кількісному співвідношенні. У порівнянні із FeCoNiCrMnW, при заміні марганцю на молібден, у сплаві FeCoNiCrMoW спостерігається значне збільшення долі ОЦК з 16 до 45 %, а μ -фази з 23 до 40 %. Це можна пояснити тим, що Мо є більш активним μ -утворюючим елементом, оскільки при присутності у сплаві він створює додаткові μ -пари Мо-Fe та Мо-Co. Також спільно з W молібден сприяє формуванню ОЦК твердого розчину, завдяки їхній взаємній необмеженій розчинності. Така зміна співвідношення фаз у сплаві може сприяти значному підвищенню твердості та характеристик зносостійкості.

Проведене дослідження хімічного складу фаз методом ЛРСА (рис 3.9, табл.3.7) показало, що спостерігається значне локальне збагачення молібденом і вольфрамом світлих первинних дендритів ОЦК фази. Навколо первинних дендритів відбувається виділення світло-сірої фази, яка асоціюється із полікомпонентною μ -фазою, до складу якої входять усі компоненти сплаву у близькому співвідношенні. У міждендритних областях матриці ГЦК твердого розчину (темно-сіра фаза, точка 3) спостерігається збагачення залізом, кобальтом, нікелем та хромом, проте відбувається значне зниження вмісту молібдену та вольфраму.

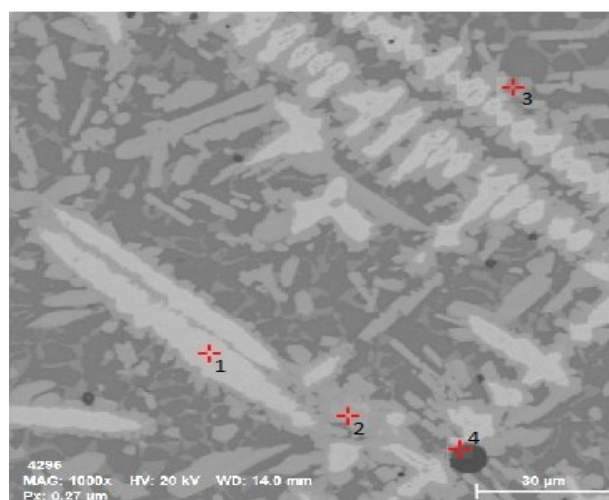
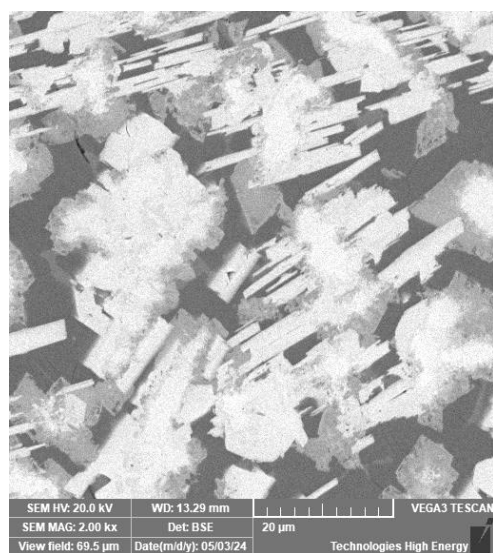


Рисунок 3.9 – ЛРСА сплаву FeCoNiCrMoWB

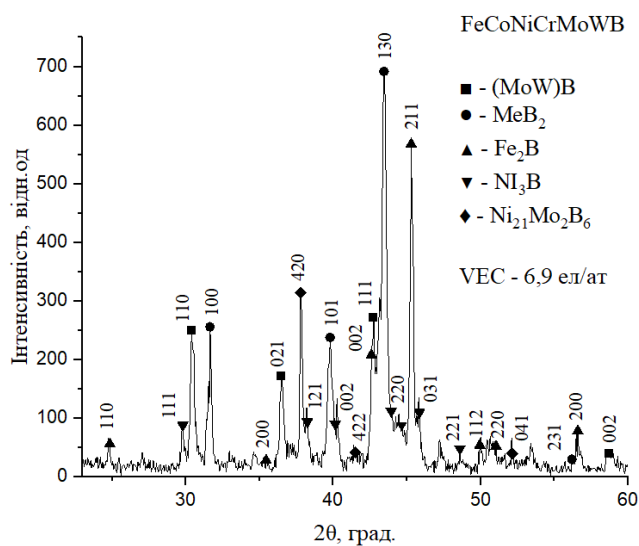
Таблиця 3.7 Вміст елементів у фазах згідно ЛРСА

Сплав	Точка аналізу	Вміст елементів, % ваг					
		Fe	Co	Ni	Cr	Mo	W
FeCoNiCrMoWB	1	1,47	1,38	1,14	3,12	23,36	69,54
	2	13,46	14,31	12,25	12,12	19,10	28,77
	3	18,2	17,99	20,4	16,65	15,64	10,99

Наступним етапом роботи було встановити вплив легування бором на зміну структури та властивостей сплаву. Дослідження мікроструктури (рис. 3.10) показало значну відмінність у фазовому складі та мікроструктурі при введенні до сплаву бору. Мікроструктура сплаву є складною, багатофазною і складається із світлих первинно кристалізованих дендритів, від яких спостерігаються світлі виділення голкоподібної фази, морфологічно подібної до боридів хрому, також в облямівці дендритів спостерігається формування світло-сірої другої фази, виділення якої у міждендритному просторі мають вигляд огранених кристалів.



а)



б)

Рисунок 3.10 – Мікроструктура та X - променевий аналіз сплаву FeCoNiCrMoWB

Результати рентгеноструктурного аналізу (рис. 3.10, б) показали присутність у сплаві п'яти різних боридних фаз різного структурного типу: $(\text{MoW})\text{B}$, MeB_2 , Fe_2B , Ni_3B , $\text{Ni}_{21}\text{Mo}_2\text{B}_6$.

Локальний аналіз показав, що округлі світлі дендрити містять підвищену кількість молібдену та вольфраму, що відповідає фазі (MoW)V (точка 1) (рис. 3.11 та табл. 3.8). Також в середині цих дендритів проявляється деяка хімічна неоднорідність, спостерігаються області з дещо підвищеним вмістом хрому (т.3). У точці 2 спостерігається значне збагачення залізом, що свідчить про формування багатокомпонентної фази типу Fe_2V . У голчастих виділеннях більших розмірів значно вищий вміст нікелю, а також високий вміст Mo, що може відповідати фазі $Ni_{12}Mo_2V_6$. Визначити хімічний вміст матриці сплаву (чорна фаза) даним методом, на жаль, не вдалося, тому будемо вважати що останньою фазою в міждендритному просторі кристалізується фаза типу MeV_2 .

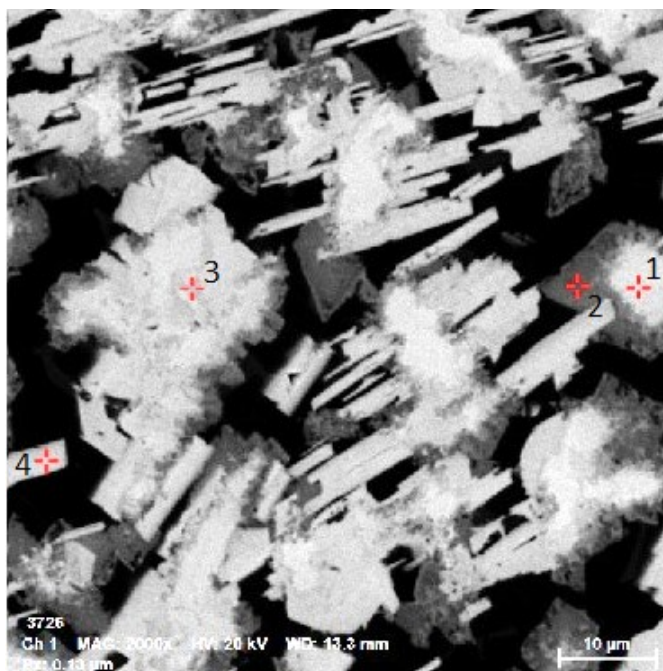


Рисунок 3.11 – ЛРСА сплаву FeCoNiCrMoWB

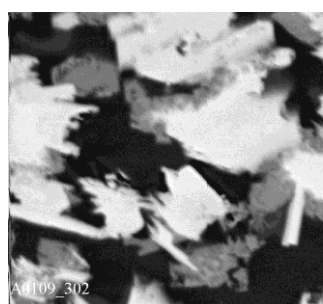
Розподіл елементів у сплаві FeCoNiMoCrWB (рис. 3.12) відображає складну мікроструктурну неоднорідність сплаву, яка визначає його фізико-механічні властивості.

W та Mo зосереджені у світлих округлих дендритах та у сірій фазі як навколо первинних дендритів, так і у вигляді окремих виділень (рис. 3.12 б, в). Cr міститься практично у всіх фазових складових сплаву, при цьому спостерігається локальне

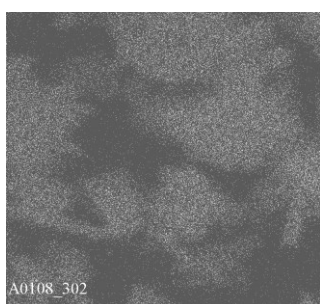
зростання його концентрації в областях, які асоціюються із сірою фазою (рис. 3.12 г). Фаза, яка кристалізується у міждендритному просторі містить Co, Fe та Ni (рис. 3.12 д-з).

Таблиця 3.8 Вміст елементів у фазах згідно ЛРСА

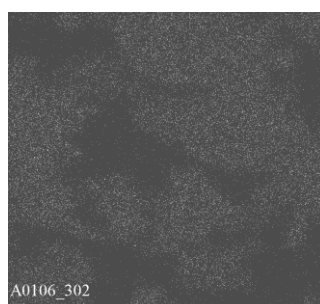
Сплав	Точка аналізу	Вміст елементів, % ваг						
		Fe	Mo	Co	Ni	B	Cr	W
FeCoNiCrMoWB	1	3.69	33.69	2.20	1.89	-	20.16	38.37
	2	22.94	12.93	18.70	9.67	-	24.85	10.9
	3	4.48	33.05	2.08	0.98	-	25.88	33.53
	4	8.96	25.53	13.32	8.30	-	14.31	29.58



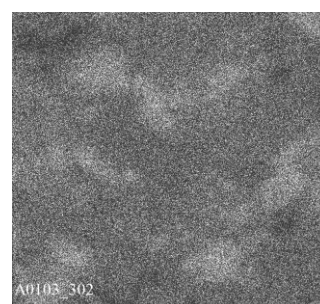
а) X 3000, BEI



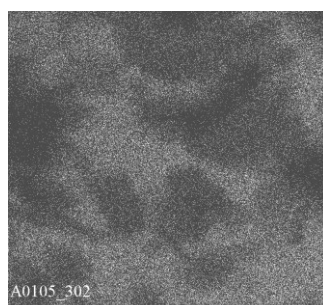
б) W-L α



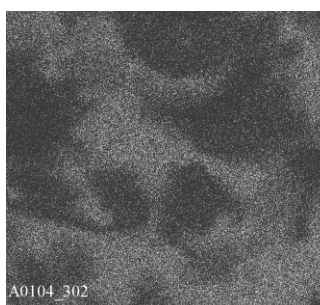
в) Мо-L α



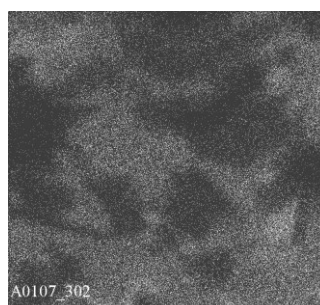
г) Cr-K α



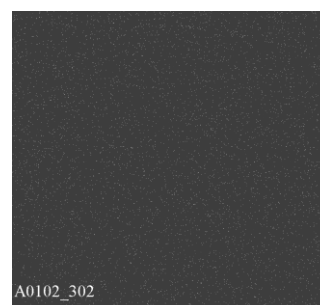
д) Со-K α



ж) Fe-K α



з) Ni-K α



е) В-K α

Рисунок 3.12 – Розподіл елементів у характеристичних променях у сплаві FeCoNiCrMoWB

Проведеними дослідженнями встановлено, що в порівнянні із сплавом FeCoNiCrMnW, при заміні марганцю на молібден, у сплаві FeCoNiCrMoW

спостерігається значне збільшення долі ОЦК з 16 до 45 %, а μ -фази з 23 до 40 %. При додатковому введенні до сплаву бору відбувається різке збільшення кількості боридних фаз з трьох до п'яти, які мають різний тип кристалічної структури – $(\text{MoW})\text{B}$, MeB_2 , Fe_2B , Ni_3B та $\text{Ni}_{21}\text{Mo}_2\text{B}_6$.

3.5 Структура та фазовий склад сплавів FeCoNiAlVMo та FeCoNiAlVMoB

Ще одним інтерметалідом, який часто формується у багатокомпонентних сплавах є σ -фаза з тетрагональною граткою. У роботі [142] був запропонований перший критерій для передбачення існування σ -фази у ВЕСах. Сплави, що мають значення VEC від 6,88 до 7,84, схильні до утворення σ -фази або в литому стані, або під час старіння при відповідних температурах.

Хоча даний критерій допомагає передбачити існування σ -фази, проте лише його одного недостатньо для прогнозування її формування у ВЕСах. Було запропоновано другий критерій утворення σ -фази, так званий параметр вмісту парних σ – утворюючих елементів [143]. Тобто елементи, які утворюють бінарні σ -фази один з одним, формують σ -фазу в ВЕСах. Таким чином показано, що без достатньої кількості σ -утворюючих елементів малоймовірно утворення σ -фази, навіть якщо VEC сплаву знаходиться між 6,88 - 7,84. Також у роботі [144] було показано вплив σ -утворюючих елементів на кількість σ -фази у ВЕСах. Авторами [146] методом високотемпературної рентгенівської *in-situ* дифракції було встановлено виділення по границях зерен σ -фази у вихідному ОЦК сплаві FeCoCrNiAlV при температурі 800°C.

Тому, нами було модифіковано сплав Кантора алюмінієм, ванадієм та молібденом з метою отримати сплав з утвореною у вихідному стані σ -фазою – FeCoNiAlVMo . Проведений аналіз бінарних систем σ -утворюючих пар елементів у модифікованому сплаві Кантора FeCoNiAlVMo підтвердив, що присутні у сплаві ванадій та молібден формують 5 таких пар: V-Fe, V-Co, V-Ni, Mo-Fe та Mo-Co (табл. 3.9).

Таблиця 3.9 Характеристики інтерметалідних σ -утворюючих пар елементів у вивчених двофазних ВЕСах [145]

№	σ -пари	Атомна доля	VEC, ел/ат	Тип реакції утворення	$T_{\text{утв}}$, °C	Періоди ґратки	
						а, нм	с, нм
1	V-Fe	0,517 V	6.449	Тв.-ОЦК/ Конгруентн.	1200	0,8974	0,4633
2	V-Co	0.681 V	6.276	P+ОЦК/ Перитектика	1400	0,8801	0,4552
3	V-Ni	0.670 V	6.650	P+ОЦК/ Перитектика	1250	0,8966	0,4641
4	Mo-Fe	0.534 Mo	6.932	P+ОЦК/ Перитектика	1610	0,9218	0,4813
5	Mo-Co	0.634 Mo	7.098	P+ОЦК/ Перитектика	1618	0,9225	0,4814

Згідно проведених розрахунків у розд. 3.1, значення VEC сплаву FeCoNiAlVMo становить 6,83 ел./ат. і відповідає існуванню ОЦК структури, проте враховуючи присутність у сплаві V та Mo, можна очікувати формування у сплаві σ -фази. В мікроструктурі сплаву FeCoNiAlVMo спостерігається виділення двох типів евтектики – у вигляді евтектичних дендритів сірого кольору та світлої евтектики, очевидно збагаченої Mo та V (рис. 3.13, а).

Згідно рентгеноструктурного аналізу, у сплаві утворюються три різні типи кристалічних структур: дві ОЦК та інтерметалідна σ -фаза, що має тетрагональну кристалічну структуру (рис. 3.13 ,б, табл. 3.10). Утворення двох ОЦК структур з різними параметрами ґратки можна пояснити як присутністю Al, який у високоентропійних сплавах у поєднанні з нікелем та кобальтом сприяє стабілізації ОЦК фази з більш низькою температурою плавлення, так і V та Mo, які формують при високих температурах необмежений ОЦК твердий розчин, який зі зниженням температури може розшаровуватись на суміш двох ОЦК фаз. V та Mo значно

впливають на фазовий склад і сприяють формуванню інтерметалідної σ -фази через їхню взаємодію з Fe і Co.

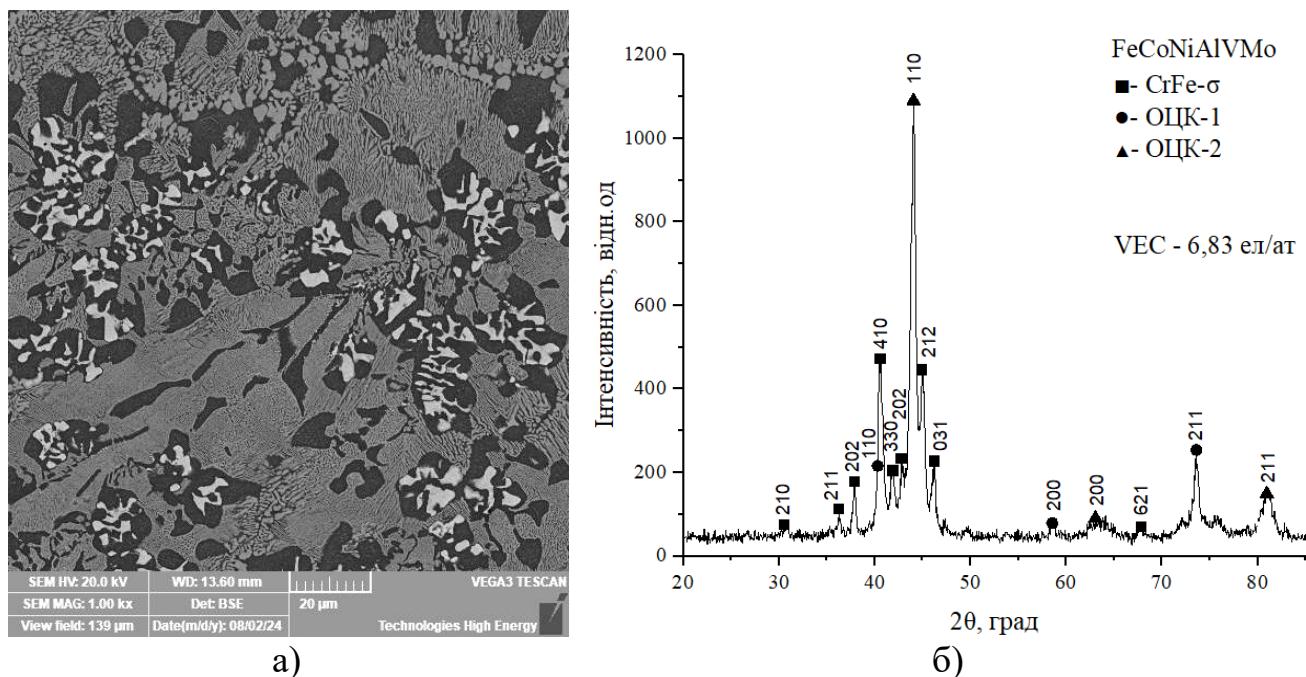


Рисунок 3.13 – Мікроструктура та X - променевий аналі сплаву FeCoNiAlVMo у литому стані

Таблиця 3.10 Хімічний склад, мікротвердість (H_v), фазовий склад сплавів та періоди ґратки зареєстрованих фаз

Склад сплаву	H_v , ГПа	Фазовий склад	Доля фази, % ваг	Періоди ґратки		
				a, нм	b, нм	c, нм
FeCoNiAlVMo	15,8	σ (CrFe)	55	0,9157	-	0,4749
		ОЦК-1	10	0,3150	-	-
		ОЦК-2	35	0,2910	-	-
FeCoNiAlVMoB	11,7	(MoV)B	52	0,3121	0,8250	0,3031
		ГЦК	21	0,3590	-	-
		ОЦК	27	0,2869	-	-

На рисунку 3.14 видно результати розподілу елементів у характеристичних променях у сплаві FeCoNiAlVMo, виконаного за допомогою енергодисперсійної

спектроскопії. Рівномірний розподіл Fe, Co, Ni свідчить про те, що ці елементи є основою матриці сплаву. Молібден демонструє локальну сегрегацію. Це може вказувати на участь Mo у формуванні σ -фази. Ванадій має переважно рівномірний розподіл, але можливі локальні концентрації, які можуть свідчити про його участь у матриці або утворенні окремих фаз. Алюміній демонструє рівномірний розподіл, але в деяких ділянках спостерігається підвищена концентрація. Це може вказувати на його участь у матриці або формуванні легких інтерметалідних фаз.

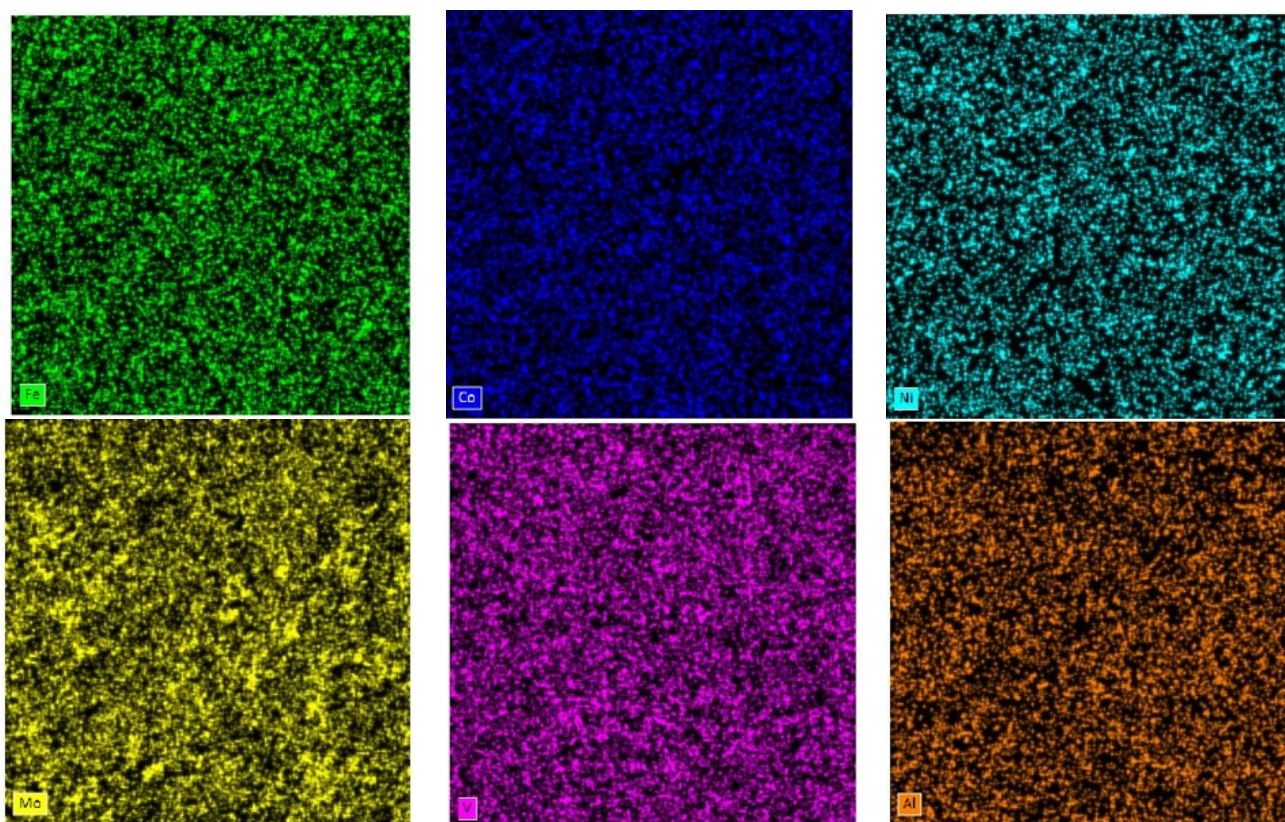


Рисунок 3.14 – Розподіл елементів у характеристичних променях у сплаві FeCoNiAlVMo

При введенні до сплаву FeCoNiAlVMo бору спостерігається значна зміна мікроструктури, хоча і зберігається дендритна кристалізація – формуються крупні первинні дендрити світло-сірого кольору, матриця більш темного кольору (міждендритний простір) та місцями присутня евтектика. Також у міждендритному просторі помітні локальні області, які за контрастом дещо відрізняються від основних фаз (рис. 3.15, а).

Згідно рентгеноструктурного аналізу у сплаві утворюються три кристалічні структури типу: ГЦК, ОЦК та фаза типу (MoV)B (рис. 3.15, б, табл. 3.10). Поєднання у сплаві фаз з високою твердістю (борид (MoV)B та ОЦК) з пластичною ГЦК фазою надають сплаву високу міцність та твердість, а присутність евтектичної складової полегшуватиме процес його одержання та покращуватиме оброблюваність

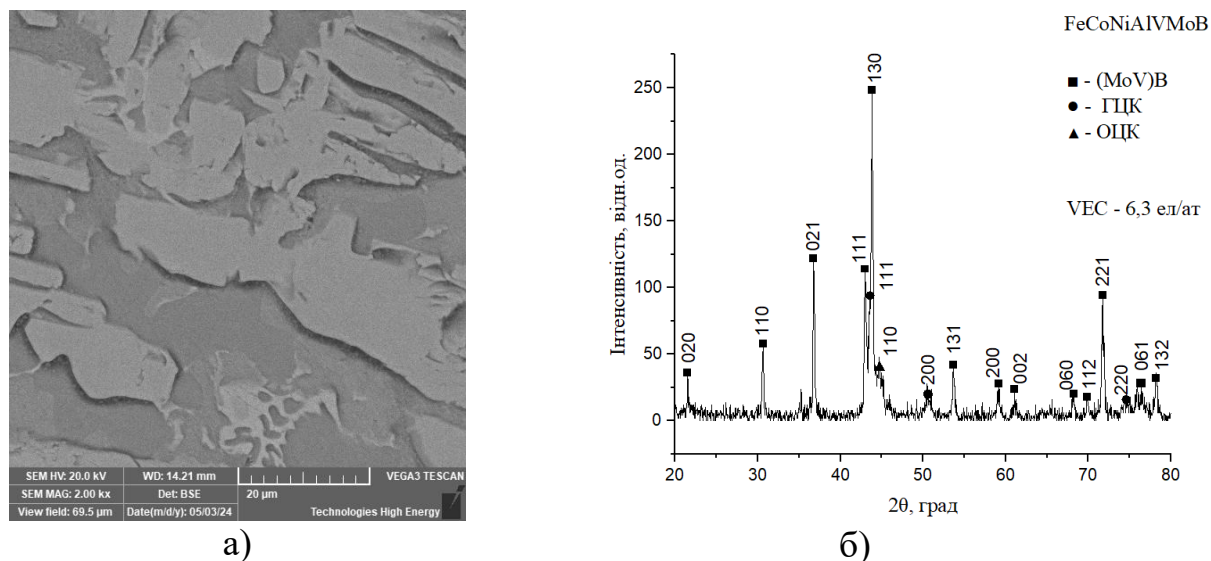


Рисунок 3.15 – Мікроструктура та X-променевий аналіз сплаву FeCoNiAlVMoB

Розподіл хімічних елементів у сплаві FeCoNiAlVMoB демонструє складну мікроструктурну неоднорідність, яка є результатом взаємодії легуючих елементів під час формування сплаву (рис. 3.16). Тугоплавкі молібден та ванадій зосереджені у світлих первинних дендритах та у світлій складовій евтектики (рис. 3.16, б і в). Також до складу бориду входить залізо (рис. 3.16, г). Значне збагачення алюмінієм спостерігається у темній фазі, яку можна асоціювати із ОЦК структурою (рис. 3.16, д). Ni та Co рівномірно розподілені між темною та сірою фазами, що свідчить про їх участь у формуванні ОЦК та ГЦК твердих розчинів (рис. 3.17, е, є).

Отже, присутність у сплаві FeCoNiAlVMoB алюмінію позитивно впливатиме на механічні властивості сплаву, оскільки завдяки нульовому значенню ентальпії змішування з бором, сприяє збереженню у сплаві пластичної ГЦК фази.

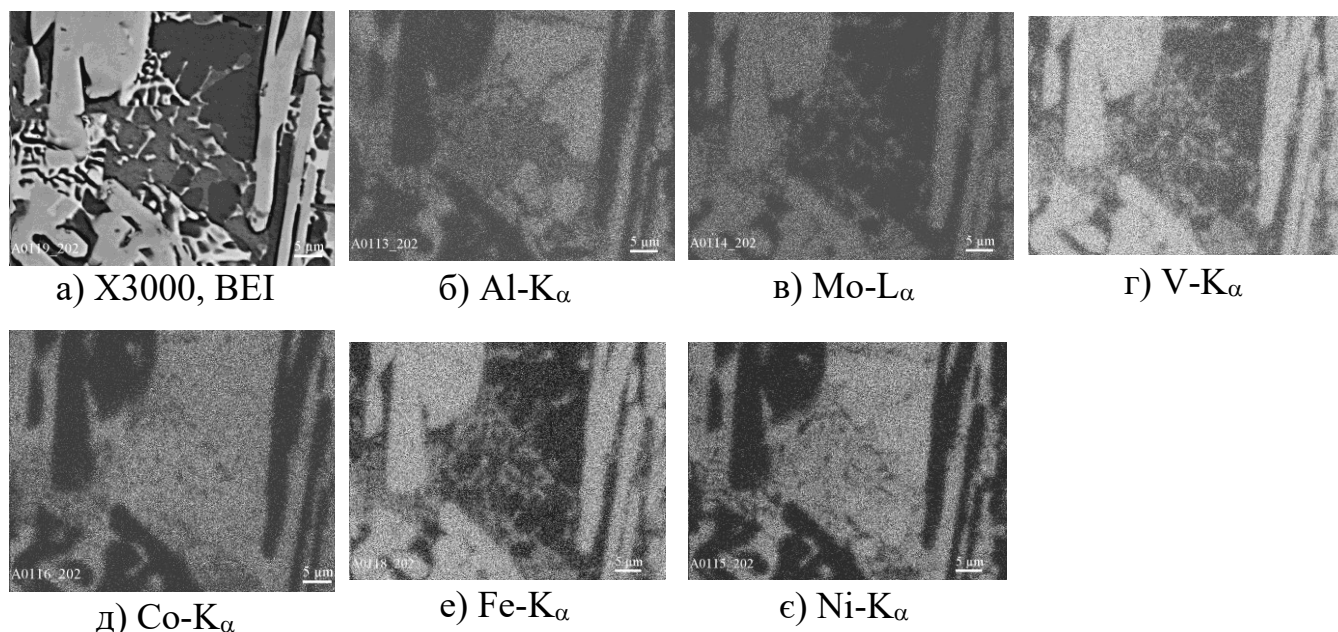


Рисунок 3.16 – Розподіл елементів у характеристичних променях у сплаві FeCoNiAlVMoB

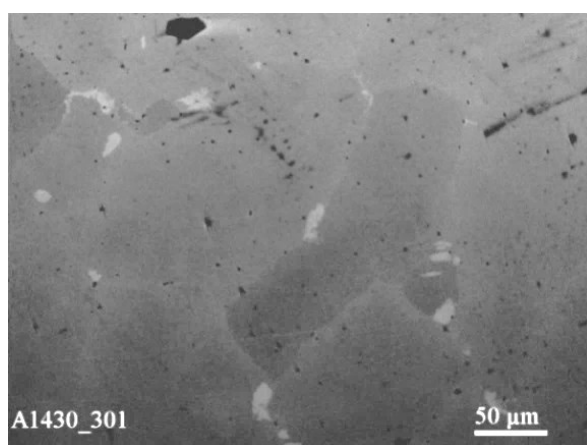
3.6 Структурно-фазовий стан сплаву FeCoNiMnCr легованого Al та B

Метою наступного етапу дослідження було отримання однофазного ОЦК сплаву з подальшим його легуванням бором. Для цього понизили VEC сплаву Кантора шляхом додавання до нього алюмінію. Були вибрані два сплави FeCoNiMnCrAl та FeCoNiMn_{0,5}CrAl. Розраховані значення VEC для вибраних сплавів становлять 7,17 та 7,19 ел/ат відповідно (табл.3.12), і близькі до інтервалу існування твердих розчинів із ОЦК кристалічною структурою.

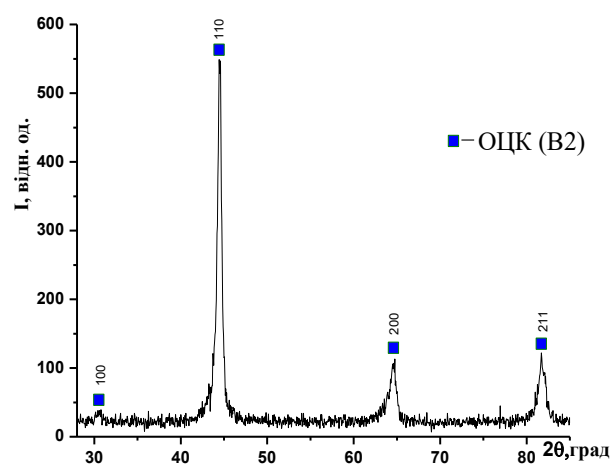
За результатами мікроструктурного дослідження встановлено, що обидва сплави у литому стані мають однофазну зеренну структуру (рис. 3.17, а, в), у мікроструктурі сплаву FeCoNiMn_{0,5}CrAl місцями спостерігаються світлі прошарки, переважно на границях зерен, збагачені більш важкими елементами (рис. 3.17, а). Дифрактометричне дослідження показало, що сплави FeCoNiMnCrAl та FeCoNiMn_{0,5}CrAl у вихідному стані є однофазними, і мають ОЦК (B2) впорядковану кристалічну структуру (рис. 3.17 б, г), яка визначається за наявністю надструктурного максимуму на куті $2\theta \sim 31^\circ$. Параметр ґратки ОЦК(B2) твердого розчину в обох сплавах є близьким, і має відмінність лише у 4 знаку (табл.3.11).

Таблиця 3.11 – Фазовий склад, параметри ґратки фаз, значення VEC та конфігураційної ентропії литих сплавів

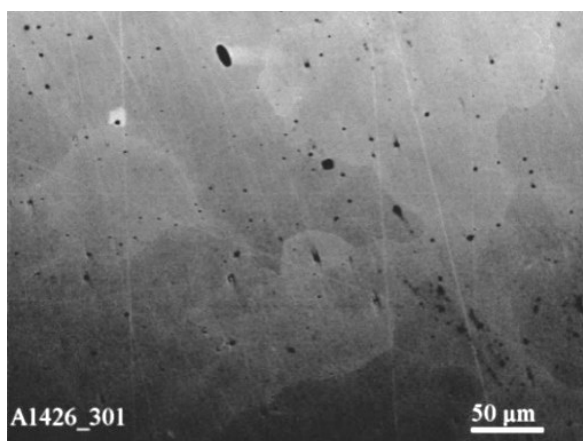
Сплав	Фазовий склад	Кількість фази, % ваг	Параметри ґратки а, нм	VEC , ел./ат	ΔS , кДж
FeCoNiMn _{0,5} CrAl	ОЦК(B2)	100	0,2892	7,188	14,69
FeCoNiMnCrAl	ОЦК (B2)	100	0,2898	7,165	14,89
FeCoNiMnCrAlB	ОЦК (B2)	100	0,2890	6,571	



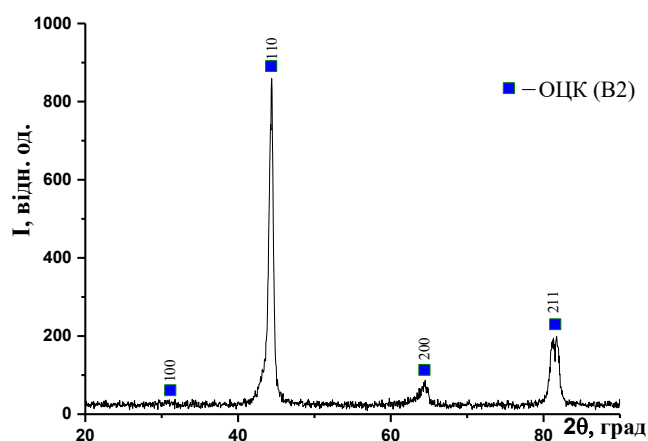
а)



б)



в)



г)

Рисунок 3.17 – Мікроструктура та X-променевий аналіз сплавів FeCoNiMn_{0,5}CrAl (а, б) та FeCoNiMnCrAl (в, г) у литому стані

Після легування бором сплав FeCoNiMnCrAlB залишається однофазним з ОЦК впорядкованою за типом B2 кристалічною структурою (рис.3.18, б).

Зареєстрований надструктурний максимум (100) став більш інтенсивним, що обумовлено наявністю у зразку кристалографічної текстури вдовж напрямку [200] з коефіцієнтом $\tau = 0,47$. Слід відмітити зменшення періоду ОЦК ґратки після легування бором до значення $a = 0,2890$ нм, порівняно зі вихідним зразком за відсутності бору $a = 0,2898$ нм. Це може бути обумовлено розміщенням бору по границях зерен та приводити до релаксації наявних дисторсій пов'язаних з різним розміром атомів в ґратці. При цьому, твердість знижується від 4,2 ГПа до 3,8 ГПа, проте спостерігається підвищення модуля пружності із 112 до 149 ГПа (табл. 3.14).

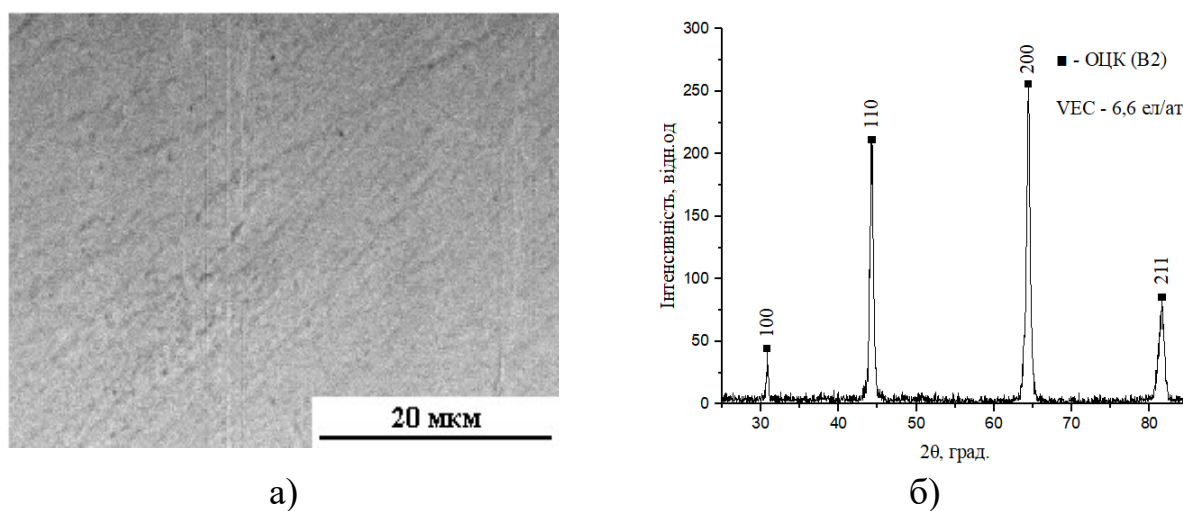


Рисунок 3.18 – Мікроструктура (а) та Х-променевий аналіз (б) сплаву FeCoNiMnCrAlB у литому стані

3.7 Структура та фазовий склад середньоентропійних боридів, отриманих при температурі 2000 °С методом гарячого пресування

З метою порівняння впливу ентропійного фактора на одержання боридів іншими методами, проведено дослідження структури та фазового складу високоентропійних боридів, отриманих за температури 2000°C методом гарячого пресування вихідних порошків диборидів

Однофазні дибориди (TiB_2 , ZrB_2 , HfB_2 , NbB_2 , TaB_2) використовували для отримання різних твердих розчинів (табл. 3.12). Середньоентропійну кераміку (Ti , Zr , Hf) B_2 , (Zr , Hf , Nb) B_2 , (Zr , Hf , Ta) B_2 , (Zr , Hf , Nb , Ta) B_2 змішували шляхом

мокрого кульового помелу в ПЕТ-тиглі з використанням розмельних шарів WC-6Co в ацетоні зі швидкістю обертання 400 об/хв протягом 5 год (САНД-1). Перелічені вихідні порошки перелічені в таблиці 5.1. Суспензії сушили за допомогою роторного випарника та просівали через сито 60 меш. Порошкові суміші безпосередньо засипали в графітову прес форму з покриттям із BN. Консолідацію проводили гарячим пресуванням (ГП) в атмосфері CO/CO₂. Швидкість нагріву становила 100 °C/хв до температури 2000 °C, після досягнення заданої температури прикладався тиск 32 МПа з подальшою витримкою 15 хвилин. Охолодження до температури 1400°C відбувалось зі швидкістю 100 °C/хв, а до кімнатної температури в камері печі гарячого пресу.

Таблиця 3.12 – Характеристики вихідних матеріалів відповідно до сертифікатів EnoMaterial

Порошок	Середній розмір частинок, мкм	Період ґратки, нм		Вміст кисню, % ваг	Виробник
		а	с		
TiB ₂	3.9	0.30299	0.32287	1.2	EnoMaterial
ZrB ₂	3.3	0.31680	0.35305	0.8	EnoMaterial
HfB ₂	6.1	0.31411	0.34751	1.5	EnoMaterial
NbB ₂	6.5	0.30998	0.33006	1.2	EnoMaterial
TaB ₂	19.3	0.30880	0.33430	1.4	EnoMaterial

Плазмово-дуговий перепплав проводили на за допомогою печі TIG-200P (AC/DC) (Dongguan Hanhuang Welding and Cutting Equipment Co., Ltd, Китай) у потоці аргону з чистотою 99,999 %, подаючи струм 100 А протягом 10-20 секунд. Зразки повторно розплавляли 5 разів, щоб максимально гомогенізувати суміш під час утворення розплаву.

Мікроструктуру кераміки досліджували методом скануючої електронної мікроскопії Mira 3 (Tescan Co., Чехія) з прискорювальною напругою 10 та 20 кеВ з енергодисперсійним детектором Oxford X-Max 80 (INCA, Oxford instruments, Великобританія) з активною площею аналізу 80 мм², що дозволяє визначати

хімічний склад елементів з точністю до 2 ат.%. Відповідно до дифрактометричного аналізу, отримані матеріали $(\text{Zr,Hf,Ta})\text{B}_2$ та $(\text{Zr,Hf,Nb})\text{B}_2$ є багатофазними (рис. 3.19). Додаткова фаза, яка була виявлена, має близький період ґратки до чистого HfB_2 ($a=0.3141$ нм; $c=0.347$ нм) (рис. 3.19, б, в).

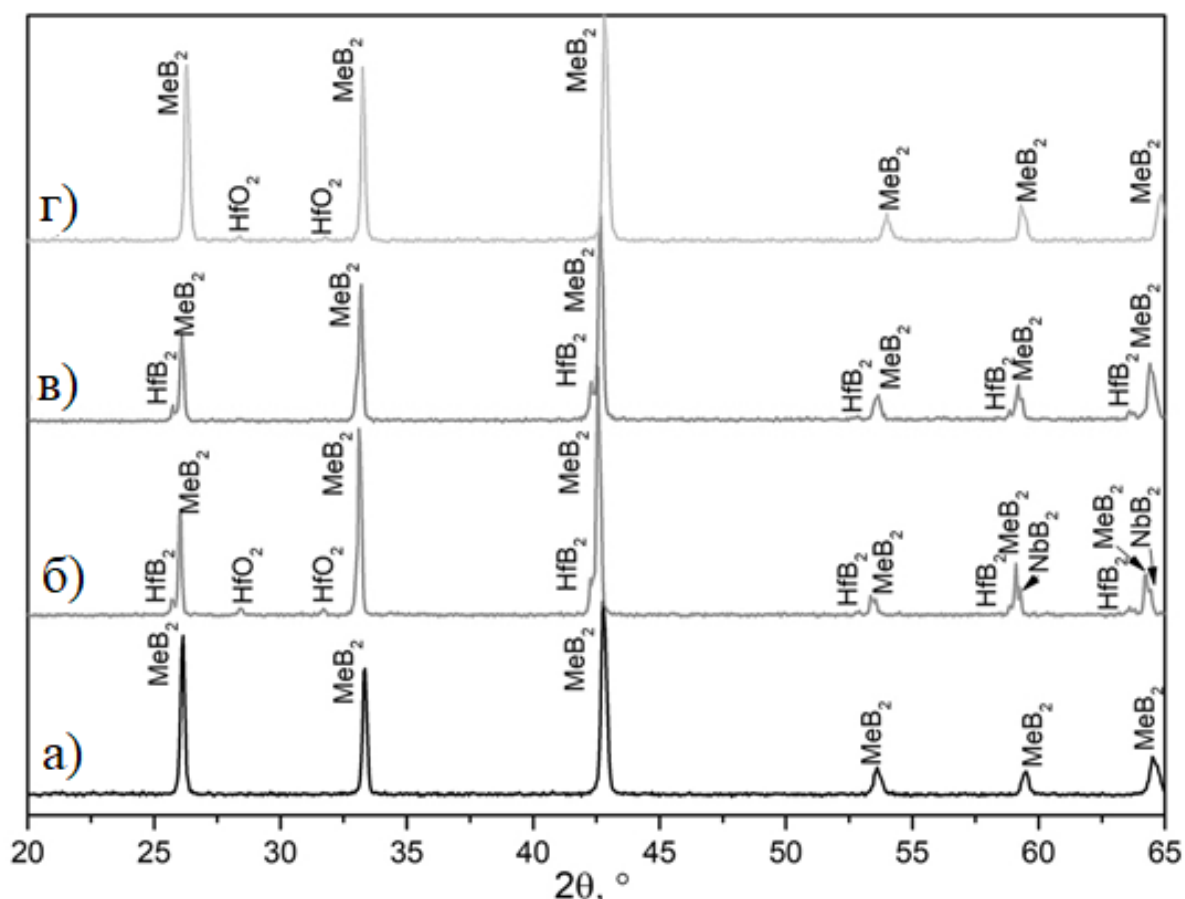


Рисунок 3.19 – Дифрактограми сплавів $(\text{Ti,Zr,Hf})\text{B}_2$ (а), $(\text{Zr,Hf,Ta})\text{B}_2$ (б), $(\text{Zr,Hf,Nb})\text{B}_2$ (в), $(\text{Zr,Hf,Nb,Ta})\text{B}_2$ (г)

Вимірний період ґратки твердого розчину у даних системах мав відмінне значення від теоретичного (таблиця 3.13). Це в свою чергу підтверджує той факт, що не відбувається формування однофазного твердого розчину у випадку еквімолярного складу. Причини неповного формування твердого розчину можливі через низьку температуру ущільнення або недостатню розчинність окремих елементів у даних системах. За рахунок неповного розчинення дибориду гафнію спостерігається відмінність практичного і теоретичного періоду ґратки.

Таблиця 3.13 – Теоретичний та розрахований період ґратки (Ti,Zr,Hf)B₂, (Zr,Hf,Ta)B₂, (Zr,Hf,Nb)B₂, та (Zr,Hf,Nb,Ta)B₂

Період ґратки		(Ti,Zr,Hf)B ₂	(Zr,Hf,Ta)B ₂	(Zr,Hf,Nb)B ₂	(Zr,Hf,Nb,Ta)B ₂
Теоретичний	a, нм	0.3134	0.3132	0.3136	0.3109
	c, нм	0.3441	0.3449	0.3435	0.3372
Розрахований	a, нм	0.3131±0.02	0.3109±0.02	0.3096±0.02	0.3110±0.02
	c, нм	0.3431±0.02	0.3400±0.02	0.3390±0.02	0.3382±0.02

Огляд рентгенограм систем (Ti,Zr,Hf)B₂ та (Zr,Hf,Nb,Ta)B₂ (рис. 3.19, а, г) не виявив присутність інших фаз, як у системах (Zr,Hf,Ta)B₂ чи (Zr,Hf,Nb)B₂ (рис. 3.19, б, в). Вимірний період ґратки мав близьке значення до теоретичного, що може вказувати на формування твердого розчину (рис. 3.19, таблиця 3.13). Однак, лінії на рентгенограмі мали уширення, що вказує на можливість існування фаз, які мають близький період ґратки з матрицею. Слід відмітити, що фаза (Zr,Hf)O₂ присутня у вигляді домішки в кількості до 5 % об. та розташована на границі зерен (рис. 3.20 а).

Як було зазначено раніше, середньоентропійні бориди (Zr,Hf,Ta)B₂ та (Zr,Hf,Nb)B₂ є багатофазними. Мікроструктури та EDX аналіз по лінії границь зерен підтверджує дане припущення (рис. 3.20, б, в). У дибориді (Zr,Hf,Nb)B₂ основними є розходження інтенсивності елементів Nb та Hf у різних фазах. У зернах, які мають світлий колір в хімічному складі переважає Hf. Відповідно до точкового аналізу, хімічна формула фази – (Hf_{0.47}Zr_{0.27}Nb_{0.25})B₂. В свою чергу, через зменшену кількість Hf хімічна формула матриці – (Zr_{0.39}Hf_{0.29}Nb_{0.39})B₂.

Схожа ситуація спостерігається у дибориді (Zr,Hf,Ta)B₂ (рис 3.20 в). Як і в попередньому випадку, нерозчиненим елементом (Zr_{0.25}Hf_{0.28}Ta_{0.46})B₂ виступає Hf. Хімічна формула фази на основі гафнію – (Hf_{0.6}Zr_{0.1}Ta_{0.23})B₂. Відмінність між твердим розчином (Zr,Hf,Nb)B₂ та (Zr,Hf,Ta)B₂ полягає в тому, що кількість нерозчиненого Hf на 23 ат.% більше у (Zr,Hf,Ta)B₂. Отже, гафній складніше розчиняється у парі з танталом.

Ця закономірність є доволі незвичною, оскільки у системі $\text{ZrB}_2\text{-HfB}_2$ відбувається формування неперервного ряду твердих розчинів [169]. Логічним є припущення, що включення інших фаз будуть складатись із однофазної суміші $\text{ZrB}_2\text{-HfB}_2$. Однак, кількість HfB_2 у включеннях було значно більшим (рис. 5.2).

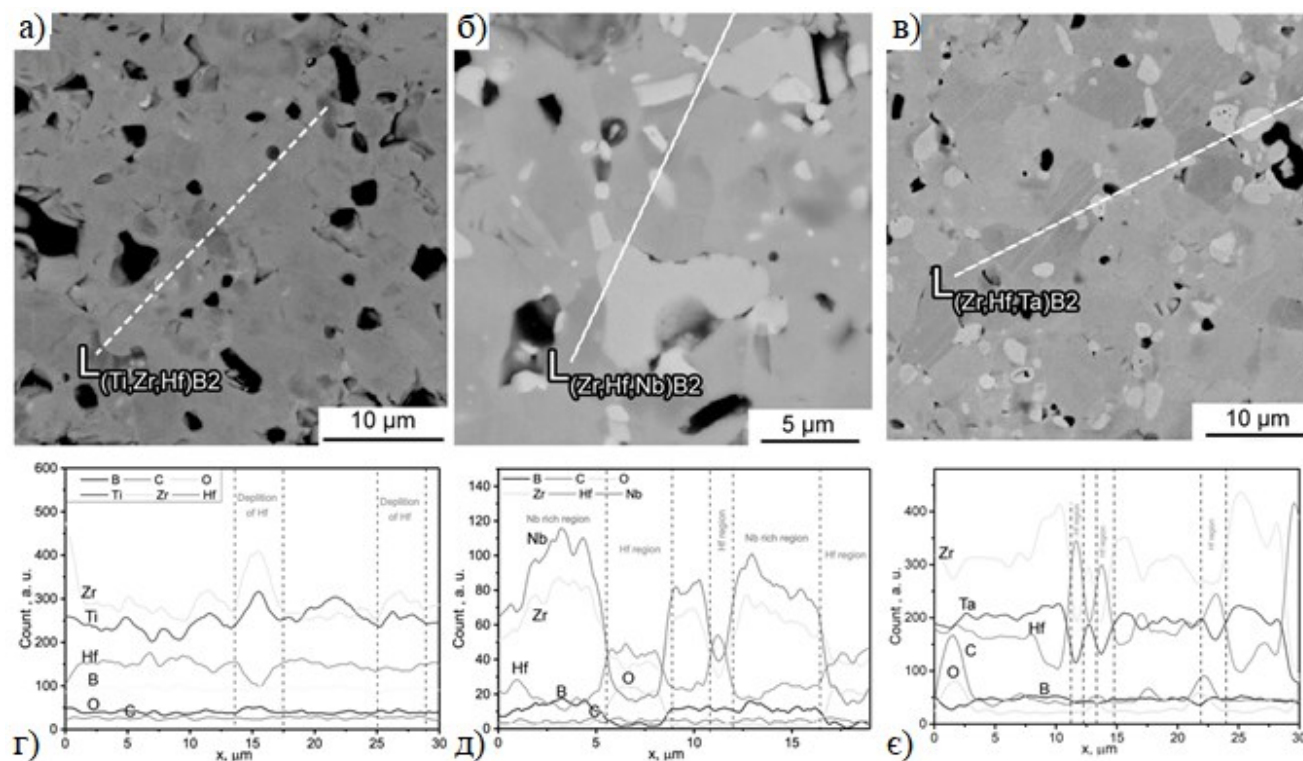


Рисунок 3.20 - Мікроструктури та хімічний аналіз по лінії для диборидів $(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf})\text{B}_2$ (а, г), $(\text{Zr}, \text{Hf}, \text{Nb})\text{B}_2$ (б, д) та $(\text{Zr}, \text{Hf}, \text{Ta})\text{B}_2$ (в, є)

HfB_2 має найвищу температуру плавлення серед всіх тугоплавких сполук (3250°C), тому для його повного розчинення в $(\text{Zr}, \text{Hf}, \text{Nb})\text{B}_2$ чи $(\text{Zr}, \text{Hf}, \text{Ta})\text{B}_2$ необхідно підвищення температури або досягнення рідкої фази, що неможливо у випадку використання гарячого пресування.

Для перевірки даного факту, два зразки із найбільш багатофазною мікроструктурою $(\text{Zr}, \text{Hf}, \text{Nb})\text{B}_2$ та $(\text{Zr}, \text{Hf}, \text{Ta})\text{B}_2$ було обрано для проведення плазово-дугового переплаву задля досягнення рідкої фази у системі. Мікроструктура переплавлених матеріалів представлена на рис. 3.21.

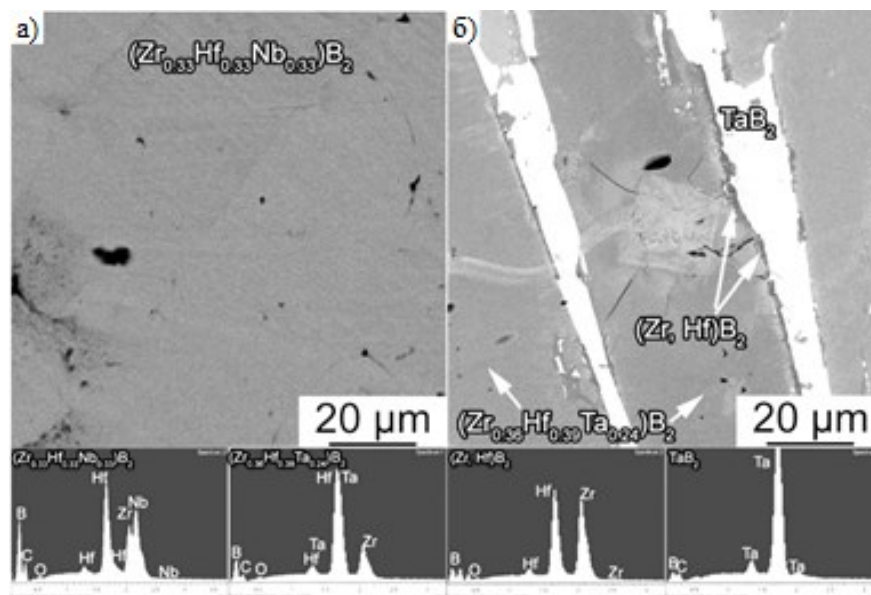


Рисунок 3.21 – Мікроструктура $(\text{Zr,Hf,Nb})\text{B}_2$ (а) та $(\text{Zr,Hf,Ta})\text{B}_2$ (б) після плазово-дугового переплаву

Відповідно до отриманих результатів, структура сплаву $(\text{Zr,Hf,Nb})\text{B}_2$ є більш однофазною без включень інших фаз, які спостерігались під час гарячого пресування. Хімічний аналіз поверхні та границь зерен показав, що відбувається формування однофазного твердого розчину із хімічною формулою - $(\text{Zr}_{0.33}\text{Hf}_{0.33}\text{Nb}_{0.33})\text{B}_2$ (рис. 3.21, а). Отже, у рідкій фазі відбувається повне розчинення всіх елементів через невелику різницю у температурах плавлення.

Суттєва різниця спостерігається у випадку переплаву твердого розчину $(\text{Zr,Hf,Ta})\text{B}_2$ (рис. 3.21, б). Наряду із збідненим на Та твердим розчином $(\text{Zr}_{0.36}\text{Hf}_{0.39}\text{Ta}_{0.24})\text{B}_2$, у структурі спостерігається формування витягнутих кристалів, які, відповідно до хімічного аналізу, є кристалами TaB_2 . Схожа ситуація була виявлена і в роботі із більшою кількістю елементів. Також у роботі [170] було виявлено розшарування під час кристалізації у подвійній системі ZrB_2 - TaB_2 . На границі розділу між TaB_2 та твердим розчином розташований прошарок $(\text{Zr,Hf})\text{B}_2$. Тобто, можна стверджувати, що у рідкій фазі можливе розчинення та формування однофазної рідини. Однак, при кристалізації спостерігається його розкладання та формування витягнутих кристалів, що пов'язане із слабкою спорідненістю елементів та подальшого розшарування на різні фази.

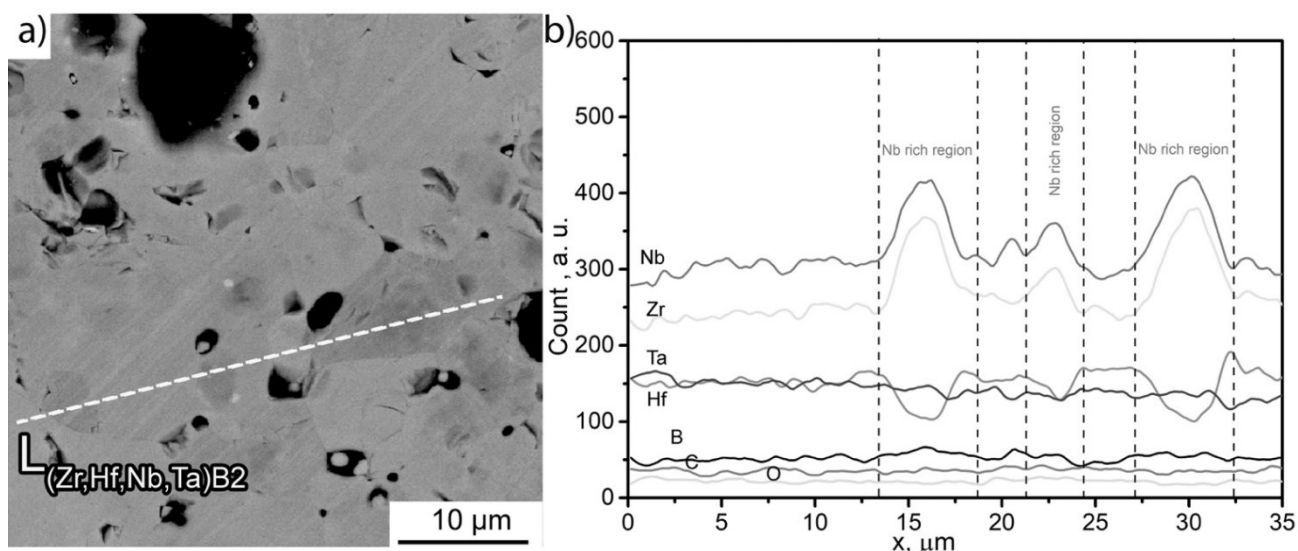


Рисунок 3.22 – Мікроструктура $(\text{Zr,Hf,Nb,Ta})\text{B}_2$, отриманого за температури $2000\text{ }^\circ\text{C}$ методом гарячого пресування (а) та розподіл елементів вздовж лінії (б)

Фаренгольц та ін. показали [171, 172], що утворення диборидних твердих розчинів значно залежить від енергії активації дифузії металів по металевій підгратці у дибориді. Можна припустити, що основна причина сегрегації криється у металевій підгратці твердого розчину. Дійсно, в [173] спостерігали сегрегацію Nb і Ta у металевих сплавах ZrHfNbTa . Значна сегрегація спостерігалася у литих сплавах, але відпал протягом 24 годин призвів до усунення сегрегації та значного збільшення розміру зерен з 20 до 100 мкм. Отже, метали Nb та Ta, які знаходяться у підгратці дибориду, складно розчиняються у Ti, Zr, Hf.

Одним із підходів, який може покращити розчинність та формування твердого розчину, це введення до $(\text{Zr,Hf,Nb})\text{B}_2$ чи $(\text{Zr,Hf,Ta})\text{B}_2$ елементу, який сприятиме покращенню розчинності, наприклад TiB_2 . Іншим шляхом є підвищення ентропії змішування у системі за рахунок збільшення кількості елементів > 5 . Дійсно у системі $(\text{Zr,Hf,Nb,Ta})\text{B}_2$ (рис. 3.22) спостерігається формування однорідного однофазного твердого розчину в порівнянні з $(\text{Zr,Hf,Nb})\text{B}_2$ або $(\text{Zr,Hf,Ta})\text{B}_2$. Однак, як і в попередньому випадку була присутня підвищена концентрація Nb при скануванні по лінії, але кількість цих включень є незначною та становить $\sim 5\%$ об.

Причини, які можуть відповідати за формування багатофазної мікроструктури це: а) різний розмір частинок вихідних матеріалів; б) велика різниця у періодах ґраток; в) відмінність у розмірах атомів; г) значна різниця в енергії формування та швидкість кристалізації. Отже, розглянемо кожний із цих параметрів окремо для встановлення причин формування неодноразних твердих розчинів. Розмір вихідних матеріалів коливався від 2 до 19 мкм, найбільшим із яких є диборид танталу. Однак після переплаву, коли всі елементи перебували у рідкому стані, вплив розміру є мінімальним.

Різниця у періодах ґраток між ZrB_2 , HfB_2 , NbB_2 чи TaB_2 не перевищує 3 %, що відповідає правилу формування однофазних твердих розчинів для металевих сплавів. Отже, це свідчить про можливість формування твердого розчину. Схожа ситуація спостерігається для атомного радіуса металів, різниця між яким становить всього 4 %.

Таким чином, основним параметром, який впливає на формування твердого розчину, це енергія формування та швидкість кристалізації фази. Для ZrB_2 та HfB_2 енергія формування має подібне значення ~ 320 кДж/моль, а енергія формування для NbB_2 чи TaB_2 складає 260 кДж/моль, і 210 кДж/моль, відповідно. Така суттєва різниця в енергіях формування зумовлює різну швидкість утворення твердого розчину під час гарячого пресування та кристалізації.

3.8 Дослідження механічних властивостей сплавів методом автоматичного індентування.

Для дослідження механічних властивостей сплавів застосовували метод автоматичного індентування та методологію, розроблену в роботах [139] на основі рівняння індентування. Цей підхід дає змогу не лише визначати твердість, а й аналізувати характеристики пружної деформації та напруження плинності, перевищення яких приводить до пластичної деформації під час занурення індентора. Основою методології є рівняння індентування, що встановлює

взаємозв'язок між характеристиками міцності й деформації та параметрами автоматично зафіксованої діаграми індентування.

Метод автоматичного індентування дозволяє визначати такі характеристики матеріалу, як величина деформації ε_{es} , перевищення якої приводить до початку пластичної деформації, а також відповідне їй напруження — умовну межу плинності при заданій величині деформації. Це особливо важливо для надтвердих крихких матеріалів, оскільки традиційні методи випробувань ускладнюють отримання істинних значень їхньої міцності. Результати автоматичного індентування досліджених сплавів у вихідному стані наведено у табл. 3.14.

Встановлено, що при введенні до складу сплаву FeCoNiMnCr бору, при збереженні ГЦК структури твердість залишається на рівні 1,6 ГПа, проте спостерігається різке підвищення модуля пружності E_r із 119 до 235 ГПа.

При введенні алюмінію до складу сплаву Кантора FeCoNiMnCr відбувається формування структури ОЦК (B2), що закономірно приводить до підвищення твердості, але при цьому спостерігається зниження модуля до 112 ГПа, оскільки серед усіх компонентів сплаву Al володіє найменшим значенням E . У сплаві з бором (FeCoNiMnCrB) значення модуля пружності підвищується до 149 ГПа, але як і у випадку сплаву FeCoNiMnCrB спостерігається аналогічна закономірність зниження твердості.

При легуванні сплаву Кантора вольфрамом різко зростає твердість, але модуль практично не змінюється. Підвищення твердості пояснюється зміною фазового складу сплаву, оскільки у сплаві відбувається утворення твердої μ -фази. Введення бору спричиняє у сплаві FeCoNiMnCrWB формування 3 типів боридів, що приводить до різкого підвищення і твердості, і модуля, оскільки як відомо, боридам властиві високі значення цих характеристик.

При заміні в сплаві FeCoNiMnCrW марганцю на Mo, спостерігається одночасне зростання як H_{IT} (з 8,3 до 10, 8 ГПа) за рахунок збільшення частки μ -фази, так і E_r за рахунок збільшення долі високомодульних елементів (із 120 до 190 ГПа). Додаткове легування бором сприяє у сплаві FeCoNiCrMoWB подальшому різкому зростанню

фізико-механічних характеристик, які є найвищими серед усіх досліджених в роботі сплавів, що пов'язано з утворенням великої кількості різного типу боридних фаз.

У сплаві FeCoNiAlVMo спостерігається утворення значної кількості σ -фази, яка і пояснює його високу твердість. Але при введенні до сплаву бору (FeCoNiAlVMoB), попри утворення бориду, відбувається значне зниження твердості, що очевидно можна пов'язати з появою значної долі пластичної ГЦК-фази. При цьому зростає значення E_r .

Таблиця 3.14 Механічні властивості досліджених сплавів

Сплав	H_{IT} , ГПа	E_r , ГПа	H_{IT} / E_r	Фазовий склад	VEC
FeCoNiMnCr	1,6	119	0,013	ГЦК	8
FeCoNiMnCrB	1,4	235	0,006	ГЦК	7,17
FeCoNiMnCrAl	4,2	112	0,038	ОЦК (B2)	7,17
FeCoNiMnCrAlB	3,8	149	0,026	ОЦК(B2)	6,57
FeCoNiMnCrW	8,3	120	0,069	ГЦК ОЦК μ	7,65
FeCoNiMnCrWB	24,1	284	0,084	FeW ₂ B ₂ WB (CrFe) ₂₃ B ₆	7
FeCoNiCrMoW	10,8	190	0,057	ОЦК μ ГЦК	7,5
FeCoNiCrMoWB	17,2	303	0,057	(MoW)B MeB ₂ Fe ₂ B Ni ₃ B Ni ₂₁ Mo ₂ B ₆	6,9
FeCoNiAlVMo	13,2	192	0,069	σ ОЦК-1 ОЦК-2	6,83
FeCoNiAlVMoB	9,7	233	0,042	(MoV)B ГЦК ОЦК	6,3

Якщо розглянути зміну модуля пружності в залежності від значення VEC , то спостерігається наступна залежність – так, для сплаву Кантора FeCoNiMnCr значення VEC є найвищим і дорівнює 8 ел/ат, добавка алюмінію або бору спричиняє зниження VEC до 7,17, а одночасна присутність і Al, і В знижує VEC до 6,57 (див.табл.). Аналогічна залежність спостерігається і у решти пар сплавів: FeCoNiMnCrW ($VEC=7,65$) $\rightarrow$ FeCoNiMnCrWB ($VEC=7$); FeCoNiCrMoW ($VEC=7,5$) $\rightarrow$ FeCoNiCrMoWB ($VEC=6,9$); FeCoNiAlVMo ($VEC=6,83$) $\rightarrow$ FeCoNiAlVMoB ($VEC=6,3$).

Отже, можна зробити висновок, що чим ближче значення VEC наближається до 6 ел/ат, тим більше посилюється ковалентна складова міжатомного зв'язку. Аналіз ВЕСів, в яких значення електронної концентрації лежить у цьому ж інтервалі, свідчить, що в них при наближенні VEC до 6 ел/ат також спостерігається збільшення модуля пружності. Але зміна твердості досліджених в роботі сплавів головним чином залежить від фазового складу сплавів.

Відповідно до рівняння індентування, визначеного в дослідженнях С.О. Фірстова та В.Ф. Горбаня [138], встановлено інтервали значень співвідношення H_{IT}/E_r , які характеризують структурний стан матеріалу. Зокрема, для крупнокристалічних матеріалів (металів і сплавів) значення $H_{IT}/E_r < 0,04$, для дрібнокристалічних матеріалів і наноматеріалів (багатофазних сплавів, покриттів, плівок) – у межах 0,05-0,09, а для аморфних та аморфно-нанокристалічних (квазікристалічних) матеріалів – 0,1 і більше.

Визначені значення співвідношення H_{IT}/E_r для серії досліджених в роботі сплавів змінюються від 0,013 до 0,089. Сплави FeCoNiMnCr, FeCoNiMnCrB, FeCoNiMnCrAl та FeCoNiMnCrAlB мають значення $H_{IT}/E_r \approx 0,006-0,038$, що вказує на їхню крупнокристалічну будову. При легуванні сплаву Кантора вольфрамом, значення $H_{IT}/E_r = 0,069$, яке відповідає дрібнокристалічному стану, а при додаванні і вольфраму, і бору у сплаві FeCoNiMnCrWB значення H_{IT}/E_r зростає до 0,084 і свідчить про перехід до нанокристалічного стану. У парі сплавів FeCoNiCrMoW та FeCoNiCrMoWB значення H_{IT}/E_r залишається незмінним. А в парі FeCoNiAlVMo – FeCoNiAlVMoB добавка бору сприяє зниженню H_{IT}/E_r з 0,069 до 0,042.

Висновки до розділу 3

1. При введенні до складу однофазного ГЦК сплаву Кантора FeCoNiMnCr вольфраму та бору відбувається кардинальна зміна фазового складу сплавів – так, додавання лише W сприяє зниженню стабільності ГЦК структури та виділенню ОЦК твердого розчину, а також формуванню інтерметалідної μ -фази. А подальше легування бором спричиняє утворенню трьох боридних фаз різного структурного типу – WB, FeW_2B_2 та вперше встановлено формування бориду типу $(\text{CrFe})_{23}\text{B}_6$.
2. Проведеними дослідженнями встановлено, що в порівнянні із сплавом FeCoNiCrMnW, при заміні марганцю на молібден, у сплаві FeCoNiCrMoW спостерігається значне збільшення долі ОЦК з 16 до 45 % ваг, а μ -фази з 23 до 40 % ваг. При додатковому введенні до сплаву бору відбувається різке збільшення кількості боридних фаз з трьох до п'яти, які мають різний тип кристалічної структури – $(\text{MoW})\text{B}$, MeB_2 , Fe_2B , Ni_3B та $\text{Ni}_{21}\text{Mo}_2\text{B}_6$.
3. Присутність у сплаві FeCoNiAlVMoB алюмінію позитивно впливатиме на механічні властивості сплаву, оскільки завдяки нульовому значенню ентальпії змішування з бором, він сприяє збереженню у сплаві пластичної ГЦК фази.
4. У сплаві FeCoNiAlVMo спостерігається утворення значної кількості σ -фази, яка і пояснює його високу твердість. Але при введенні до сплаву бору, попри утворення бориду, відбувається значне зниження твердості, що очевидно можна пов'язати з появою значної долі пластичної ГЦК-фази. При цьому зростає значення E_r .
5. Встановлено, що при введенні до складу сплаву FeCoNiMnCr бору, при збереженні ГЦК структури твердість знижується від 1,6 ГПа до 1,4 ГПа, проте спостерігається різке підвищення модуля пружності E_r із 119 до 235 ГПа.
6. При введенні алюмінію до складу сплаву Кантора FeCoNiMnCr відбувається формування структури ОЦК (B2), що закономірно приводить до підвищення твердості, але при цьому спостерігається зниження модуля до 112 ГПа, оскільки серед усіх елементів сплаву Al володіє найменшим значенням E .

7. Показано, що при введенні до складу сплаву FeCoNiMnCrAl бору, при збереженні ОЦК (B2) структури твердість знижується від 4,2 ГПа до 3,8 ГПа, проте спостерігається підвищення модуля пружності E_r із 112 до 149 ГПа.
8. При заміні в сплаві FeCoNiMnCrW марганцю на Мо, спостерігається одночасне зростання як H_{IT} (з 8,3 до 10, 8 ГПа) за рахунок збільшення частки μ -фази, так і E_r за рахунок збільшення долі високомодульних елементів (із 120 до 190 ГПа). Додаткове легування бором сприяє у сплаві FeCoNiCrMoWB подальшому різкому зростанню фізико-механічних характеристик, які є найвищими серед усіх досліджених в роботі сплавів, що пов'язано з утворенням великої кількості різного типу боридних фаз.
9. В сплавах після електродугового переплаву, як правило, у фазах формується текстура по певному кристалографічному напрямку. Без її врахування кількісний фазовий аналіз буде некоректний. Присутність вихідних елементів з радіусами, які суттєво відрізняються між собою, у фазах можуть формуватися впорядковані структури.
10. Основний параметр, який впливає на формування однофазного твердого розчину, це енергія формування та швидкість кристалізації фаз. Для ZrB_2 та HfB_2 енергія формування має подібне значення ~ 320 кДж/моль, а енергія формування для NbB_2 чи TaB_2 складає 260 кДж/моль, і 210 кДж/моль, відповідно. Така суттєва різниця в енергіях формування зумовлює різну швидкість утворення твердого розчину під час гарячого пресування та кристалізації.
11. Формування твердого розчину у боридах $(Zr, Hf, Nb)B_2$ чи $(Zr, Hf, Ta)B_2$ можливе шляхом введення елементу, який сприяє покращенню розчинності наприклад TiB_2 , або підвищення ентропії змішування у системі за рахунок збільшення кількості елементів до 4.

РОЗДІЛ 4 ДОСЛІДЖЕННЯ ФАЗОВОГО ТА СТРУКТУРНОГО СТАНУ ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ПІСЛЯ ОКИСНЕННЯ

Для визначення стійкості сплавів та їхньої стабільності структури було проведено відпал зразків в атмосфері спокійного повітря при 900 °С -1000 °С, та часу витримки 3-50 годин. На першому етапі проводили окиснення при температурі 900 °С з витримкою до 50 годин для з'ясування особливостей формування окремих шарів оксидної плівки та кінетики процесу.

4.1 Окиснення сплаву FeCoNiMnCr з додаванням Al

Зміну питомої маси зразків високоентропійних багатокомпонентних сплавів після окиснення при температурі 900 °С впродовж 50 год наведено на рис.4.1.

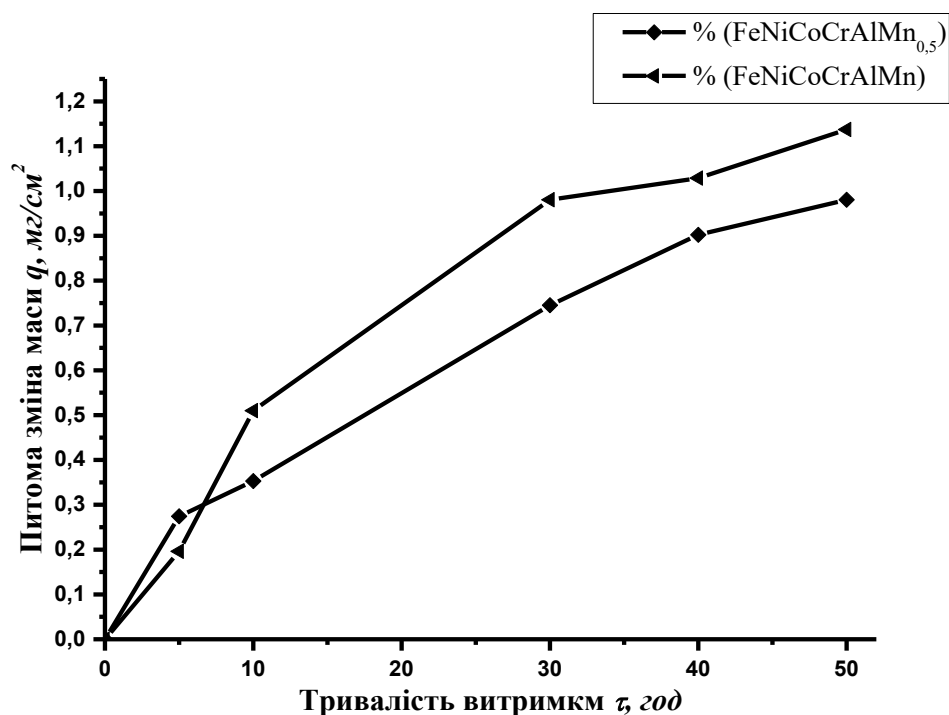


Рисунок 4.1 – Питома зміна маси зразків сплавів після окиснення при 900°С протягом 50 год

Як видно з приведених даних, швидкість окиснення сплавів залежить від вмісту марганцю - зменшення його кількості сприяє її зниженню, при цьому на поверхні спостерігається формування більш щільної окалини без видимих сколів (рис. 4.2), що позитивно впливає на жаростійкість сплаву $\text{FeCoNiMn}_{0,5}\text{CrAl}$.

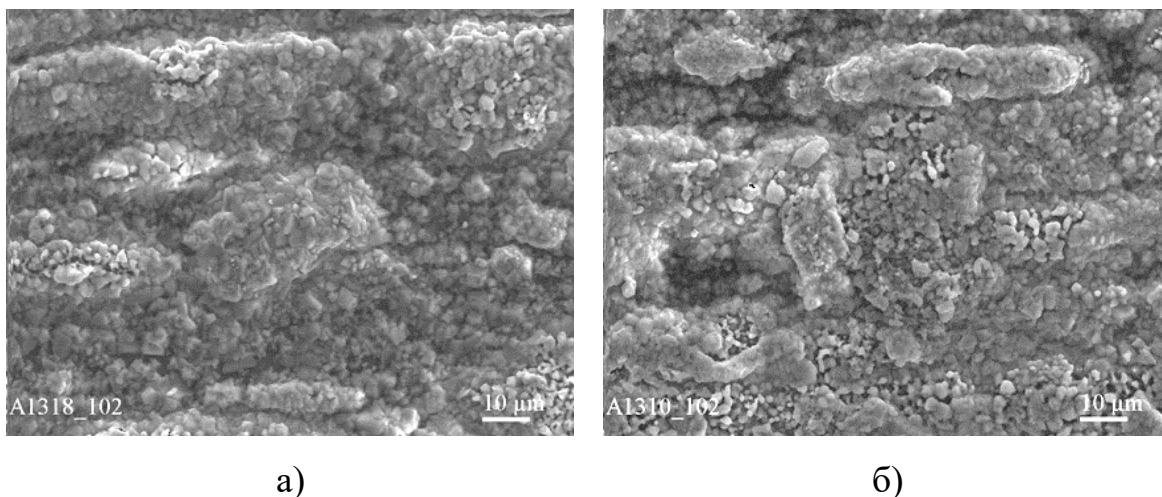
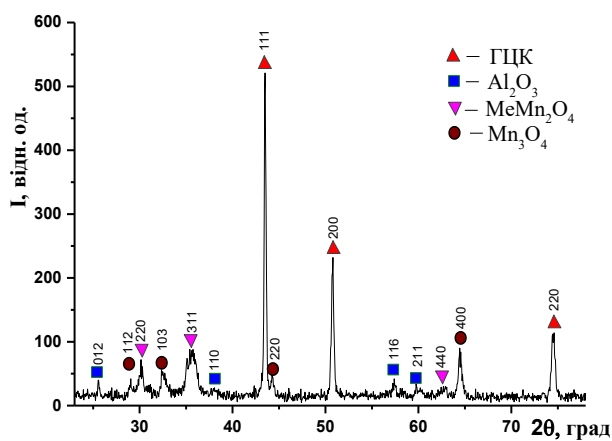


Рисунок 4.2 – Морфологія окалини після окиснення сплавів $\text{FeCoNiMn}_{0,5}\text{CrAl}$ (а) та FeCoNiMnCrAl (б) при 900°C протягом 50 годин

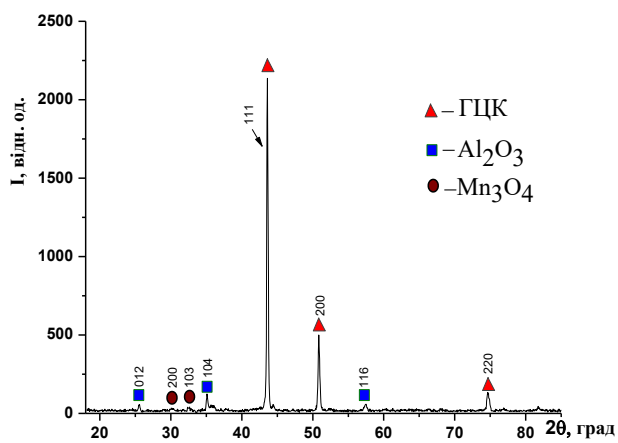
Згідно одержаних даних рентгенівського структурного аналізу сплавів $\text{FeCoNiMn}_x\text{CrAl}$ (рис. 4.3) встановлено, що на поверхні зразків під час окиснення при 900°C , в залежності від хімічного складу, а також тривалості відпалу, формується складна багатошарова окалина, яка містить до 4 фаз. На поверхні сплаву FeCoNiMnCrAl протягом 10 годин окрім оксиду алюмінію Al_2O_3 , та оксиду марганцю Mn_3O_4 формується складний високоентропійний оксид, який має структуру шпінелі MeMn_2O_4 (рис. 4.3, а).

При цьому, у приповерхневому шарі сплаву спостерігаються відбиття ГЦК твердого розчину, у той же час рефлексів ОЦК(B2) фази відсутні. Це пояснюється збідненням приповерхневої зони алюмінієм, який іде на формування оксиду Al_2O_3 . Аналогічне явище було також встановлено нами у сплавах FeNiCoCrAl_x [147] та авторами роботи [148].

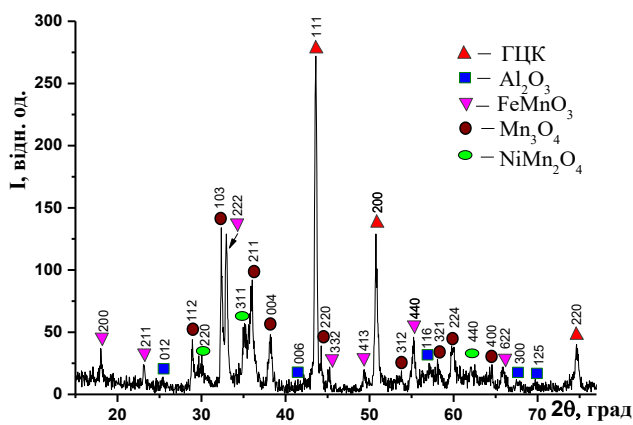
Після витримки протягом 25 годин в оксидній плівці відбувається збагачення високоентропійного оксиду MeMn_2O_4 нікелем і відбувається формування NiMnO_4 .



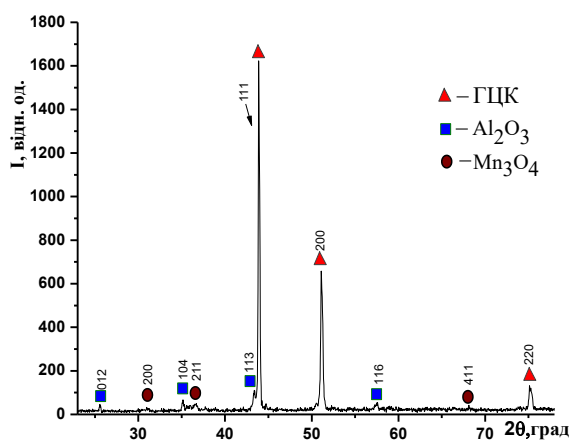
а)



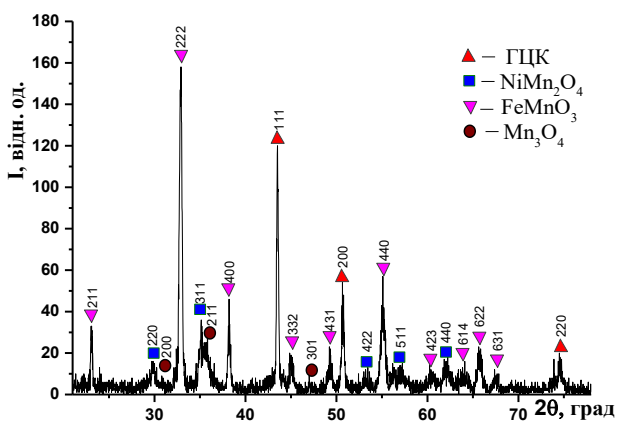
г)



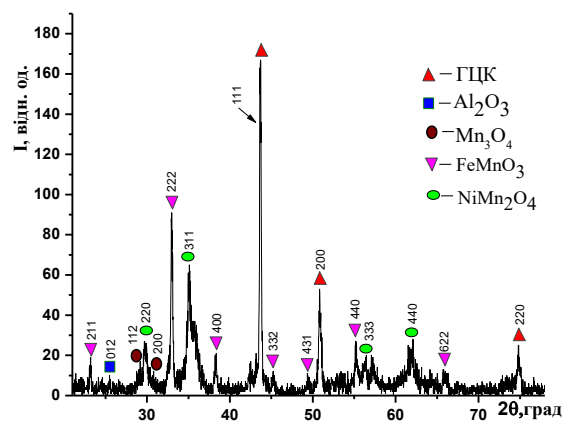
б)



д)



в)



е)

Рисунок 4.3 – Дифрактограми поверхні сплавів AlCrMnFeCoNi (а-в) та AlCrMn_{0,5}FeCoNi (г-е) після окиснення при температурі 900 °С тривалістю 10 год (а, г), 25 год (б, д) та 50 год (в, е)

Таблиця 4.1 – Фазовий склад окалини та параметри ґратки фаз окалини після окиснення сплаву FeCoNiMnCrAl при 900 °C впродовж 10, 25 та 50 годин

Сплав	Тривалість відпалу, год	Фазовий склад	Кількість фази, %	Періоди ґраток, нм	
				а	с
FeCoNiMnCrAl	10	ГЦК	42	0,3590	1,2982 0,9401
		Al ₂ O ₃	11	0,4735	
		MeMn ₂ O ₄	26	0,8347	
		Mn ₃ O ₄	21	0,5766	
	25	ГЦК	22	0,3594	1,3037 0,9424
		Al ₂ O ₃	9	0,4769	
		FeMnO ₃	18	0,9404	
		Mn ₃ O ₄	34	0,5786	
		NiMn ₂ O ₄	17	0,8449	
	50	ГЦК	17	0,3594	0,9360
		NiMn ₂ O ₄	21	0,8446	
		FeMnO ₃	50	0,9409	
		Mn ₃ O ₄	12	0,5798	

Також спостерігається присутність оксиду алюмінію Al₂O₃, оксиду марганцю Mn₃O₄ та оксиду FeMnO₃, утворення якого відбувається в результаті заміщення катіонів марганцю катіонами заліза в кубічному α -Mn₂O₃ (рис. 4.3, в). Формування FeMnO₃ (так званого bixbyite) встановлено у сплавах FeCrMn (при вмісті Cr-(12; 20 % ваг), Mn-(6; 10 % ваг)) під час окиснення при 900 °C в середовищі чистого медичного кисню при парціальному тиску 26,7 кПа в роботі [149]. Також відомо, що FeMnO₃ можна отримати механічним легуванням при 950 °C в атмосфері CO₂ та методом золь-гель синтезу [150,151]. Утворення даного оксиду на поверхні ВЕС під час окиснення в атмосфері спокійного повітря нами встановлено вперше.

Після окиснення при 900 °C протягом 50 годин відбувається суттєве зростання у півці кількості оксиду FeMnO₃ до 50 % (табл.4.1). У дифракційному

спектрі відбиття Al_2O_3 відсутні, що може свідчити про значне зростання товщини плівки та можливе формування зони внутрішнього окиснення.

На поверхні сплаву $\text{FeCoNiMn}_{0,5}\text{CrAl}$ під час окиснення протягом 10 годин формується двофазна оксидна плівка, яка містить Al_2O_3 та Mn_3O_4 (рис.4.3, б). Подальша витримка (25 годин) не приводить до зміни фазового складу окалини (рис.4.3, г). Формування нових фаз в окалині відбувається після окиснення протягом 50 годин – спостерігається утворення шпінелі NiMnO_4 та оксиду FeMnO_3 (рис.4.3, е). При цьому на відміну від сплаву з високим вмістом марганцю, в окалині сплаву $\text{FeCoNiMn}_{0,5}\text{CrAl}$ основною фазою є шпінель (43%) (табл.4.2), що сприяє підвищенню його стійкості.

Таблиця 4.2 – Фазовий склад окалини та параметри ґратки фаз окалини після окиснення сплаву $\text{FeCoNiMn}_{0,5}\text{CrAl}$ при 900 °С впродовж 10, 25 та 50 годин

Сплав	Тривалість відпалу, год	Фазовий склад	Кількість фази, %	Періоди ґраток, нм	
				а	с
$\text{FeCoNiMn}_{0,5}\text{CrAl}$	10	ГЦК	60	0,3594	1,3040
		Al_2O_3	35	0,4753	
		Mn_3O_4	5	0,5769	
	25	ГЦК	76	0,3571	0,9392
		Mn_3O_4	5	0,5774	
		Al_2O_3	19	0,4762	
	50	FeMnO_3	19	0,9409	1,3084
		ГЦК	22	0,3590	
		Al_2O_3	6	0,4478	
		NiMn_2O_4	43	0,8481	
		Mn_3O_4	10	0,5800	

Проведене дослідження структури поперечного перерізу зразків сплавів після окиснення при 900 °С протягом 50 годин у характеристичних променях

елементів показало, що оксидні шари мають складну будову, і в залежності від вмісту Mn мають суттєві відмінності (рис. 4.4 та 4.5, а - з).

Як бачимо, структура плівки на обох сплавах містить 4 проміжні шари:

1 – зовнішній товстий шар, який формується з оксидів на основі марганцю (рис.4.5, д, л). Причому у шарі на сплаві FeCoNiMnCrAl також спостерігається підвищення концентрації хрому та заліза, оскільки у зовнішньому шарі окрім оксиду на основі Mn утворюється леговані оксиди FeMnO₃ та NiMn₂O₄, у яких хром частково заміщує атоми заліза та нікелю;

2 – внутрішній тонкий прошарок на основі оксиду Al₂O₃ (рис. 4.4 та 4.5 г, к). Причому у шарі на сплаві FeCoNiMn_{0,5}CrAl він є бездефектим та має підвищену густину, що сприяє ефективному гальмуванню дифузії кисню у глибину металу;

3 – зона внутрішнього окиснення (рис.4.5 та 4.4 а, з). Необхідно зазначити, що її структура та ширина в залежності від вмісту марганцю має значні відмінності. Так, у сплаві FeCoNiMnCrAl вона містить безліч пор, які утворюються за рахунок дифузії катіонів Mn та Cr у зовнішній шар окалини. Оскільки такі пори утворюються в процесі формування оксидних фаз, то вважається, що це сприяє підвищенню дифузійної рухливості елементів до поверхні і може в подальшому негативно впливати на захисні властивості;

4 – тонкий білий шар, який містить підвищену кількість Cr, Fe та Co (рис.4.4 та 4.5, в, е, є, ї, м, н), що свідчить про формування суцільного тонкого прошарку ГЦК фази.

Отже, присутність алюмінію у сплаві у еквіатомному співвідношенні та зниження кількості марганцю у сплавах системи FeCoNiMn_xCrAl сприяє суттєвому підвищенню їх жаростійкості за рахунок формування більш суцільного та бездефектного шару з Al₂O₃ який є ефективним захисним бар'єром, що перешкоджає дифузії кисню вглиб металу та дифузії Mn у зовнішній шар окалини.

За даними дифракційного експерименту в окалині еквіатомного сплаву після витримки протягом 50 год оксид Al₂O₃ не виявлено (табл.4.3), а згідно аналізу розподілу елементів у характеристичних променях чітко прослідковується прошарок, який збагачений алюмінієм (рис.4.4, г). Для виявлення цього протиріччя

в роботі було проведено додаткові дифрактометричні дослідження поверхні окисненого сплаву після пошарового зняття оксидної плівки від 2 до 5,5 мкм. Одержані дані підтвердили присутність внутрішнього шару Al_2O_3 (табл.4.3).

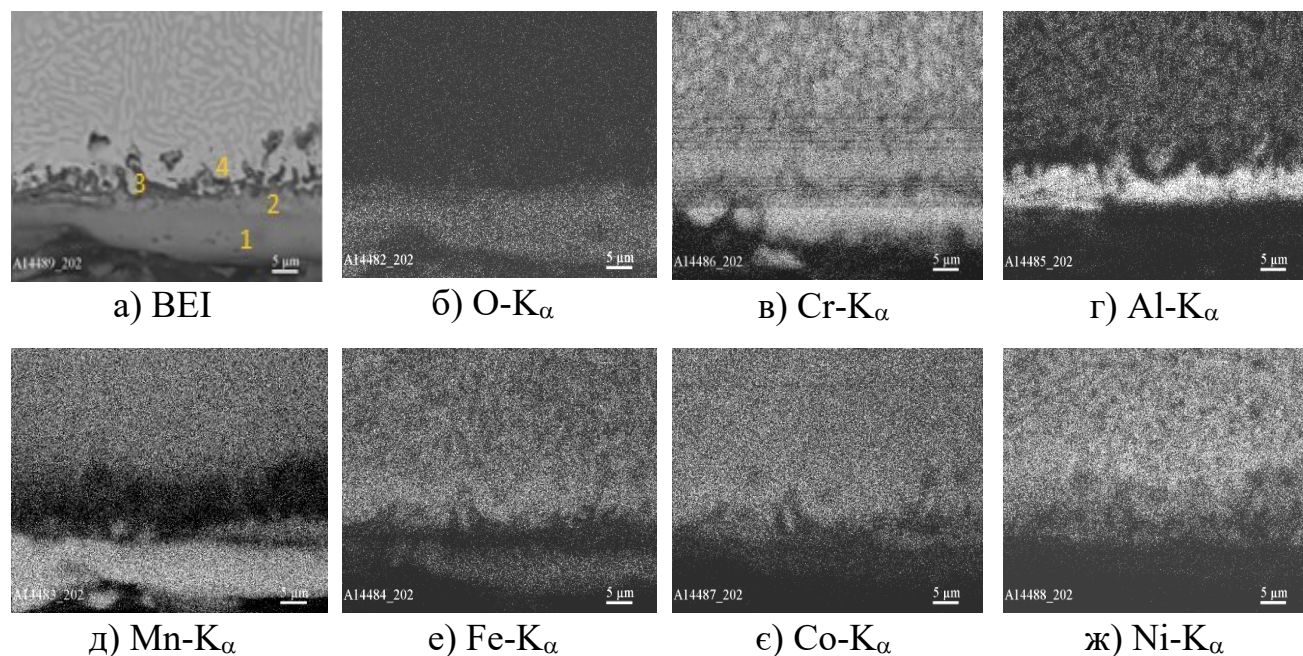


Рисунок 4.4 - Структура поперечного перерізу зразків сплавів FeCoNiMnCrAl (а-ж) після окиснення при 900°C протягом 50 годин у характеристичних променях

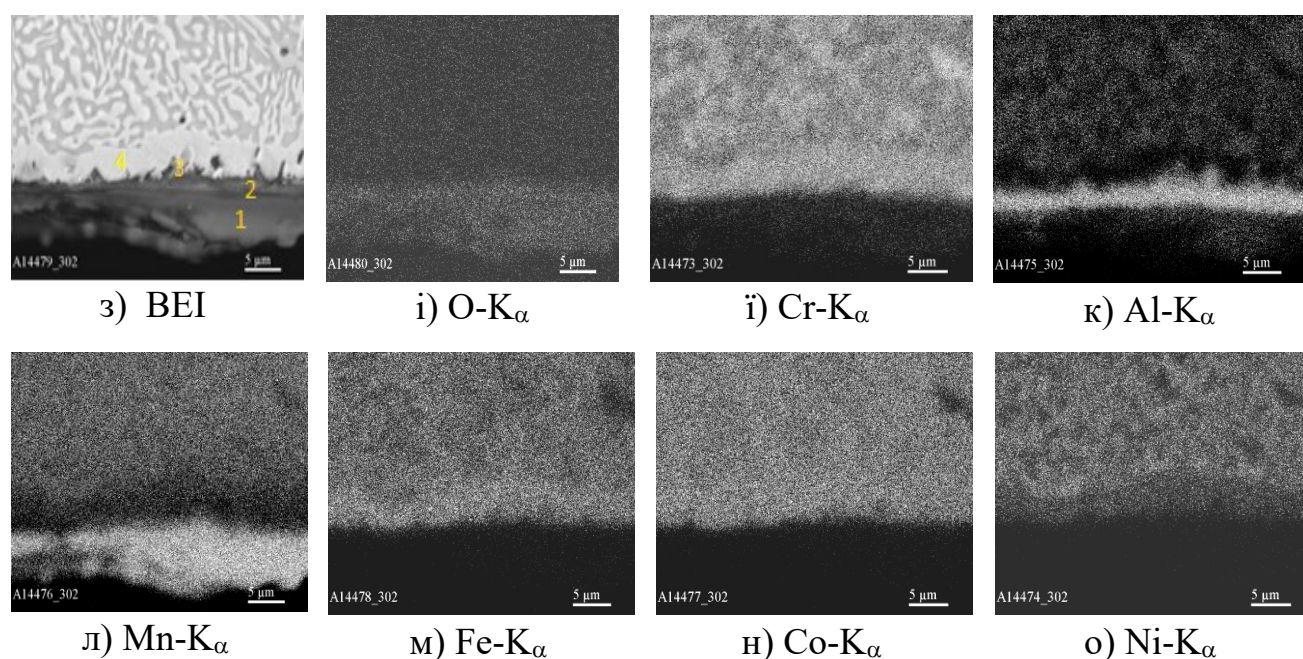


Рисунок 4.5 - Структура поперечного перерізу зразків сплавів FeCoNiMn_{0,5}CrAl (з-о) після окиснення при 900°C протягом 50 годин у характеристичних променях

При цьому спостерігається закономірне зменшення інтенсивності ліній решітки оксидних фаз та зростання інтенсивності ліній ГЦК фази та оксиду алюмінію, а при знятті 5,5 мкм вже фіксується майже 100 % ГЦК твердого розчину, незначна кількість ОЦК фази та сліди Al_2O_3 (табл. 4.3).

Таблиця 4.3 – Результати пошарового аналізу оксидної плівки сплаву FeCoNiMnCrAl

Сплав	Знято шар, мкм	Фазовий склад	Кількість фази, %	Періоди ґраток, нм	
				а	с
FeCoNiMnCrAl	поверхня	ГЦК	17	0,3594	0,9360
		NiMn_2O_4	21	0,8446	
		FeMnO_3	50	0,9409	
		Mn_3O_4	12	0,5798	
	-2	ГЦК	29	0,3591	0,9387
		NiMn_2O_4	32	0,8453	
		FeMnO_3	24	0,9411	
		Mn_3O_4	9	0,5773	
		Al_2O_3	6	-	
	-3	ГЦК	61	0,3590	-
		NiMn_2O_4	22	0,8452	
		Al_2O_3	3	-	
	-5,5	ГЦК	94	0,3592	-
		Al_2O_3	сліди	-	
		ОЦК	6	-	

Дослідження термічної стабільності фазового складу, структури та властивостей високоентропійних сплавів є надзвичайно актуальним та необхідним завданням, оскільки це в подальшому забезпечить стабільність властивостей сплавів під час тривалої експлуатації виробів з них.

Авторами [152] методами РЕМ, ТЕМ та EDX спектроскопії було досліджено термічну стабільність фазового складу еквіатомних сплавів CrMnFeCoNi після тривалих відпалів при 500, 700, 900 та 1200 °С. Після відпалу при 1200 °С протягом 48 годин сплав залишається однофазним ГЦК твердим розчином. Після 500 денного відпалу при 900 °С фазовий склад не змінюється, що свідчить про його надзвичайно високу термічну стабільність. Проте при проміжних температурах – 700 та 500 °С відбувається розпад ГЦК твердого розчину із формуванням вторинних фаз. Так, після витримки при 700 °С протягом 500 днів окрім ГЦК твердого розчину спостерігається формування тетрагональної σ -фази, виділення якої відбувається на границях зерен. При зниженні температури відпалу до 500 °С (500 днів) відбувається виділення кількох вторинних фаз – $L1_0$, ОЦК і впорядкованої ОЦК(B2). У сплаві без кобальту Fe₃₆Mn₂₁Cr₁₈Ni₁₅Al₁₀ [153] σ -фаза при температурі 900 °С виявлена не була, а у сплавах без марганцю Al_{0,9-1,2}CoCrFeNi [154] в інтервалі температур 600-960°С спостерігався спінодальний розпад ОЦК(B2) структури з утворенням ГЦК+ σ +B2.

Тому нами було досліджено стабільність фазового складу високоентропійних сплавів FeCoNiMn_xCrAl ($x = 0,5; 1$) після час тривалої витримки при 900 °С протягом 50 годин. Для уточнення зміни структури та фазового складу матриці сплавів після тривалого високотемпературного відпалювання були проведені додаткові дифрактометричні та мікроструктурні дослідження зразків після повного видалення оксидних шарів (зішліфовування понад 5 мм). Одержані дифрактограми наведено на рисунку 6. Слід відмітити суттєву текстурованість ОЦК фазової складової у еквіатомному сплаві FeCoNiMnCrAl вздовж напрямку (110) (рис 4.6, а).

Як бачимо, у матриці сплавів FeCoNiMnCrAl та FeCoNiMn_{0,5}CrAl після відпалу при 900 °С протягом 50 годин відбувається повний розпад вихідного ОЦК(B2) твердого розчину із формуванням трьох фаз: ГЦК, ОЦК та σ (рис.4,6). Основною фазою у еквіатомному сплаві є ОЦК, її кількість досягає 51%, а σ -фази

29 %. У сплаві з меншою кількістю марганцю основним є ГЦК твердий розчин (44%), а кількість σ -фази зменшується до 18 % (табл.4.4).

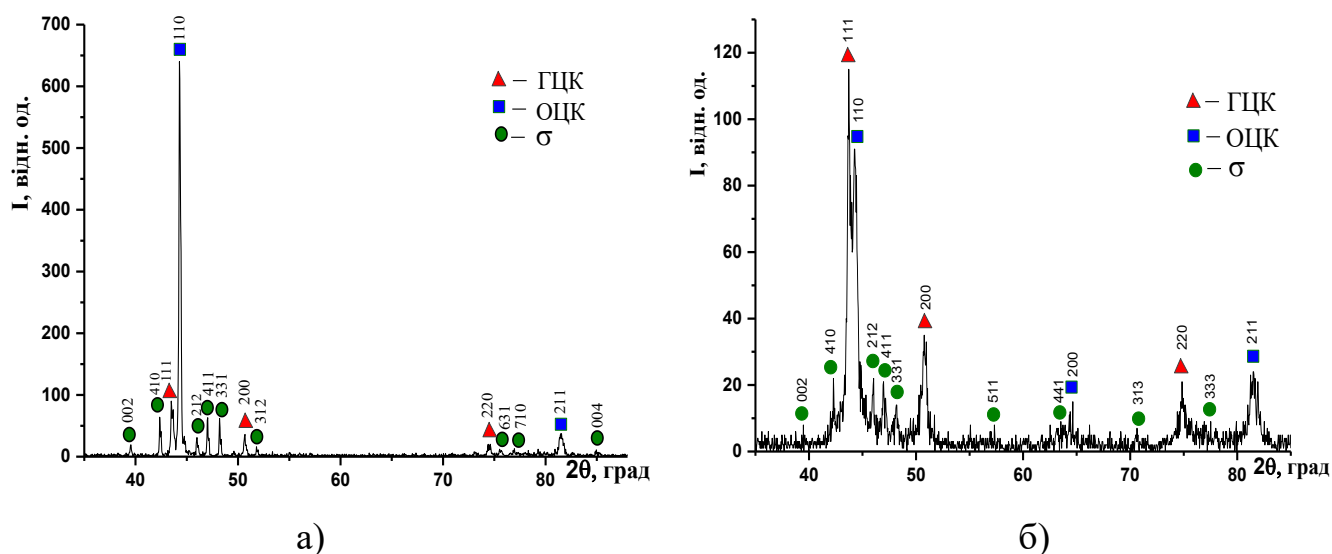


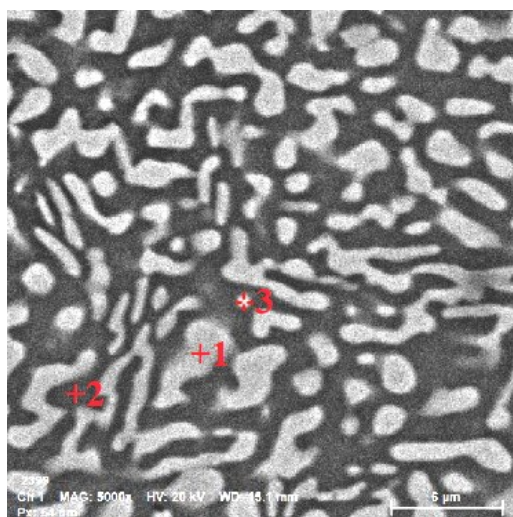
Рисунок 4.6 – Дифрактограми матриці сплавів FeCoNiMnCrAl (а) та FeCoNiMn_{0,5}CrAl (б) після відпалу при 900 °С протягом 50 годин

Таблиця 4.4 – Фазовий склад та параметри ґратки фаз матриці після відпалу сплавів при 900°С протягом 50 годин

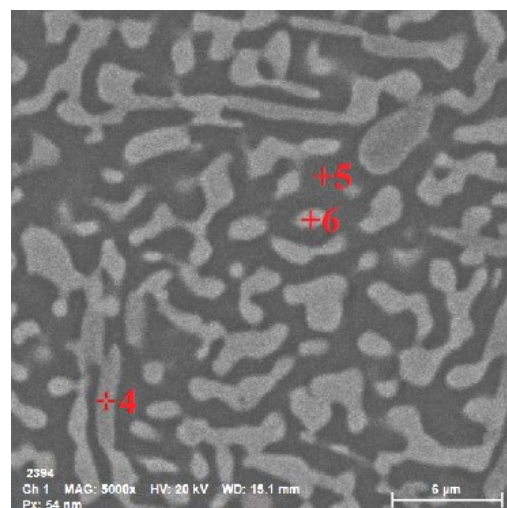
Сплав	Фазовий склад	Кількість фази, %	Періоди ґраток, нм	
			a	c
FeCoNiMnCrAl	ГЦК	20	0,3604	0,4564
	ОЦК	51	0,2892	
	σ	29	0,8796	
FeCoNiMn _{0,5} CrAl	ГЦК	44	0,3590	0,4561
	ОЦК	38	0,2894	
	σ	18	0,8808	

Відповідні мікроструктури матриці відпалених сплавів, одержані методом растрової електронної мікроскопії наведено на рисунку 7. Обидва сплави мають подібну структуру, спостерігається лише різниця у розмірі структурних складових. Дані точкового локального рентгеноспектрального аналізу відповідних структур наведено в табл.4.5.

Згідно даних локального рентгеноспектрального аналізу встановлено, що в обох сплавах Mn та Co рівномірно розподіляється у всіх фазах. Цікавим фактом є значне збагачення ГЦК фази алюмінієм до 22,5 % ат. у сплаві з меншою кількістю марганцю $Mn_{0,5}$, а у еквіатомному сплаві у ГЦК твердому розчині спостерігається підвищена кількість заліза (табл.6).



а)



б)

Рисунок 4.7 – Структура матриці сплавів $FeCoNiMn_{0,5}CrAl$ (а) та $FeCoNiMnCrAl$ (б) після відпалу при 900 °C протягом 50 годин

Таблиця 4.5 ЛРСА матриці сплавів після відпалу при 900 °C 50 годин

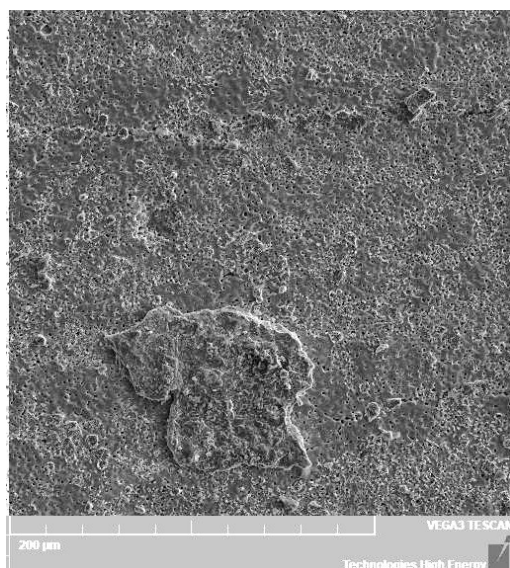
Сплав	Точка аналізу	Вміст елементів, % ат.						Фаза
		Al	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	
$FeCoNiMn_{0,5}CrAl$	1	3,5	37,2	7,7	26,6	18,8	6,2	σ
	2	27,1	10,5	8,45	12,3	19,3	22,35	ОЦК
	3	22,5	16,5	8,8	15,7	18,6	17,9	ГЦК
	загальний	16,87	20,46	8,59	18,40	19,41	16,28	
$FeCoNiMnCrAl$	4	7,4	16,9	17,3	28,6	20,1	9,7	ГЦК
	5	26,1	3,7	15,0	8,4	19,5	27,3	ОЦК
	6	12,2	26,8	14,6	21,0	16,1	9,3	σ
	загальний	15,22	18,20	15,77	17,43	17,21	16,18	

Проведене дослідження зміни мікротвердості сплавів у литому стані та після відпалювання при 900 °С протягом 50 годин показало, що її значення різко зростають – з 4,92 до 7,64 ГПа для еквіатомного сплаву та з 4,67 до 6,12 ГПа для сплаву з меншою кількістю марганцю. Це можна пояснити виділенням у сплавах різної кількості крихкої σ -фази: 51 та 18 % відповідно.

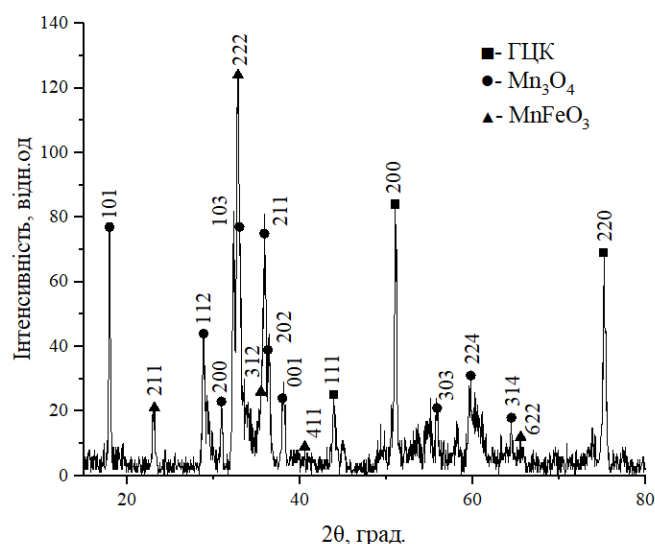
4.2 Структурно-фазовий стан сплавів FeCoNiMnCr з додаванням W та B, після окиснення

В роботах [153-155] було досліджено окиснення еквімолярних сплавів системи FeCoNiMnCr при різних температурах та витримках. Так, в роботі [154] тривалість відпалу складала 1100 годин при температурах 650 та 750 °С. Було встановлено, що процес окиснення відбувається згідно параболічного закону, а на поверхні зразків формуються товсті окалини, які містять у зовнішньому шарі оксиди на основі марганцю, а у внутрішньому – на основі хрому. Автори [154, 155] проводили окиснення при 700, 800 та 900 °С протягом 48 годин та визначили, що незалежно від температури, на всіх зразках формується складна тришарова плівка: зовнішній шар містить Mn_3O_4 , підшар складається із суміші оксидів $(Mn,Cr)_3O_4$ та Cr_2O_3 . Внутрішній шар містить оксид хрому Cr_2O_3 . Підвищення температури окиснення до 1100 °С не впливає на зміну фазового складу окалини, проте сприяє формуванню широкої пористої зони внутрішнього окиснення. Проте, в літературі відсутні дані щодо досліджень структури окалини на початкових стадіях окиснення при нетривалих витримках.

Під час окиснення сплаву Кантора FeCoNiMnCr при 1000 °С протягом 1 години на його поверхні спостерігається формування тонкої плівки із двох оксидів за участю марганцю Mn_3O_4 та $MnFeO_3$, утворення оксидів із хромом нами виявлено не було (рис. 4.8).



а)



б)

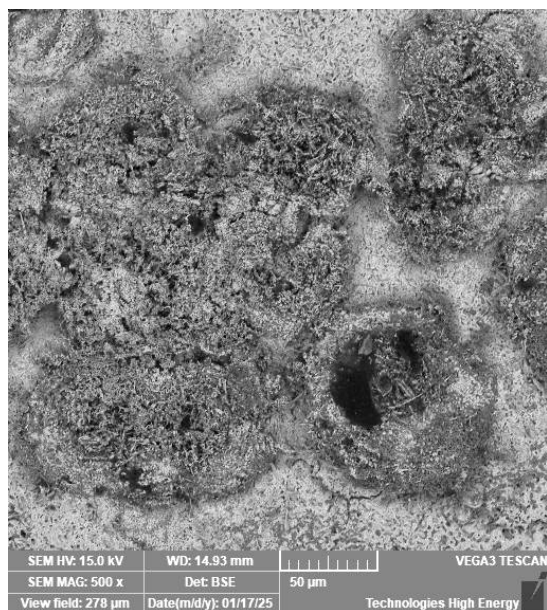
Рисунок 4.8 - Морфологія поверхні окалини та X-променевий аналіз сплаву FeCoNiMnCr

При введенні до сплаву Кантора вольфраму (FeCoNiMnCrW), на його поверхні після окиснення в аналогічних умовах, спостерігається нерівномірне формування оксидного шару (рис. 4.9,а), оскільки до складу сплаву входять елементи з більш високою стійкістю, такі як Ni, Co та Cr, а також елементи з низькою стійкістю – такі як, Mn та W. Окиснення вольфраму відбувається з утворенням оксиду WO_3 , який при високих температурах (понад $1000^\circ C$) має здатність до випаровування [156].

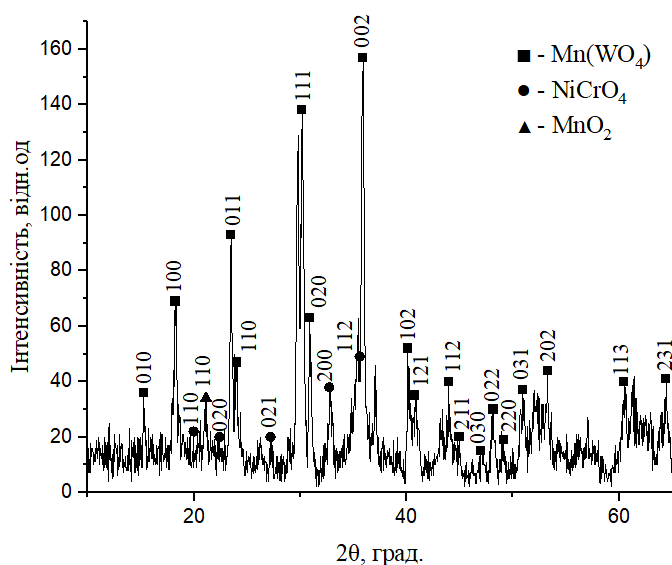
X-променевий аналіз показав, що в окалині відбувається формування трьох типів оксидів - $MnWO_4$, $NiCrO_4$ та MnO_2 (рис 4.9, б). Вольфрамат марганцю $MnWO_4$ утворюється при нагріванні в температурному інтервалі $600-800^\circ C$ в результаті взаємодії між оксидом марганцю MnO та оксидом вольфраму WO_3 .

Присутність в окалині оксиду $NiCrO_4$, формування якого відбувається в результаті реакції (4.1), сприятиме підвищенню жаростійкості сплаву, оскільки в ньому процеси дифузії протікають повільніше. Прошарок такого оксиду в окалині може перешкоджати подальшому утворенню та випаровуванню оксиду WO_3 .





а)



б)

Рисунок 4.9 - Морфологія поверхні окалини та X-променевий аналіз сплаву FeCoNiMnCrW

Бориди перехідних металів є перспективним класом сполук для використання при високих температурах, оскільки для вищих боридів характерні не лише високі температури плавлення та твердість, а також висока жаростійкість до температур 1800-1900°C. Найвищою жаростійкістю володіють бориди тугоплавких металів. При окисненні вищих боридів металів VI А групи можливе також утворення нижчих оксидів. На кінетику окиснення боридів суттєвий вплив має низька температура плавлення (450°C), висока пружність пару B_2O_3 та його здатність утворювати склофазу. Утворення склофаз з відносно низькою в'язкістю при температурі окиснення є важливим фактором, який забезпечує достатньо високу жаростійкість боридів при помірних температурах, коли швидкість випаровування B_2O_3 є невисокою. При високих температурах B_2O_3 також впливає на швидкість окиснення, оскільки відбувається швидке спікання окалини [157]. При окисненні вищих боридів металів VI А підгрупи (CrB_2 , Mo_2B_5 та W_2B_5) найбільш вірогідними є реакції утворення нижчого бориду та оксиду металу, а

також B_2O_3 [157]. Бориди CrB_2 та W_2B_5 починають помітно окиснюватись при 1200° , а Mo_2B_5 – при $1000^\circ C$.

Відомі дослідження високоентропійних сплавів із вмістом бору зосереджені на вивченні зміни мікроструктури, механічних та магнітних властивостей [158]. Авторами цих робіт досліджено сплави із вмістом бору до 2%. Вивчення стійкості боридних ВЕС до окиснення в літературі практично не освітлено.

Отже, оцінка поведінки високоентропійних боридних сплавів із вмістом тугоплавких металів під час високотемпературного окиснення є перспективною та важливою задачею.

Під час окиснення на поверхні сплаву $FeCoNiMnCrWB$ формується пориста окалина, в структурі якої спостерігаються формування кількох типів оксидів – світлих дрібно зернистих голкоподібних та дещо оплавлених зерен різного розміру. Оплавлені зерна оксиду свідчать про часткове спікання окалини (рис. 4.10).

Такі кристалічні структури можуть бути результатом різних механізмів росту оксидів, зумовлених відмінностями в дифузії атомів кисню та металів через оксидний шар.

Дифрактометричним експериментом виявлено формування двох оксидів – складного оксиборату, що має кристалічну структуру типу $(Co_{1,5}Me_{0,5})(BO)_3O$ із ромбічною та $Mn(MeO_4)$ із моноклінною кристалічними ґратками (рис.4.11). Вперше оксид типу $(Co_{1,5}Me_{0,5})(BO)_3O$ було отримано методом відпалу в платиновому тиглі при $1200^\circ C$ з наступним охолодженням $24^\circ C/\text{год}$ до $700^\circ C$ та досліджено авторами роботи [159], в якому позиції Me займали Ti або Zr . У високоентропійних боридних сплавах формування такого оксиборату під час окиснення при $1000^\circ C$ нами встановлено вперше.

Утворення високоентропійного оксиду із структурою $Mn(MeO_4)$ свідчить про те, що до його складу входить більшість компонентів сплаву, при цьому відбувається значне збільшення всіх трьох параметрів ґратки (табл. 4.7) у порівнянні із оксидом $Mn(WO_4)$, формування якого встановлено в окаліні сплаву без бору $FeCoNiMnCrW$. Це може бути пов'язано як зі збільшенням в ньому

кількості вольфраму, так і можливої вбудови атомів бору, які займають міжвузельні позиції.

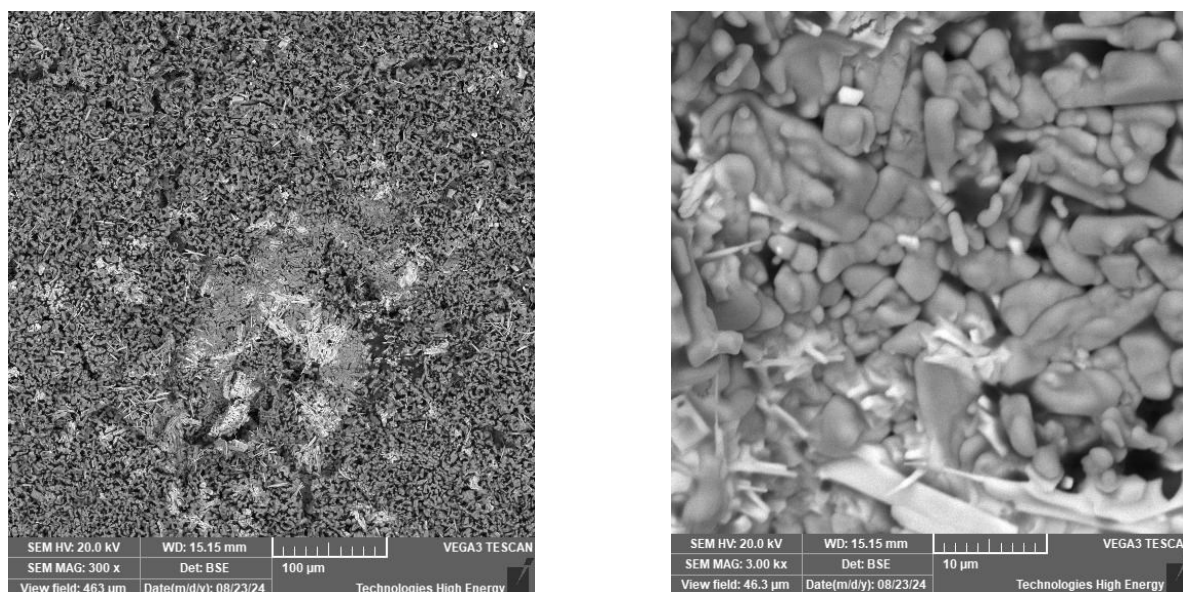


Рисунок 4.10 - Морфологія поверхні окалини на сплаві FeCoNiMnCrWB

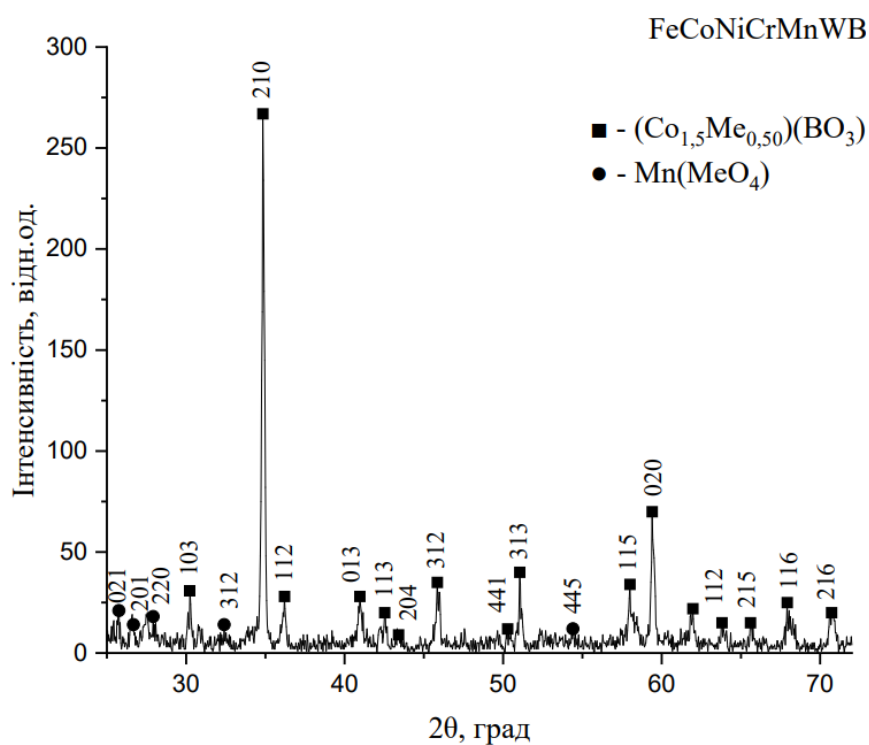


Рисунок 4.11 - Дифрактограма окалини на сплаві FeCoNiMnCrWB після окиснення при 1000 °С протягом 3 годин

Сформований оксидний шар товстий, до 1500 мкм. Мікроструктура поперечного перерізу окалини має складну шарувату будову, а зміна контрасту вказує на значну різницю хімічного складу прошарків (рис. 4.12, а).

Аналіз хімічного складу за допомогою енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDX) дозволив визначити розподіл основних елементів, які беруть участь у процесі формування оксидного шару (рис. 4.12, б). Розподіл елементів є нерівномірним, і змінюється при переході від шару до шару, проте у кожному прошарку, в тій чи іншій мірі, спостерігається присутність всіх елементів, що входять до складу сплаву.

Хром демонструє підвищену концентрацію у зовнішніх шарах, де, ймовірно, утворюються оксиди за участю хрому, які можуть відігравати ключову роль у формуванні захисного бар'єру. Марганець також концентрується у верхній частині шару, що вказує на утворення оксидів на його основі.

Залізо, кобальт та нікель розподілені більш рівномірно, однак їх концентрація поступово знижується у напрямку до зовнішнього шару окалини. Підвищення концентрації вольфраму спостерігається у світлих прошарках, які можуть бути пов'язані з утворенням вольфрам вмісних оксидів.

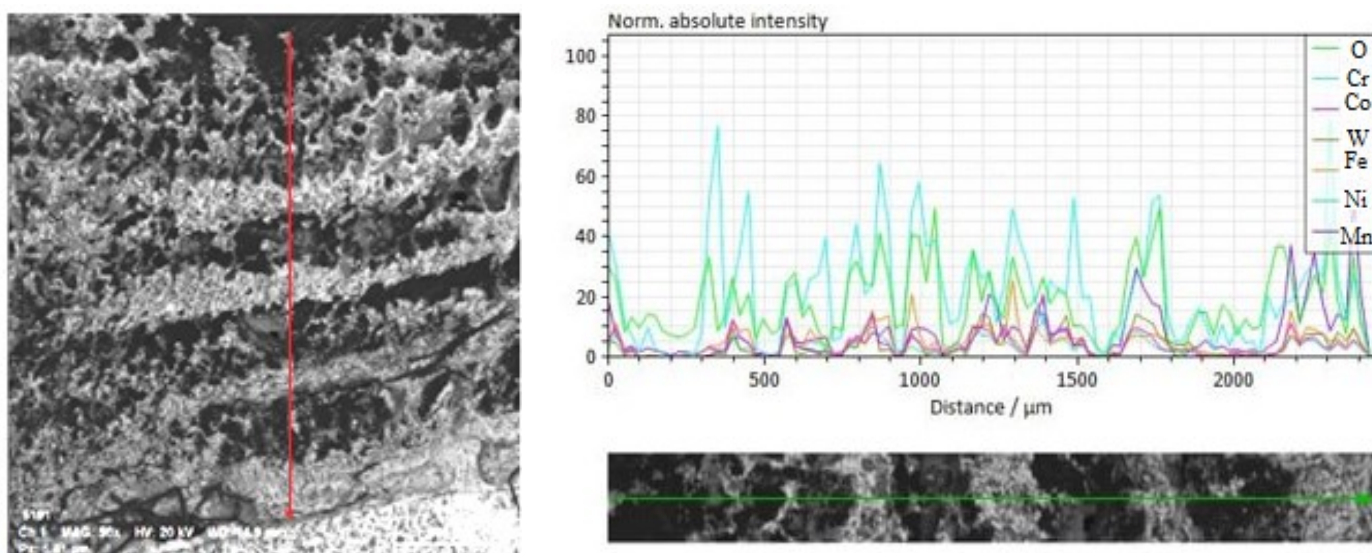


Рисунок 4.12 - Структура поперечного перерізу окалини на сплаві FeCoNiMnCrWB та розподіл в ній елементів

Проведене дослідження структури поперечного перерізу зразку сплаву FeCoNiMnCrWB після окиснення при 1000 °C протягом 3 годин у характеристичних променях елементів показало, що в оксидному шарі розподіл вольфраму є досить рівномірним, але спостерігається його дещо підвищений вміст у дрібнодисперсній голчастій фазі (рис 4.13, а, б).

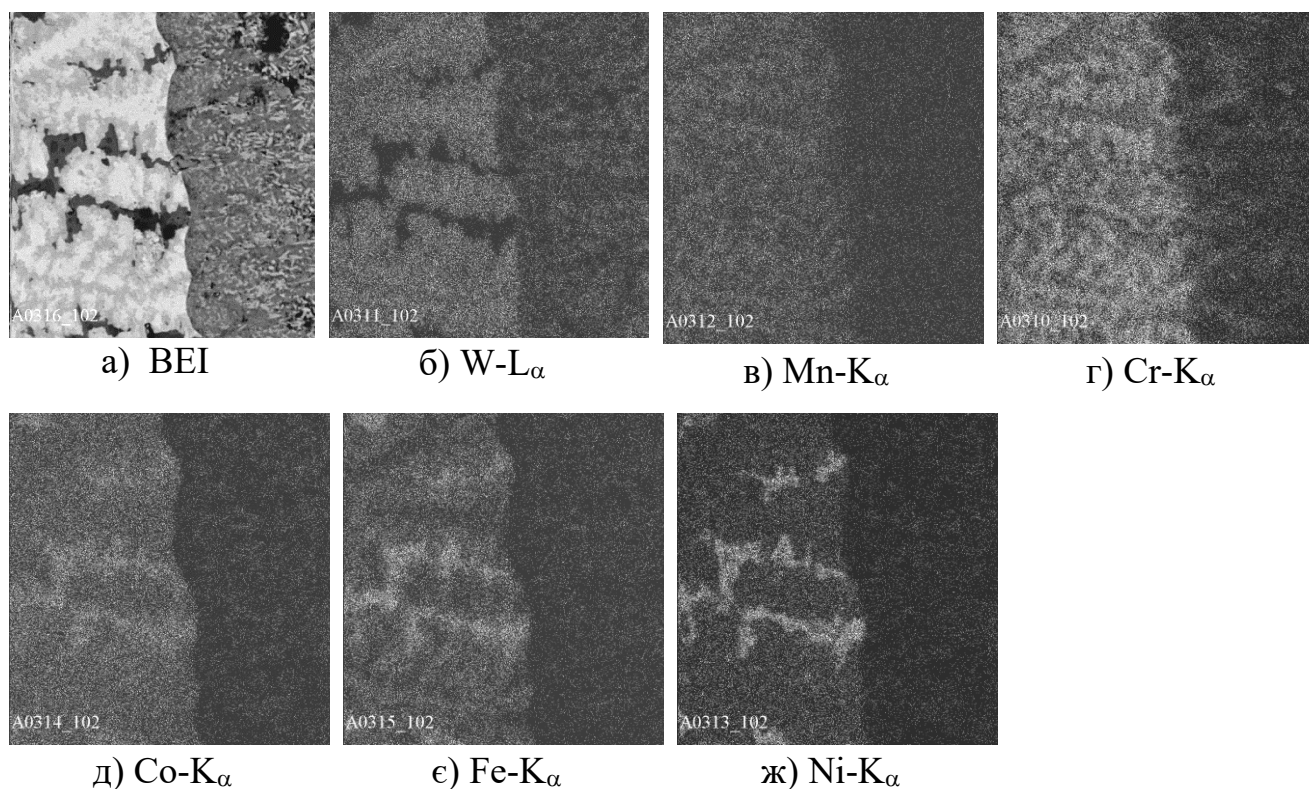


Рисунок 4.13 - Мікроструктура шару та розподіл елементів у характеристичних променях

Значна неоднорідність розподілу хрому з підвищенням його концентрації спостерігається у верхній та нижній частинах шару (рис. 4.13, г), що матиме позитивний вплив на уповільнення швидкості окиснення завдяки формуванню більш стійких оксидів за участі хрому. Решта металів марганець, кобальт, нікель, залізо рівномірно розподілені між структурними складовими окалини (рис. 4.13)

Підсумовуючи, в таблиці 4.6 наведено фазовий склад окалини та періоди ґраток фаз окалини після окиснення сплавів FeCoNiMnCr, FeCoNiMnCrW та FeCoNiMnCrWB при температурі 1000 °C протягом 3 годин.

Таблиця 4.6 Фазовий склад окалини та періоди гратки фаз окалини після окиснення сплавів

Склад сплаву	Фазовий склад	Доля фази, % ваг.	Періоди гратки		
			а, нм	b, нм	с, нм
FeCoNiMnCr	ГЦК	7	0,3567	-	-
	Mn ₃ O ₄	52	0,5775	-	0,9413
	MnFeO ₃	41	0,9419	-	-
FeCoNiMnCrW	MnWO ₄	81	0,4833	0,5766	0,4999
	NiCrO ₄	13	0,5449	0,8162	0,6129
	MnO ₂	5	0,4705	0,9264	0,2859
FeCoNiMnCrWB	(Co _{1,5} Me _{0,5})(BO ₃)O	91	0,9187	0,3111	0,9378
	MnMeO ₄	9	1,0497	0,9529	0,7158

4.3 Дослідження структурно-фазового складу окалини на поверхні сплавів FeCoNiCrMoW та FeCoNiCrMoWB після окиснення

Під час окиснення сплаву FeCoNiCrMoW при 1000°C впродовж 1 години відбувається формування суцільної, рихлої багатофазної окалини, яка частково осипається з поверхні зразка з утворенням тріщин та пор (рис. 4.14).

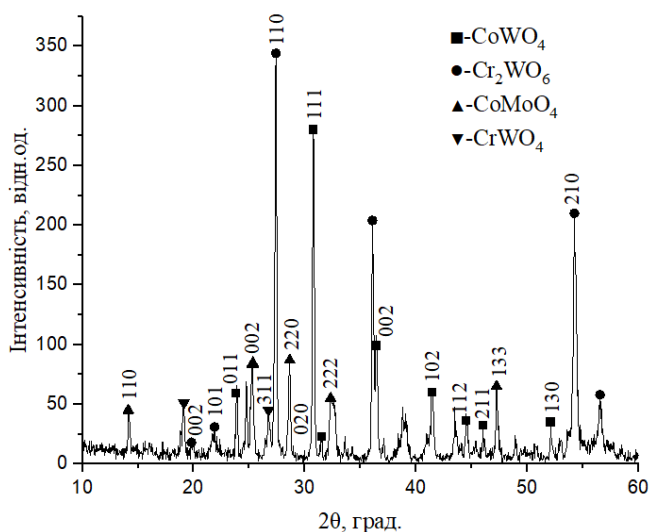
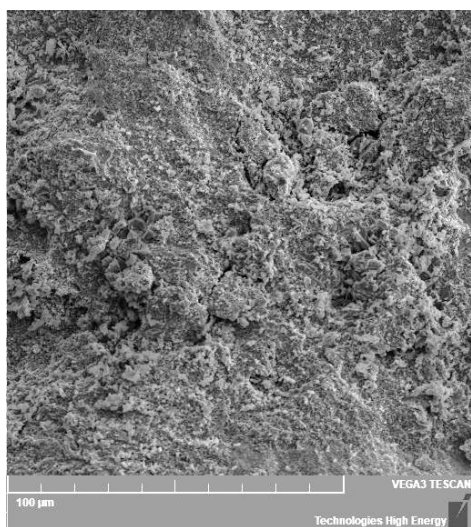


Рисунок 4.14 - Морфологія поверхні окалини та X-променевий аналіз сплаву FeCoNiCrMoW

Х-променевим аналізом встановлено, що окалина містить 4 типи оксидів – ізоструктурні CoWO_4 та CoMoO_4 , які мають моноклінну кристалічну структуру, а також Cr_2WO_6 з тетрагональною і CrWO_4 з ромбічною ґраткою (рис. 4.14, б). Долю фаз та параметри ґраток наведено в табл. 4.7.

Таблиця 4.7 Фазовий склад окалини та періоди ґраток фаз окалини після окиснення сплавів

Склад сплаву	Фазовий склад	Доля фази, % ваг.	Періоди ґратки		
			а, нм	b, нм	с, нм
FeCoNiCrMoW	CoWO_4	31	0,4642	0,5681	0,4931
	Cr_2WO_6	39	0,4609	-	0,8868
	CoMoO_4	20	0,9725	0,8762	0,7695
	CrWO_4	10	1,3273	1,2989	0,5891
FeCoNiCrMoWB	$(\text{Co}_{1,5}\text{Me}_{0,5})(\text{BO}_3)\text{O}$	94	0,9181	0,3103	0,9362
	NiMoO_4	6	1,0491	0,9535	0,7157

Оскільки активність окиснення хрому є вищою, ніж у вольфраму, тому спочатку Cr окиснюється з формуванням захисного шару із Cr_2O_3 , і далі, за реакціями взаємодії (4.2) та (4.3) відбувається утворення комплексних оксидів Cr_2WO_6 та CrWO_4 .



Тобто, у зовнішньому шарі окалини відповідно до реакції (4.2) відбувається формування вольфрамату Cr_2WO_6 , а в шарі прилеглому до основи - CrWO_4 , що узгоджується з даними роботи (рис. 4.15) [160], в якій було досліджено окиснення бінарних сплавів системи W-Cr.

Аналогічно формування вольфрамату CoWO_4 та молібдату CoMoO_4 кобальту відбувається відповідно до реакцій:

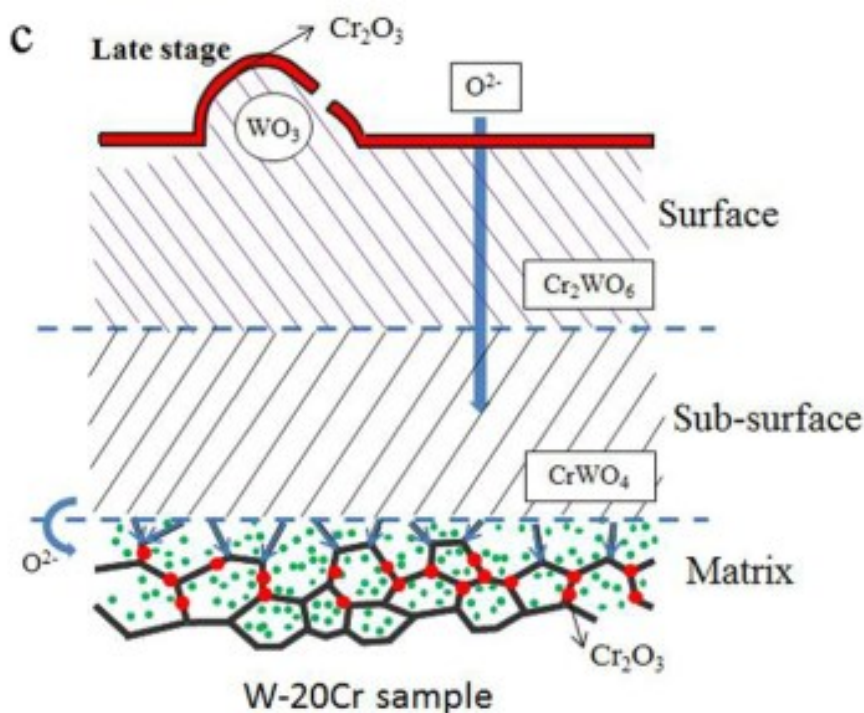


Рисунок 4.15 - Формування окалини на сплаві W-20Cr при 1000°C [160]

Формування в окаліні комплексних оксидів (вольфраматів та молібдатів) ефективно запобігає утворенню летких оксидів типу MoO_3 та WO_3 і сприятиме значному покращенню жаростійкості сплаву.

На поверхні сплаву FeCoNiCrMoWB під час окиснення при 1000°C протягом 3 годин формується товста пориста окалина (до 1400 мкм), яка частково осипається з поверхні зразка (рис. 4.16). Вона має складну багатофазну будову – в її структурі спостерігаються крупні видовжені округлі кристали (за формою близькі до циліндричної), з яких відбувається ріст дрібних голчастих оксидів. Між великими

кристалами місцями помітно оплавлені ділянки окалини, що може бути пов'язано з утворенням оксиду MoO_3 з низькою температурою плавлення (795°C).

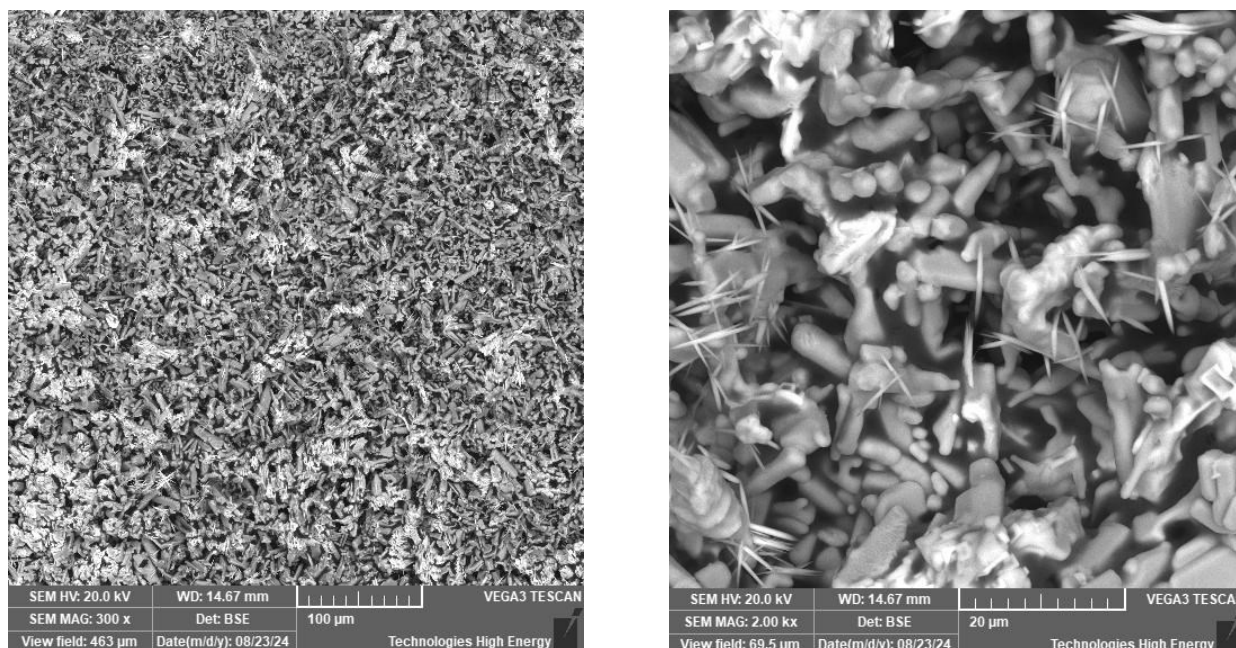


Рисунок 4.16 - Морфологія поверхні окалини на сплаві FeCoNiCrMoWB

Проте, на дифракційній картині окалини сплаву FeCoNiCrMoWB чітко спостерігаються дифракційні піки, які відповідають оксиду NiMoO_4 та оксиборату типу $(\text{Co}_{1,5}\text{Me}_{0,5})(\text{BO}_3)\text{O}$ з ромбічною елементарною коміркою, а присутності MoO_3 не виявлено (рис. 4.17). Утворення молібдату NiMoO_4 позитивно впливає на зниження швидкості окиснення, оскільки він володіє захисними властивостями. Проте наявність у нього фазового перетворення може приводити до відшарування захисного шару при термоциклюванні. Але відомо, що присутність бору у сплаві підвищує пластичність окалини, що запобігає її відшаруванню від основи

Дослідження поперечного перерізу мікроструктури окалини, сформованої на поверхні багатокомпонентного сплаву FeCoNiCrMoWB, яка утворилася внаслідок високотемпературного окиснення при 1000° протягом 3 годин, показало, що вона має шарувату будову та виявлено нерівномірний характер розподілу фаз, що утворюються в процесі окислення (рис 4.18, а).

Хімічний аналіз методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDX) уздовж лінії показав, що розподіл елементів у прошарках змінюється і

залежить від природи утворених оксидних фаз (рис. 4.18, б), проте можна стверджувати, що у їх формуванні одночасно беруть участь майже всі компоненти сплаву, окрім молібдену, розподіл якого цим методом визначити не вдалося. Тому було додатково проведено дослідження розподілу елементів в характеристичних променях.

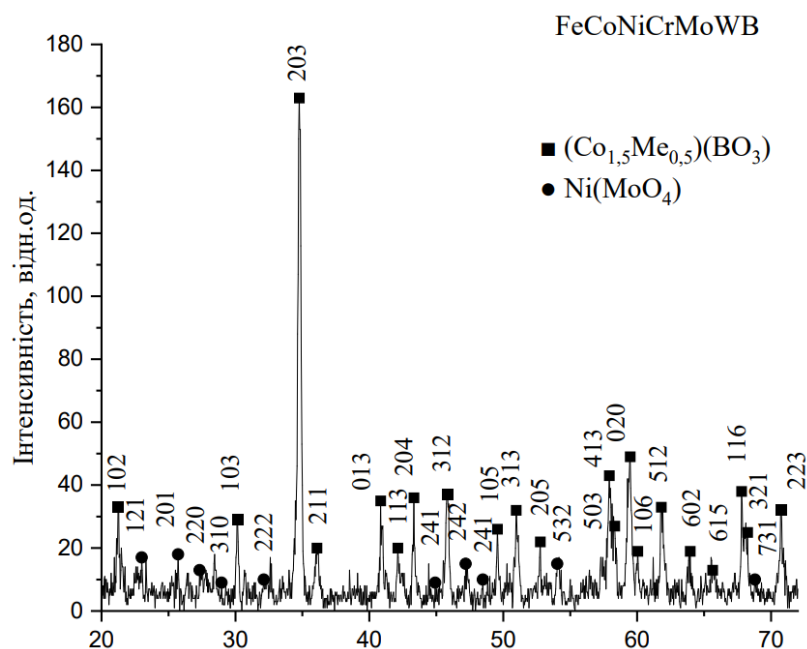


Рисунок 4.17 - Дифрактограма окалини на сплаві після окиснення при 1000 °С протягом 3 годин

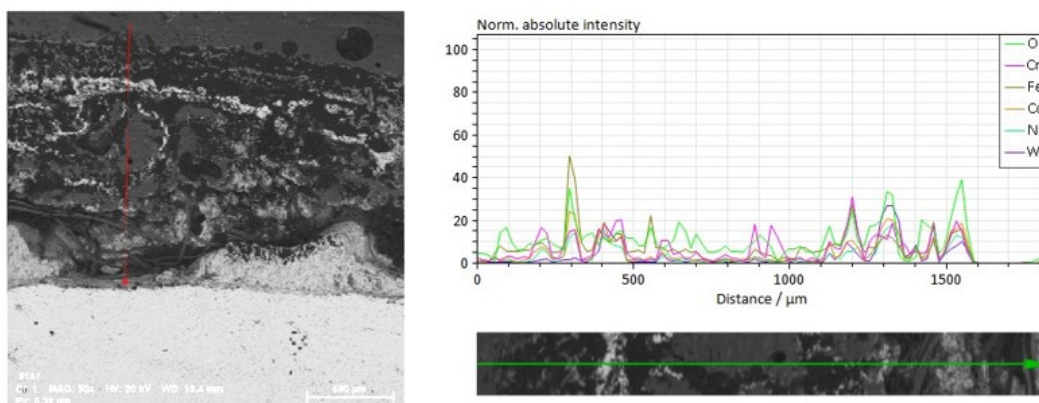


Рисунок 4.18 - Структура поперечного перерізу окалини на сплаві FeCoNiCrMoWB

Мікроструктуру та розподіл в окалині елементів в характеристичних променях наведено на рис. 4.19. Як бачимо, W в основному зосереджений у проміжному та у зовнішньому шарі окалини. У шарі, який прилягає до основи спостерігаються області як збагачені, так і збіднені вольфрамом (рис. 4.19, б). Молибден розподілений по всій товщині окалини більш рівномірно, хоча все ж спостерігається деяке збагачення ним внутрішнього шару (рис. 4.19, в). Хром зосереджений у внутрішньому шарі, але оскільки окалина товста, і частина зовнішнього шару не попадає в поле зору, тому можливо, ми не можемо належним чином оцінити його розподіл у верхній частині окалини (рис. 4.19, г). Розподіл Co, Fe та Ni співпадає з характером розподілу W (рис. 4.19 д-є).

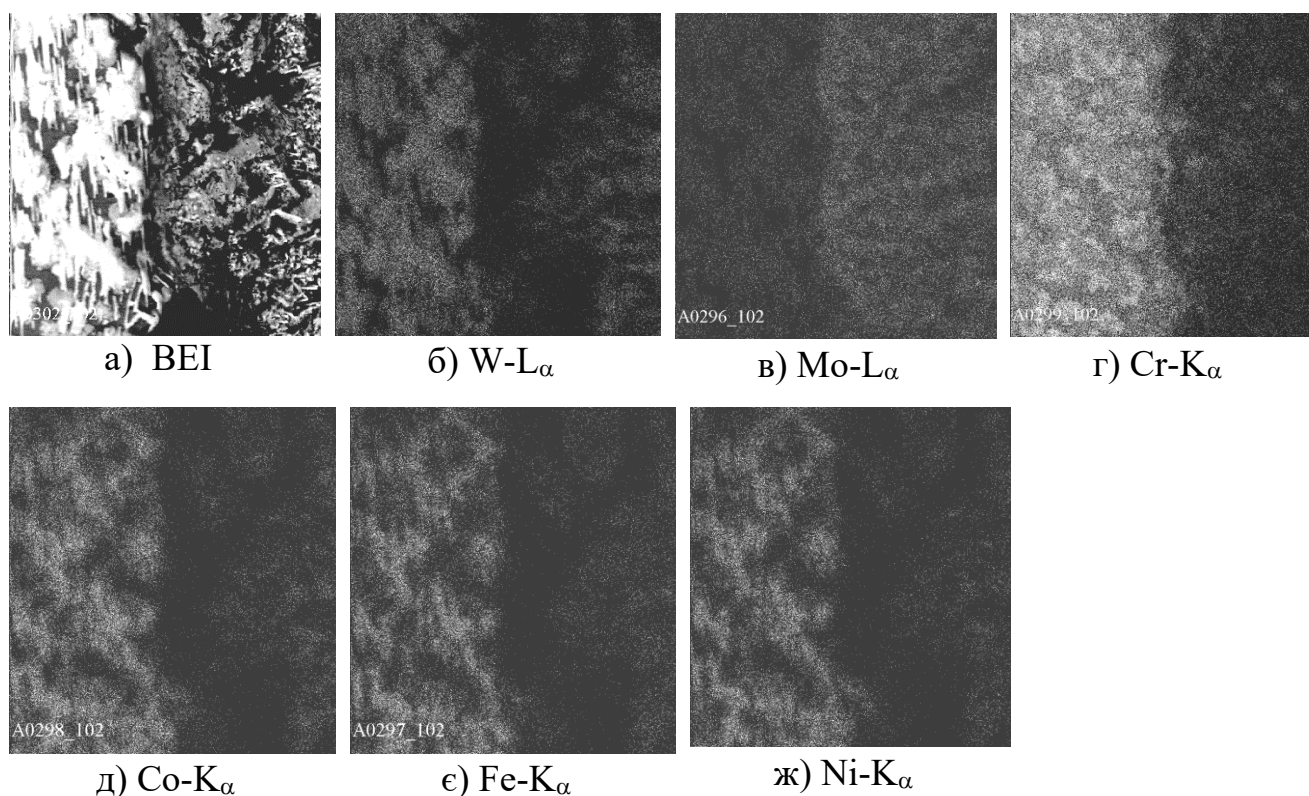


Рисунок 4.19 - Мікроструктура шару та розподіл елементів у характерестичних променях

Отже, під час окиснення при 1000°C протягом 1 години на поверхні сплаву FeCoNiCrMoW відбувається формування суцільної багатофазної окалини, до складу якої входять вольфрамати хрому та кобальту Cr₂WO₆, CrWO₄, CoWO₄, а

також молібдат CoMoO_4 , які ефективно перешкоджають випаровуванню летких оксидів типу MoO_3 та WO_3 . При введенні бору, фазовий склад окалини на сплаві FeCoNiCrMoWB зазнає суттєвих змін – спостерігається утворення оксиборату типу $(\text{Co}_{1,5}\text{Me}_{0,5})(\text{BO}_3)\text{O}$ з ромбічною структурою та молібдату NiMoO_4 .

4.4 Структурно-фазовий стан сплавів FeCoNiAlVMo та FeCoNiAlVMoB після окиснення

Присутність у сплаві FeCoNiAlVMo ванадію викликає необхідність аналізу як подвійної V-O, так і потрійних Ni-V-O, Fe-V-O, Co-V-O, а також подвійних систем оксид металу-п'ятиоксид ванадію з метою визначення температур плавлення як потрійних сполук, так і евтектичних температур (рис. 4.20).

В системі V-O утворюється велика кількість оксидних сполук [161], серед яких найменшу температуру плавлення має V_2O_5 (675°C), тому присутність його в окалинах приводить до катастрофічного окиснення матеріалів.

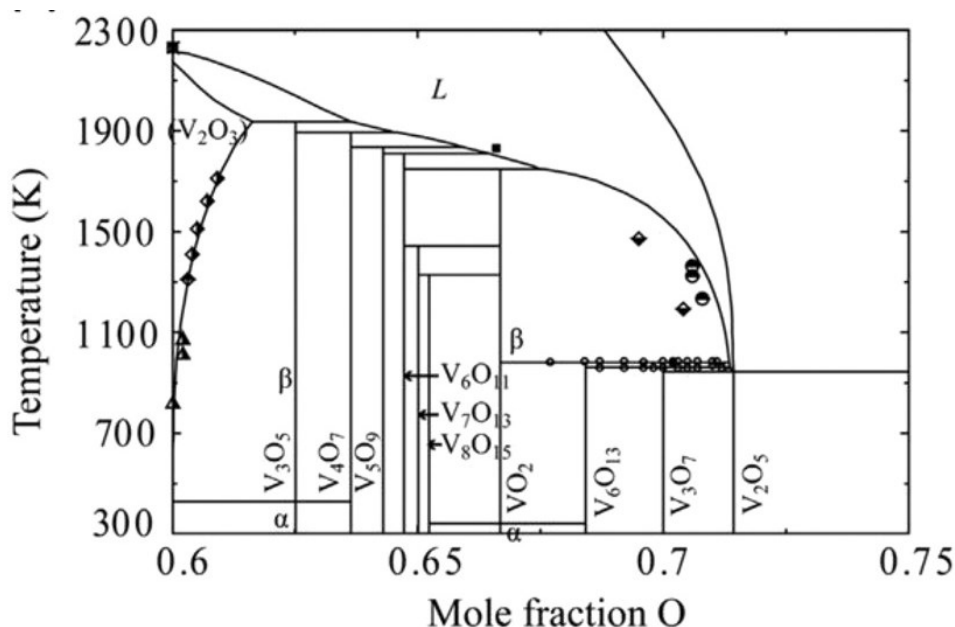


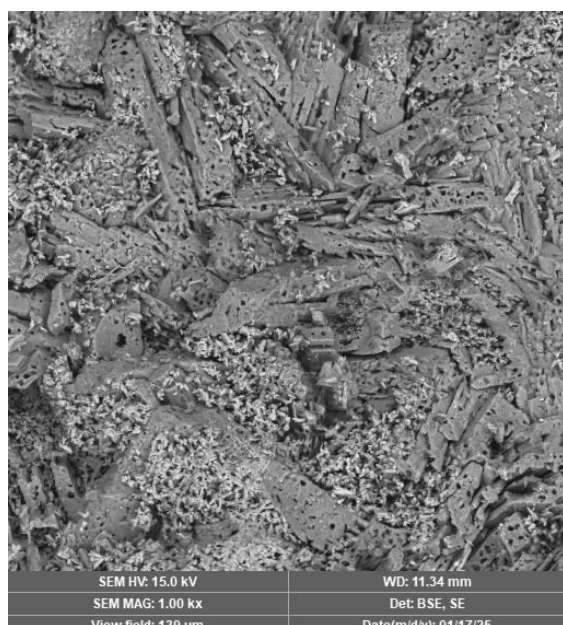
Рисунок 4.20 – Діаграма стану системи V-O [161]

В системі Fe-V-O існує 2 подвійні сполуки FeV_2O_4 та FeV_2O_6 . Вони також мають низькі температури плавлення [162]. В системах NiO- V_2O_5 і CoO- V_2O_5

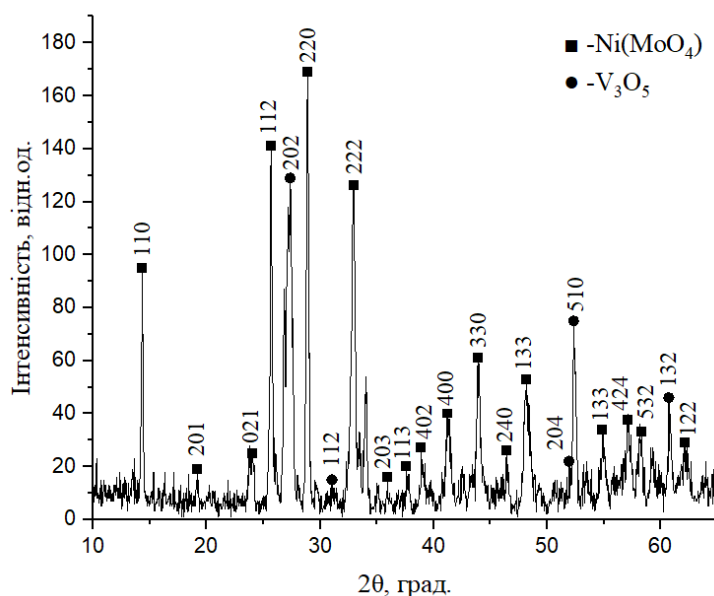
утворюється багато сполук, серед яких найнижчу температуру плавлення мають NiVO_3 та CoVO_3 , які відповідно складають 705 и 720 °С [163].

До складу сплаву входить Al, який під час окиснення формує власний оксид Al_2O_3 , який володіє високими захисними властивостями, а в результаті взаємодії в системі $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ утворюється легкоплавкий оксид AlVO_4 , який за даними різних авторів має температуру плавлення 745 [164], 760 [165] або 775 °С [166]. В роботі [167] досліджено взаємодію в системі $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$ та встановлено утворення також складних оксидів $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, AlVMoO_7 , та $\text{V}_9\text{Mo}_6\text{O}_{40}$. Отже, згідно проведеного аналізу, в окалині високоентропійного сплаву FeCoNiAlVMo можна очікувати появу як власних оксидів компонентів сплаву, так і більш складних оксидних фаз.

Під час окиснення при 1000°С впродовж 1 години, на поверхні сплаву FeCoNiAlVMo формується крихка окалина, яка місцями осипається з поверхні зразка. Вивчення морфології окалини показало, що вона складається з крупних пластинчастих та дрібнозернистих оксидів (рис. 4.21,а).



а)



б)

Рисунок 4.21 - Морфологія поверхні окалини та X-променевий аналіз сплаву FeCoNiAlVMo

X-променевим аналізом встановлено формування двох типів оксидів – NiMoO_4 та V_3O_5 . Основною фазою окалини є NiMoO_4 , його вміст досягає 61%. V_3O_5 має моноклінну кристалічну структуру і відноситься до так званих фаз ванадію Магнелі, які являють собою серію стехіометричних сполук зі складом $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$, де $n=3,4,\dots,9$ [168]. Він чинить позитивний вплив на підвищення жаростійкості сплаву, оскільки має високу температуру плавлення $\sim 1830^\circ\text{C}$ (рис. 4.20). Присутності легкоплавких летких оксидів типу V_2O_5 та MoO_3 не виявлено.

При введенні до сплаву бору та підвищенні тривалості окиснення до 3 годин, спостерігається зміна структурного стану оксидного шару і механізму окиснення сплаву FeCoNiAlVMoB . Під час окиснення на його поверхні формується товстий пористий оксидний шар, який не володіє захисними властивостями і осипається з поверхні зразка. Дослідження морфології окалини показало формування 3 різних типів оксидів, частинки яких мають різний розмір та форму – в структурі спостерігаються крупні пластинчаті кристали, дрібнозернисті світлі та темно-сіра оплавлена маса (рис. 4.22).

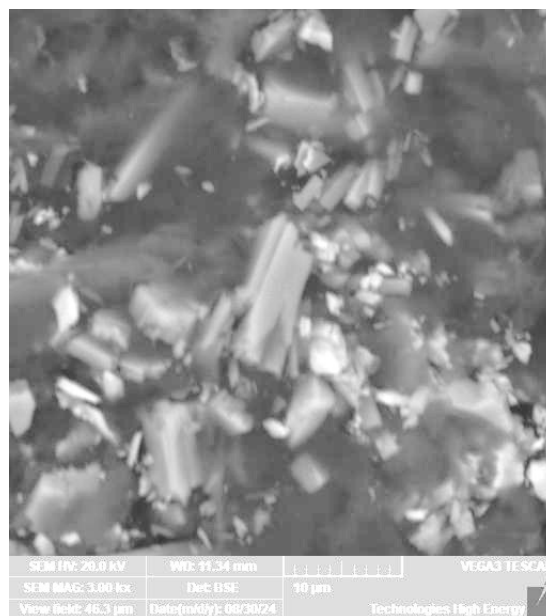


Рисунок 4.22 - Морфологія поверхні окалини на сплаві FeCoNiAlVMoB

Згідно даних рентгеноструктурного аналізу оксидного шару на поверхні сплаву FeCoNiAlVMoB встановлено, що в окалині відбувається утворення оксидів

NiMoO_4 , V_2O_5 та V_3O_5 у близькому кількісному співвідношенні – 36, 31, 33 % відповідно (рис. 4.22).

Поява пентакису ванадію пояснює різке зниження стійкості у порівнянні із сплавом без бору. Цікавим є той факт, що формування оксиборидних структур в окалині сплаву FeCoNiAlVMoB нами не встановлено.

Фаза NiMoO_4 проявляється у вигляді кількох чітко окреслених піків, що вказує на високий рівень кристалічності молібдату нікелю. Оксиди ванадію представлені двома фазами — V_2O_5 і V_3O_5 , які мають характерні піки, що дозволяють чітко ідентифікувати їх присутність. Висока інтенсивність дифракційних максимумів V_3O_5 свідчить про її переважну концентрацію в матеріалі, у той час як фаза V_2O_5 представлена менш інтенсивними піками, що вказує на її нижчий вміст.

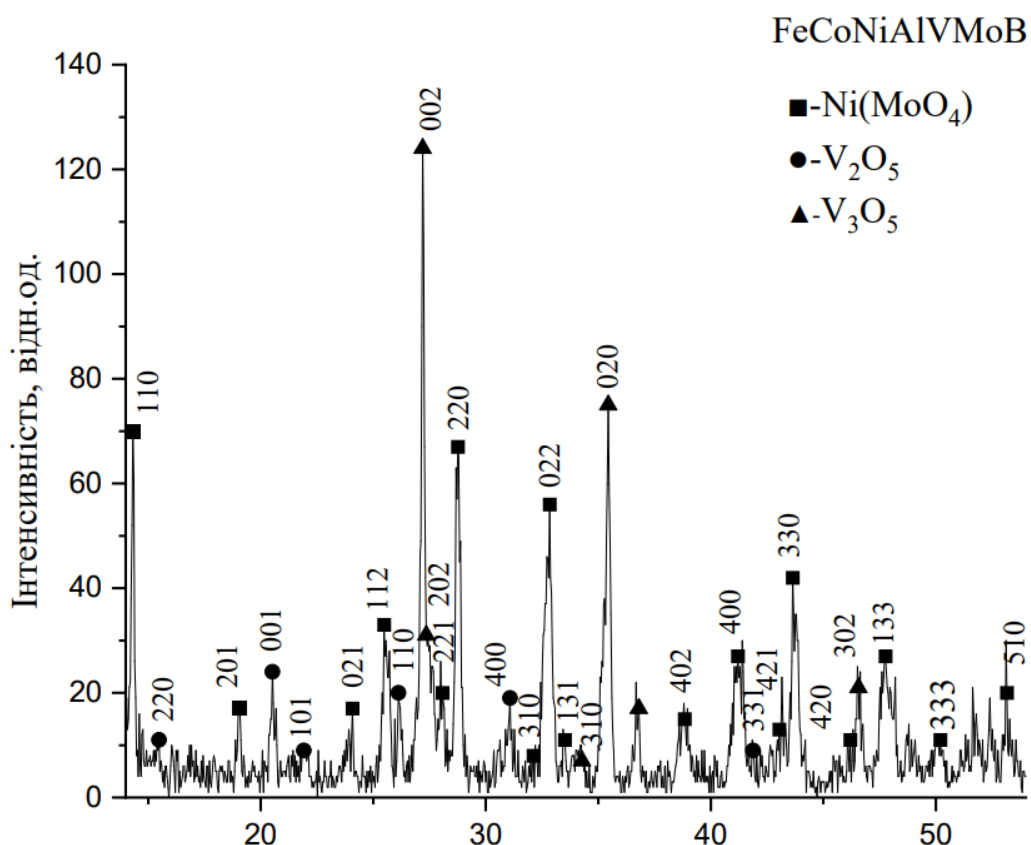


Рисунок 4.23 – Дифрактограма окалини на сплаві після окиснення при 1000 °C впродовж 3 годин

Дослідження структури оксидного шару на поверхні сплаву FeCoNiAlVMoB в поперечному перерізі виявило, що він має неоднорідну багатошарову будову (рис. 4.24)

Графік нормалізованої абсолютної інтенсивності демонструє розподіл основних елементів у поперечному перерізі окалини (рис. 4,24, б). Розподіл елементів нерівномірний і змінюється в залежності від фазового складу прошарку. Поява значних піків на кривій розподілу алюмінію (Al) може свідчити про формування оксидних фаз за його участі. Криві розподілу кобальту (Co), нікелю (Ni) та заліза (Fe) вказують на їхню присутність у встановлених X-променевим аналізом оксидах, хоча оскільки окалина товста, то не можна виключати і формування оксидних фаз на їхній основі. Розподіл Mo даним методом виявити не вдалося.

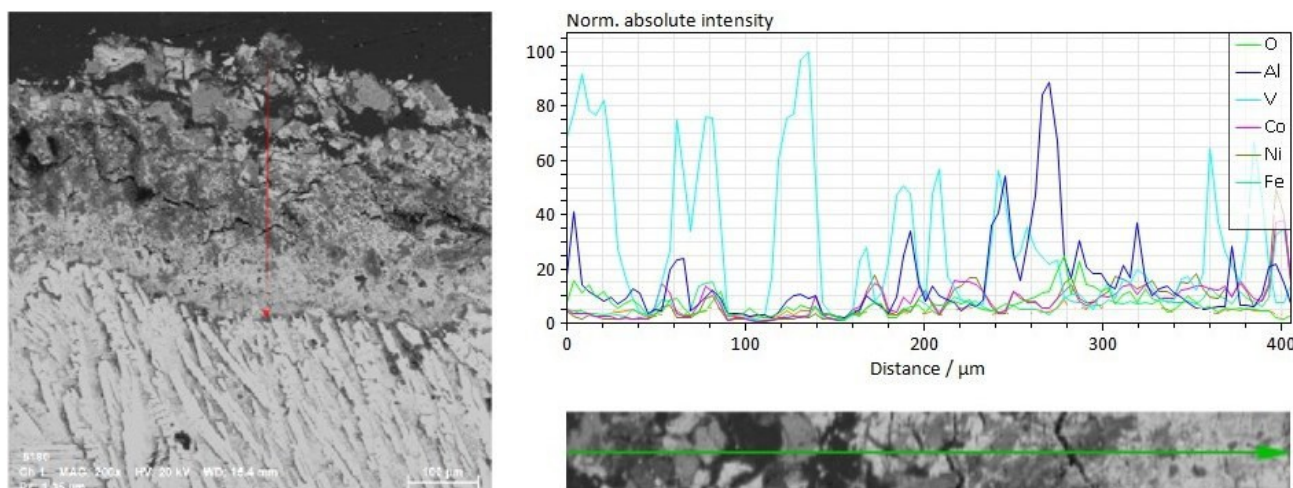


Рисунок 4.24 - Структура поперечного перерізу окалини на сплаві FeCoNiAlVMoB

Дослідження в окалині розподілу елементів у характеристичних променях, наведене на рис. 4.25, показало локальне збагачення алюмінієм, що свідчить про утворення оксидів на його основі (рис. 4.25, б). Мо присутній практично рівномірно, але місцями спостерігається його збіднення, які співпадають з присутністю Al (рис. 4.25, в). Розподіл ванадію в оксидному шарі нерівномірний, спостерігаються збагачені ним області як шарі, що прилягає до основи, так і

всередині окалини (рис. 4.25,г). Розподіл Co, Fe та Ni є рівномірним, що свідчить про те, що ці елементи також беруть участь у формуванні оксидних фаз (рис. 4.25, д-є).

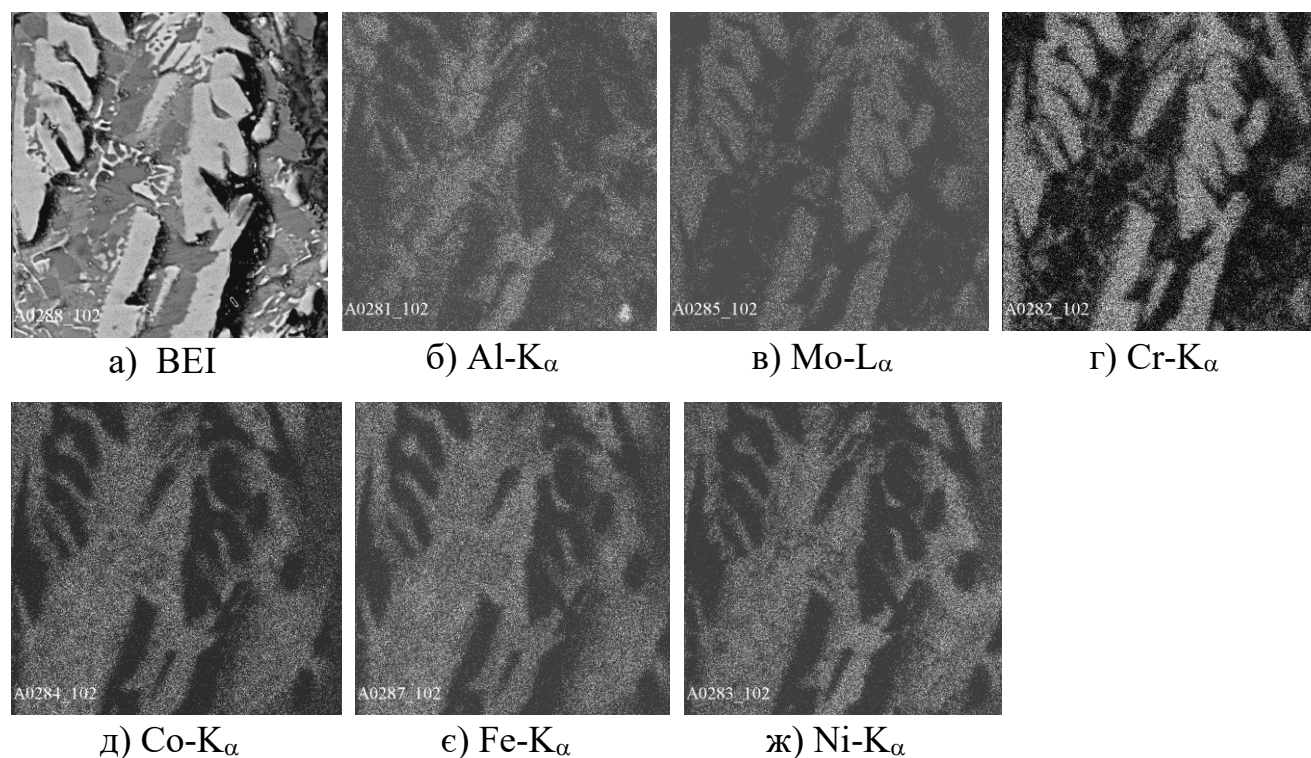


Рисунок 4.25 - Мікроструктура шару та розподіл елементів у характеристичних променях

Таблиця 4.8 Фазовий склад окалини та періоди ґратки фаз окалини після окиснення сплавів

Склад сплаву	Фазовий склад	Доля фази, % ваг.	Періоди ґратки		
			а, нм	б, нм	с, нм
FeCoNiAlVMo	NiMoO ₄	61	0,9557	0,8718	0,7559
	V ₃ O ₅	39	0,9861	0,5075	0,7016
FeCoNiAlVMoB	NiMoO ₄	36	0,9636	0,8795	0,7633
	V ₂ O ₅	31	1,1558	0,3572	0,4352
	V ₃ O ₅	33	0,9877	0,5080	0,6984

Отже, при окисненні сплавів FeCoNiAlVMo та FeCoNiAlVMoB спостерігається різниця у формуванні фазового складу, що пояснюється як різницею у тривалості процесу, так і у фазовому складі сплавів. Так, на поверхні сплаву FeCoNiAlVMo при витримці протягом 1 години формується окалина на основі молібдату NiMoO_4 та оксиду V_3O_5 , а після витримки 3 годин окрім NiMoO_4 та V_3O_5 спостерігається присутність низькоплавкого оксиду V_2O_5 , який приводить до його катастрофічного окиснення.

4.5 Кінетика окиснення високоентропійних сплавів з бором

Зміна питомої маси багатокомпонентних сплавів з бором після окиснення при 1000°C свідчить про різну поведінку цих матеріалів в окиснювальному середовищі при високій температурі (рис. 4.26).

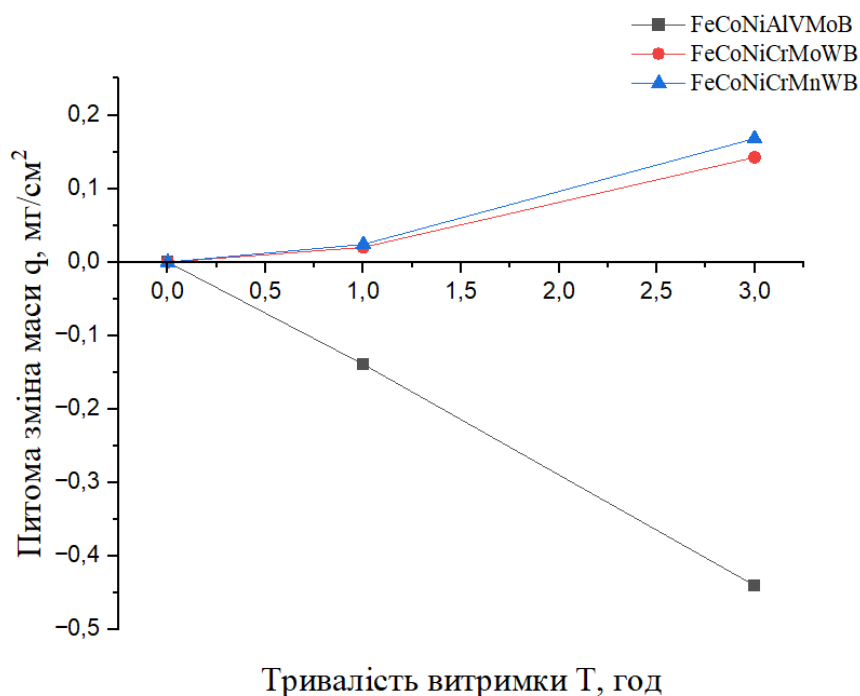


Рисунок 4.26 - Зміна маси високоентропійних сплавів з бором після окиснення при 1000°C

Сплав FeCoNiAlVMoB демонструє лінійну залежність втрати маси з часом, що може бути обумовлено утворенням летких оксидних сполук (наприклад V_2O_5),

або оксидів, які не володіють захисними властивостями і мають низьку адгезію до основи, утворюючись в процесі окиснення, вони осипаються з поверхні матеріалу.

На відміну від нього, сплави FeCoNiCrMnWB та CrMnFeCoNiWB протягом 3 годин демонструють незначне збільшення питомої маси, з подальшою витримкою відбувається зміна механізму окиснення і спостерігається значне прискорення процесу, що вказує на зростання товщини оксидного шару.

Збільшення маси свідчить про те, що оксиди, які утворюються на поверхні цих сплавів, є стабільними і можуть діяти як захисний бар'єр, запобігаючи подальшому проникненню кисню та руйнуванню матеріалу.

Таким чином, різна залежність зміни маси сплавів під час окиснення при високій температурі вказує на значну залежність поведінки цих матеріалів від їх хімічного складу та механізмів утворення оксидів.

Сплави, що утворюють стабільні оксидні шари, демонструють більшу стійкість до окиснення, що є важливою характеристикою для застосування в умовах високих температур.

4.6 Дослідження еволюції фазового складу матриці сплавів FeCoNiAlVMoB, FeCoNiCrMoWB та CrMnFeCoNiWB після окиснення

Для визначення термічної стабільності структури та властивостей сплавів було проведено дослідження мікроструктури та фазового складу матриці сплавів після високотемпературної витримки при 1000°C впродовж 3 годин. З цією метою для дифрактометричного вивчення з однієї з граней зразків повністю зішліфовано оксидний шар на глибину ~1,5 мм.

У порівнянні з литим станом, після витримки, у матриці сплаву FeCoNiAlVMoB X-променевим аналізом встановлено зменшення долі бориду (MoV)B з 51 до 13 % ваг, також спостерігається утворення двох фаз із ГЦК кристалічними структурами в сумарній кількості ~87 % ваг (рис. 4. 27, табл. 4.9). При цьому, основна фазова складова з гранецентрованою кристалічною структурою (ГЦК1) текстурована вздовж напрямку (111). Мікроструктурні зміни у

фазовому складі сплаву FeCoNiAlVMoB у вихідному стані та після окиснення відображено на рис. 4.28.

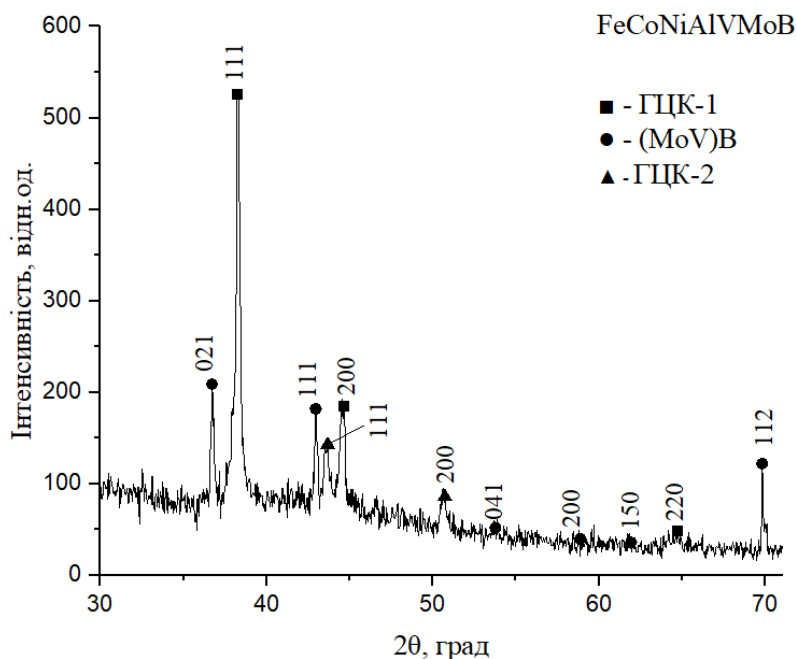


Рисунок 4.27 - Дифрактограма матриці сплаву FeCoNiAlVMoB

У порівнянні з литим станом (рис. 4.28, а), після відпалу відбувається значне укрупнення світлої фази у вигляді масивних пластин бориду, а у міждендритному просторі спостерігається збільшення розмірів складових евтектики (рис. 4.28, б). Після окиснення спостерігаються також значні зміни у фазовому складі сплавів FeCoNiCrMoWB та FeCoNiCrMnWB.

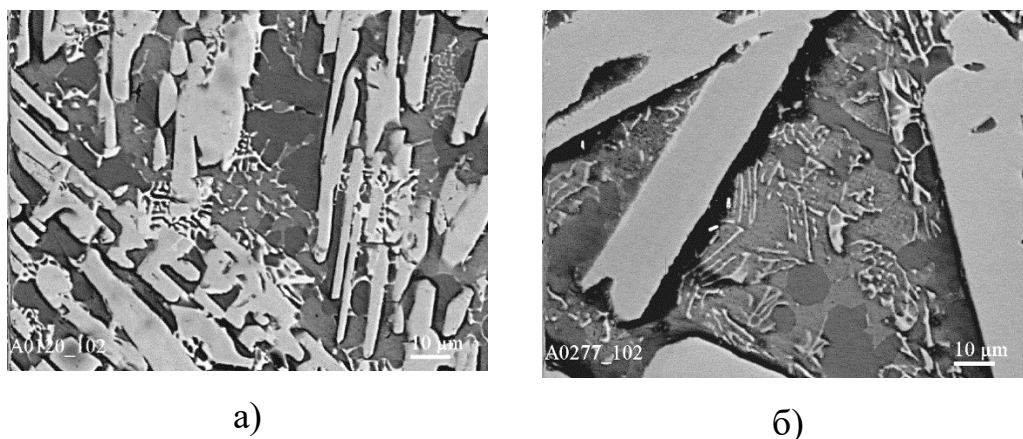


Рисунок 4.28 - Мікроструктура сплаву FeCoNiAlVMoB у вихідному стані (а) та матриця сплаву після окиснення (б)

Таблиця 4.9 Фазовий склад та періоди ґратки фаз матриці боридів до і після окиснення

	Склад сплаву	Фазовий склад	Доля фази, % ваг.	Періоди ґратки		
				а, нм	b, нм	с, нм
До окиснення	FeCoNiCrMnWB	FeW ₂ B ₂	51	0,5725	-	0,3142
		WB	37	0,3146	0,8350	0,3058
		(CrFe) ₂₃ B ₆	12	1,0579	-	-
Після окиснення 1000°C	FeCoNiCrMnWB	CoWO ₄	51	0,4685	0,5675	0,4953
		W ₂ CoB ₂	30	0,7016	0,4557	0,3163
		WCoB	19	0,5732	0,3214	0,6633
До окиснення	FeCoNiCrMoWB	(MoW)B	34	0,3137	0,8371	0,3062
		MeB ₂	9	0,3276	-	0,3278
		Fe ₂ B	25	0,5086	-	0,4259
		Ni ₃ B	24	0,5265	0,6678	0,4422
		Ni ₂₁ Mo ₂ B ₆	9	1,0672	-	-
Після окиснення 1000°C	FeCoNiCrMoWB	CoWO ₄	47	0,4704	0,5696	0,4962
		W ₂ CoB ₂	27	0,7000	0,4555	0,3159
		Fe ₂ B	26	0,5076	-	0,4232
До окиснення	FeCoNiAlVMoB	(MoV)B	52	0,3121	0,8250	0,3031
		ГЦК	21	0,3590	-	-
		ОЦК	27	0,2869	-	-
Після окиснення 1000°C	FeCoNiAlVMoB	ГЦК-1	82	0,4070	-	-
		(MoV)B	13	0,3127	0,8298	0,3027
		ГЦК-2	5	0,3605	-	-

Зокрема, у сплавi FeCoNiCrMnWB (рис. 4.29), рентгеноструктурним аналізом фіксується поява значної кількості оксиду типу CoWO₄, присутність якого може бути пояснена умовами зйомки зразка – при зйомці на малих кутах рентгенівський промінь попадав на частину внутрішнього шару окалини, який безпосередньо

прилягає до основи (рис. 4.28, табл. 4.9). В матриці сплаву спостерігається зміна структурного типу боридів – завдяки дифузійному перерозподілу компонентів, Co заміщує Fe в структурі тетрагонального FeW_2B_2 , що приводить до появи бориду типу W_2CoB_2 , який має ромбічну кристалічну ґратку. Також кобальт, взаємодіючи з WB, спричиняє утворення потрійного бориду WCoB шляхом заміщення частини атомів вольфраму (до 50%), але при цьому зберігається ромбічна кристалічна структура, проте суттєво змінюються значення періодів ґратки бориду (табл. 4.9).

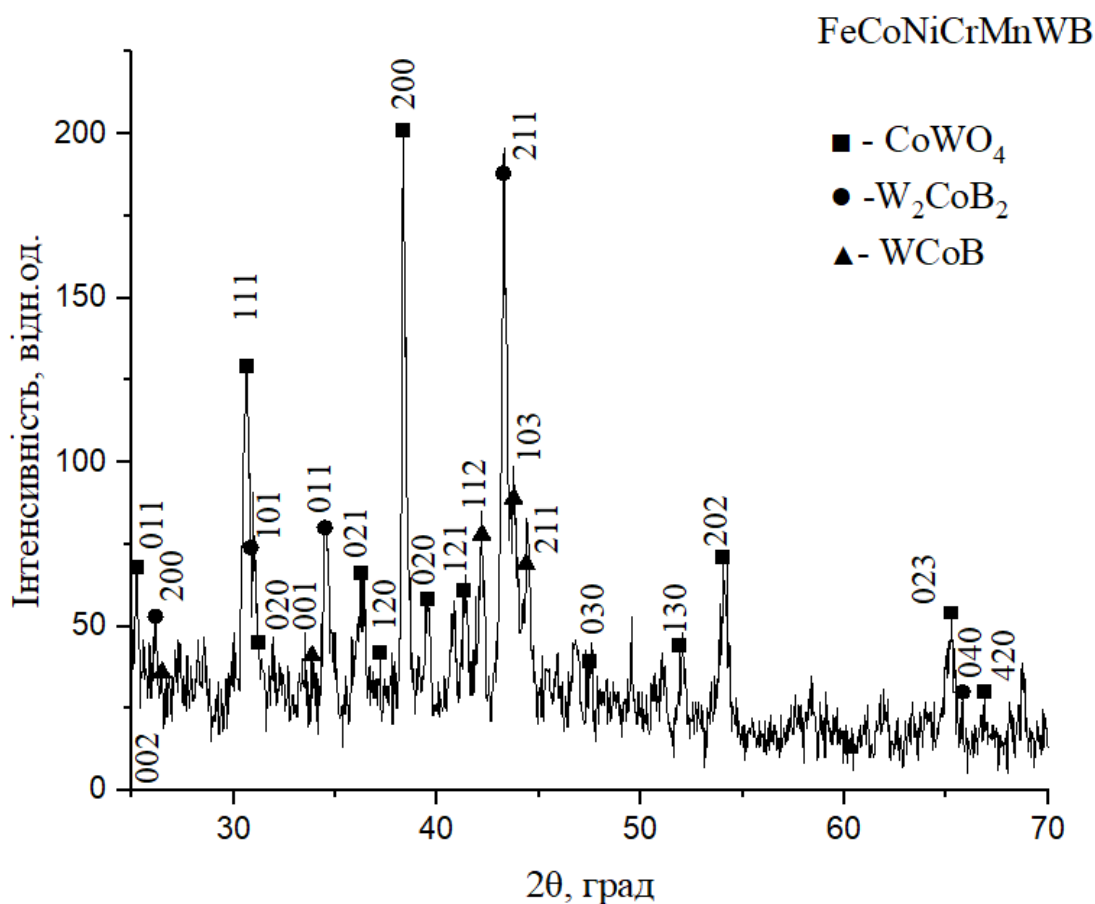


Рисунок 4.29 - Дифрактограма матриці сплаву FeCoNiCrMnWB

В мікроструктурі сплаву FeCoNiCrMnWB після відпалу спостерігається збільшення розмірів світлих дендритів, всередині яких спостерігається певна неоднорідність, спричинена наявністю облямівки другої фази навколо первинних дендритів в литому стані (рис. 4.30)

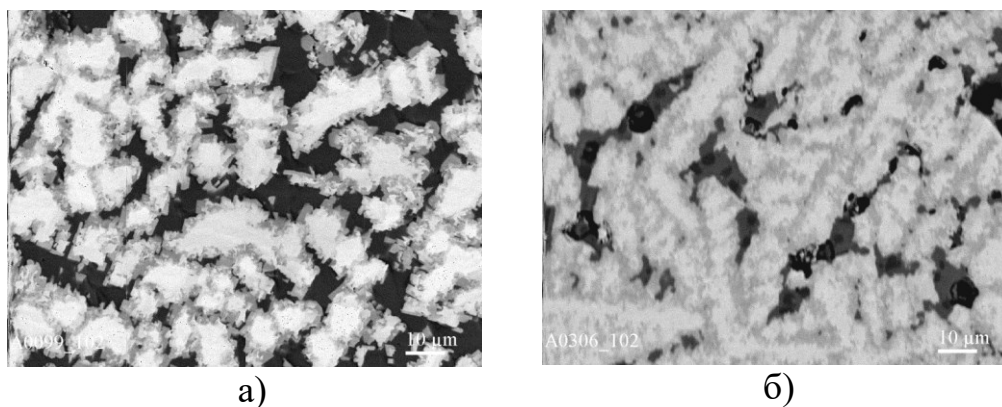


Рисунок 4.30 - Мікроструктура сплаву FeCoNiAlVMoB у вихідному стані (а) та матриця сплаву після окиснення (б)

Високотемпературна витримка сплаву FeCoNiCrMoWB при 1000 °C впродовж 3 годин сприяє взаємному розчиненню частини боридів з формуванням боридної фази зі структурою типу W_2CoB_2 при цьому зберігається борид типу Fe_2B практично в такій же кількості, як у вихідному стані (табл. 4.10, рис. 4.30.). Борид нікелю Ni_2B ізоструктурний з Fe_2B , тому вони фактично утворюють борид $(FeNi)_2B$. Також у сплаві постерігається присутність оксиду типу $CoWO_4$.

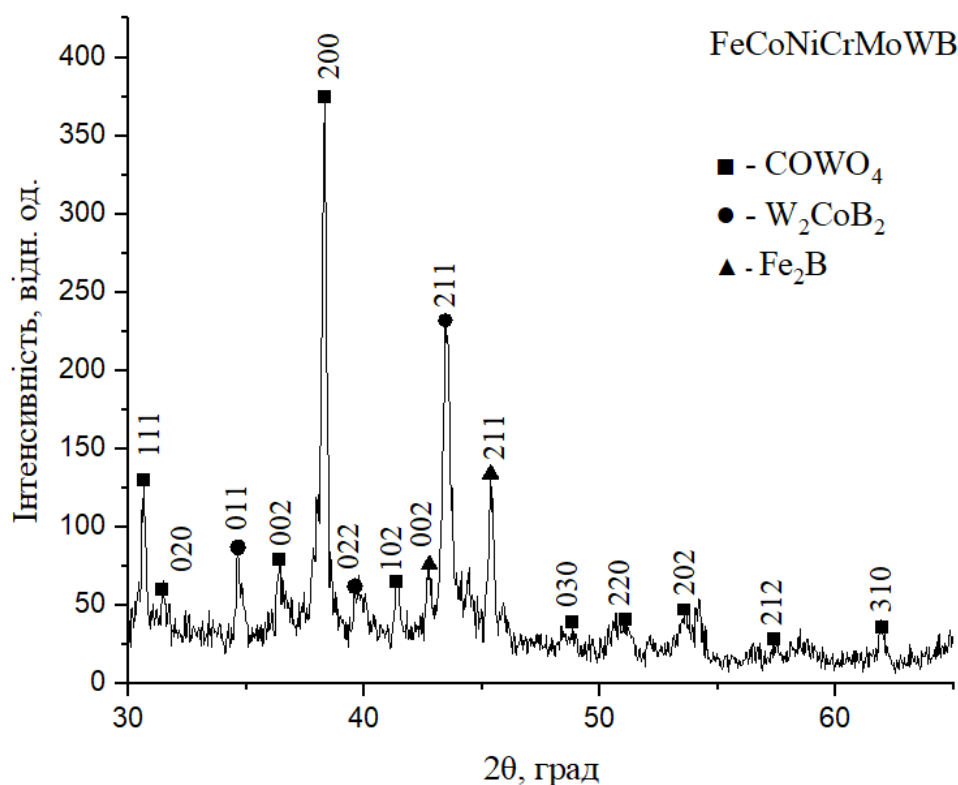


Рисунок 4.31 - Дифрактограма матриці сплаву FeCoNiCrMoWB

Дослідження мікроструктури матриці сплаву після відпалу виявило деяку направленість виділень голчастого бориду, на відміну від їхньої хаотичної орієнтації у вихідному стані (рис. 4.32)

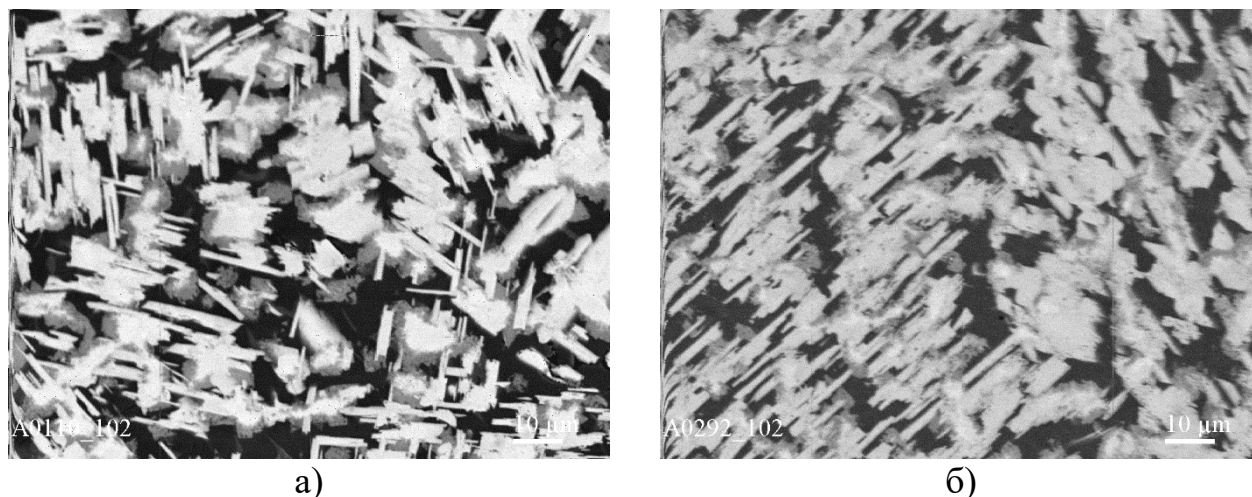


Рисунок 4.32 - Мікроструктура сплаву FeCoNiAlVMoB у вихідному стані (а) та матриця сплаву після окиснення (б)

Вивчення зміни мікротвердості сплавів у вихідному стані та після окиснення показало значне її зниження у всіх трьох сплавах у порівнянні з литим станом (рис. 4.33), що пояснюється зміною їхнього фазового складу.

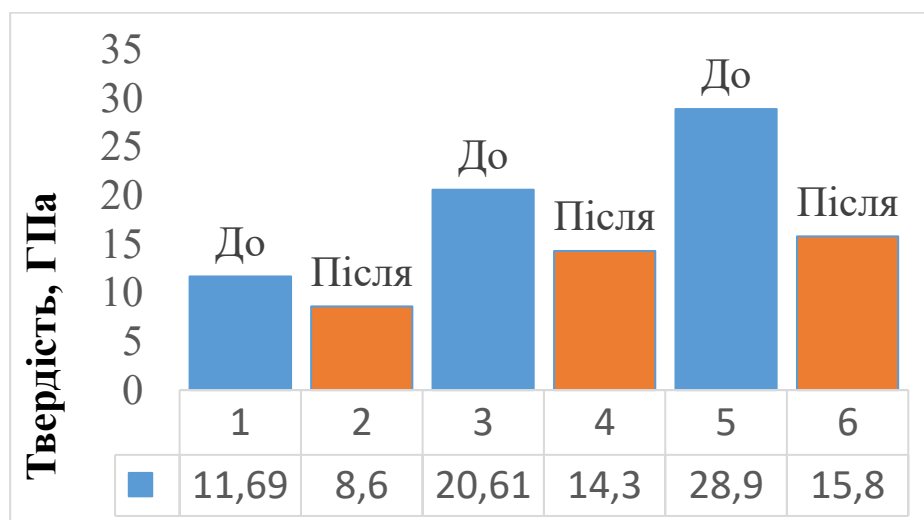


Рисунок 4.33 - Мікротвердість сплавів FeCoNiAlVMoB (1, 2), FeCoNiCrMoWB (3, 4) та CrMnFeCoNiWB (5, 6) до (1, 3, 5) і після окиснення (2, 4, 6)

Висновки до розділу 4

1. При окисненні при 900 °C протягом 50 годин у сплавi AlCrMnFeCoNi домінуючою фазою є ОЦК (51 % ваг), а у сплавi $\text{AlCrMn}_{0,5}\text{FeCoNi}$ – ГЦК твердий розчин (44 % ваг). Вміст σ -фази залежить від концентрації марганцю і становить 29 % ваг в еквіатомному сплавi та 18 % ваг у сплавi $\text{AlCrMn}_{0,5}\text{FeCoNi}$.
2. Під час окиснення при 1000°C протягом 1 години на поверхні сплаву FeCoNiCrMoW відбувається формування суцільної багатофазної окалини, до складу якої входять вольфрамати хрому та кобальту Cr_2WO_6 , CrWO_4 , CoWO_4 , а також молібдат $\text{Co}(\text{MoO}_4)$, які ефективно перешкоджають випаровуванню летких оксидів типу MoO_3 та WO_3 .
3. При окисненні сплавів FeCoNiMnCrWB та FeCoNiCrMoWB при 1000 °C виявлено формування двох оксидів – складного оксиборату, що має кристалічну структуру типу $(\text{Co}_{1,5}\text{Me}_{0,5})(\text{BO})_3\text{O}$ із ромбічною та $\text{Ni}(\text{MeO}_4)$ із моноклінною кристалічними ґратками. У високоентропійних боридних сплавах формування такого оксиборату під час окиснення нами встановлено вперше.
4. Під час окиснення на поверхні сплаву FeCoNiMnCrWB формується пориста окалина, в структурі якої спостерігаються формування кількох типів оксидів – світлих дрібно зернистих голкоподібних та дещо оплавлених зерен різного розміру. Оплавлені зерна кристалів оксиду свідчить про часткове спікання окалини.
5. Дослідження поперечного перерізу мікроструктури окалини, сформованої на поверхні багатокомпонентного сплаву FeCoNiCrMoWB , яка утворилася внаслідок високотемпературного окиснення при 1000 °C, показало, що вона має шарувату будову та виявлено нерівномірний характер розподілу фаз, що утворюються в процесі окислення.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. При введенні до складу однофазного ГЦК сплаву Кантора FeCoNiMnCr вольфраму та бору відбувається кардинальна зміна фазового складу сплавів. Додавання лише W сприяє зниженню стабільності ГЦК структури та виділенню ОЦК твердого розчину, а також формуванню інтерметалідної μ -фази. Подальше легування бором спричиняє утворенню трьох боридних фаз різного структурного типу – WB, FeW_2B_2 та вперше встановлено формування бориду типу $(\text{CrFe})_{23}\text{B}_6$.
2. Проведеними дослідженнями встановлено, що в порівнянні із сплавом FeCoNiCrMnW, при заміні марганцю на молібден, у сплаві FeCoNiCrMoW спостерігається значне збільшення долі ОЦК з 16 до 45 %, а μ -фази з 23 до 40 %. При додатковому введенні до сплаву бору відбувається різке збільшення кількості боридних фаз з трьох до п'яти, які мають різний тип кристалічної структури – $(\text{MoW})\text{B}$, MeB_2 , Fe_2B , Ni_3B та $\text{Ni}_{21}\text{Mo}_2\text{B}_6$.
3. Присутність у сплаві FeCoNiAlVMoB алюмінію позитивно впливатиме на механічні властивості сплаву, оскільки завдяки нульовому значенню ентальпії змішування з бором, він сприяє збереженню у сплаві пластичної ГЦК фази.
4. У сплаві FeCoNiAlVMo спостерігається утворення значної кількості σ -фази, яка і пояснює його високу твердість. Але при введенні до сплаву бору (FeCoNiAlVMoB), попри утворення бориду, відбувається значне зниження твердості, що очевидно можна пов'язати з появою значної долі пластичної ГЦК-фази. При цьому зростає значення модуля пружності E_r .
5. Встановлено, що при введенні до складу сплаву FeCoNiMnCr бору, при збереженні ГЦК структури твердість знижується від 1,6 ГПа до 1,4 ГПа, проте спостерігається різке підвищення модуля пружності E_r із 119 до 235 ГПа.
6. При введенні алюмінію до складу сплаву Кантора FeCoNiMnCr відбувається формування структури ОЦК (B2), що закономірно приводить до підвищення твердості, але при цьому спостерігається зниження модуля до 112 ГПа, оскільки серед усіх елементів сплаву Al володіє найменшим значенням E .

7. Показано, що при введенні до складу сплаву FeCoNiMnCrAl бору, при збереженні ОЦК (B2) структури твердість знижується від 4,2 ГПа до 3,8 ГПа, проте спостерігається підвищення модуля пружності E_r із 112 до 149 ГПа..
8. При заміні в сплаві FeCoNiMnCrW марганцю на Мо, спостерігається одночасне зростання як H_{IT} (з 8,3 до 10, 8 ГПа) за рахунок збільшення частки μ -фази, так і E_r за рахунок збільшення долі високомодульних елементів (із 120 до 190 ГПа). Додаткове легування бором сприяє у сплаві FeCoNiCrMoWB подальшому різкому зростанню фізико-механічних характеристик, які є найвищими серед усіх досліджених в роботі сплавів, що пов'язано з утворенням великої кількості різного типу боридних фаз.
9. При окисненні при 900 °С протягом 50 годин у сплаві AlCrMnFeCoNi домінуючою фазою є ОЦК (51 % ваг), а у сплаві AlCrMn_{0,5}FeCoNi – ГЦК твердий розчин (44 % ваг). Вміст σ -фази залежить від концентрації марганцю і становить 29 % ваг в еквіатомному сплаві та 18 % ваг у сплаві AlCrMn_{0,5}FeCoNi.
10. Під час окиснення при 1000 °С на поверхні сплаву FeCoNiCrMoW відбувається формування суцільної багатофазної окалини, до складу якої входять вольфрамати хрому та кобальту Cr_2WO_6 , $CrWO_4$, $CoWO_4$, а також молібдат $Co(MoO_4)$, які ефективно перешкоджають випаровуванню летких оксидів типу MoO_3 та WO_3 .
11. При окисненні сплавів FeCoNiMnCrWB та FeCoNiCrMoWB при 1000 °С виявлено формування двох оксидів – складного оксиборату, що має кристалічну структуру типу $(Co_{1,5}Me_{0,5})(BO)_3O$ із ромбічною та $Ni(MeO_4)$ із моноклінною кристалічними ґратками. У високоентропійних боридних сплавах формування такого оксиборату під час окиснення нами встановлено вперше.
12. Під час окиснення на поверхні сплаву FeCoNiMnCrWB формується пориста окалина, в структурі якої спостерігаються формування кількох типів оксидів – світлих дрібно зернистих голкоподібних та дещо оплавлених зерен різного розміру. Оплавлені зерна кристалів оксиду свідчить про часткове спікання окалини.
13. Дослідження поперечного перерізу мікроструктури окалини, сформованої на поверхні багатокомпонентного сплаву FeCoNiCrMoWB, яка утворилася внаслідок високотемпературного окиснення при 1000 °С, показало, що вона має шарувату

будову та виявлено нерівномірний характер розподілу фаз, що утворюються в процесі окислення.

14. Вперше встановлено, що у системі $(\text{Zr,Hf,Nb})\text{B}_2$ та $(\text{Zr,Hf,Ta})\text{B}_2$ не відбувається формування твердих розчинів під час гарячого пресування при температурі 2000°C . У сплаві $(\text{Zr,Hf,Nb})\text{B}_2$ можливе формування однофазного твердого розчину у випадку повторного плазмового переплаву, що обумовлене підвищеними швидкостями дифузії через рідку фазу.
15. Основним параметром, який впливає на формування однофазного твердого розчину це енергія формування та швидкість кристалізації фаз. Для ZrB_2 та HfB_2 енергія формування має подібне значення ~ 320 кДж/моль, а енергія формування для NbB_2 чи TaB_2 складає 260 кДж/моль, і 210 кДж/моль, відповідно. Така суттєва різниця в енергіях формування зумовлює різну швидкість утворення твердого розчину під час гарячого пресування та кристалізації.
16. Формування твердого розчину у боридах $(\text{Zr,Hf,Nb})\text{B}_2$ чи $(\text{Zr,Hf,Ta})\text{B}_2$ можливе шляхом введення елемента, який сприяє покращенню розчинності наприклад TiB_2 , або підвищення ентропії змішування у системі за рахунок збільшення кількості елементів до 4.
17. В сплавах після аргонно-дугового переплаву, як правило, у фазах формується текстура по певному кристалографічному напрямку. Без її врахування кількісний фазовий аналіз буде некоректний. за наявності вихідних елементів з радіусами, які суттєво відрізняються між собою, у фазах можуть формуватися впорядковані структури.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. J. W. Yeh, S. K. Chen, S. J. Lin, J. Y. Gan, T. S. Chin, T. T. Shun, C. H. Tsau and S. Y. Chang Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes // Adv. Eng. Mater. – 2004. – Vol. 6. – p. 299–303. <https://doi.org/10.1002/adem.200300567>
2. B. Cantor, I.T.H. Chang, P. Knight, A.J.B. Vincent Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys // Mater. Sci. Eng. – 2004. – Vol. A375–377. -. P. 213–218. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257>
3. Zhang, Y., T.T. Zuo, Z. Tang, M.C. Gao, K.A. Dahmen, P.K. Liaw, et al., Microstructures and properties of high-entropy alloys // Progress in Materials Science. – 2014. – Vol. 61. – p. 1-93. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.10.001>
4. Qin, G., S. Wang, R.R. Chen, X. Gong, L. Wang, Y.Q. Su, et al., Microstructures and mechanical properties of Nb-alloyed CoCrCuFeNi high-entropy alloys // Journal of Materials Science & Technology. – 2018. – Vol.34(2). – p. 365-369. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2017.11.007>
5. Otto, F., Y. Yang, H. Bei, and E.P. George, Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys // Acta Materialia. – 2013. – Vol. 61(7). – p. 2628– 2638. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.01.042>
6. Miracle, D.B., J.D. Miller, O.N. Senkov, C. Woodward, M.D. Uchic, and J. Tiley, Exploration and Development of High Entropy Alloys for Structural Applications // Entropy. – 2014. – Vol. 16(1). – p. 494-525. <https://doi.org/10.3390/e16010494>
7. Ibrahim, Pshdar & Özkul, Iskender & Aksu Canbay, Canan. An Experimental Study on High Entropy Alloy Using Different Alloying Elements. – 2021. - Vol. 1. - . p. 11-15.
https://www.researchgate.net/publication/359391406_An_Experimental_Study_on_High_Entropy_Alloy_Using_Different_Alloying_Elements
8. Pickering, E.J. and N.G. Jones, High-entropy alloys: a critical assessment of their founding principles and future prospects // International Materials Reviews. – 2016. – Vol. 61(3). – p. 183-202. <https://doi.org/10.1080/09506608.2016.1180020>

9. Alotaibi, S., Microstructure and Mechanical Properties of CoCrFeMnNi High Entropy Alloy // UC San Diego. – 2017. <https://escholarship.org/uc/item/5z15m9jf>
10. Chen, T.K., T.T. Shun, J.W. Yeh, and M.S. Wong, Nanostructured nitride films of multielement high-entropy alloys by reactive DC sputtering // Surface & Coatings Technology. – 2004. – Vol. 188. – p. 193-200. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.08.023>
11. Yeh, J.W., Y.L. Chen, S.J. Lin, and S.K. Chen. High-entropy alloys—a new era of exploitation // Trans Tech Publ. – 2007. – Vol.506. – p. 1-9. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.560.1>
12. Gao M.C. High-Entropy Alloys. Fundamentals and Applications / Gao M.C., Yeh J.-W., Liaw P.K., Zhang Y. // Springer International Publishing. – 2016. <https://www.springer.com/de/book/9783319270111>
13. Kaptay, G. The Generalized Phase Rule, the Extended Definition of the Degree of Freedom, the Component Rule and the Seven Independent Non-Compositional State Variables: To the 150th Anniversary of the Phase Rule of Gibbs // Materials - 2024. Vol.17(24). <https://doi.org/10.3390/ma17246048>
14. Gao, Michael, Yeh, J. -W., Liaw, Peter, et al. "High-Entropy Alloys (HEA): Fundamentals and Applications" // National Energy Technology Laboratory (NETL). - 2018. – Vol.8(2). <https://doi.org/10.3390/met8020108>
15. F. Otto, A. Dlouhý, K.G. Pradeep, M. Kuběnová, D. Raabe, G. Eggeler, E.P. George, Decomposition of the single-phase high-entropy alloy CrMnFeCoNi after prolonged anneals at intermediate temperatures // Acta Materialia. – 2016. – Vol. 112. – p. 40-52. – ISSN 1359-6454. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.04.005>
16. Alotaibi, S., Microstructure and Mechanical Properties of CoCrFeMnNi High Entropy Alloy // UC San Diego. – 2017. <https://escholarship.org/uc/item/5z15m9jf>
17. F. Otto, Y. Yang, H. Bei, E.P. George Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys // Acta Materialia. – 2013. – Vol. 61. – p. 2628-2638. – ISSN 1359-6454. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.01.042>
18. G.A. Salishchev, M.A. Tikhonovsky, D.G. Shaysultanov, N.D. Stepanov, A.V. Kuznetsov, I.V. Kolodiy, A.S. Tortika, O.N. Senkov, Effect of Mn and V on structure

and mechanical properties of high-entropy alloys based on CoCrFeNi system // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – Vol. 591. – p. 11-21. – ISSN 0925-8388. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.12.210>

19. Cantor, B., I.T.H. Chang, P. Knight, and A.J.B. Vincent, Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys // Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing. – 2004. – Vol. 375. – p. 213-218. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257>

20. Calvo-Dahlborg, M., Cornide, J., Tobola, J., Nguyen-Manh, D., Wróbel, J. S., Juraszek, J., Dahlborg, U. Interplay of electronic, structural and magnetic properties as the driving feature of high-entropy CoCrFeNiPd alloys // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2017. – Vol. 50(18). <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa62ea>

21. Zhang, Y., & Zhou, Y. J. Solid Solution Formation Criteria for High Entropy Alloys // Materials Science Forum. – 2007. – p. 561-565. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf>

22. Fazakas, É., Varga, B., & Varga, L. K. Processing and Properties of Nanocrystalline CoCrFeNiCuAlTiXVMo (X=Zn,Mn) // High Entropy Alloys by Mechanical Alloying. ISRN Mechanical Engineering. – 2013. – p. 1–4. <https://doi.org/10.1155/2013/167869>

23. Yang, X., & Zhang, Y. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys // Materials Chemistry and Physics. – 2012. – Vol. 132(2-3). – p. 233–238. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.11.021>

24. Takeuchi A., & Inoue A. Classification of Bulk Metallic Glasses by Atomic Size Difference, Heat of Mixing and Period of Constituent Elements and Its Application to Characterization of the Main Alloying Element // MATERIALS TRANSACTIONS. – 2015. – Vol. 46(12). – p. 2817–2829. <https://doi.org/10.2320/matertrans.46.2817>

25. Pengfei Gu, Tengbo Qi, Lan Chen, Tong Ge, Xudong Ren, Manufacturing and analysis of VNbMoTaW refractory high-entropy alloy fabricated by selective laser melting // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2022. – Vol.105. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2022.105834>

26. _Montero, J.; Zlotea, C.; Ek, G.; Crivello, J.-C.; Laversenne, L.; Sahlberg, M. TiVZrNb Multi-Principal-Element Alloy: Synthesis Optimization, Structural, and Hydrogen Sorption Properties // *Molecules*. – 2019. – Vol.24.

<https://doi.org/10.3390/molecules24152799>

27. M.E. Bloomfield, K.A. Christofidou, P.M. Mignanelli, A-P.M. Reponen, H.J. Stone, N.G. Jones, Phase stability of the AlxCrFeCoNi alloy system // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2022. – Vol.926 <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166734>

28. C. Li, J.C. Li, M. Zhao, Q. Jiang_Effect of aluminum contents on microstructure and properties of AlxCoCrFeNi alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – Vol.504(S1). – p. S515-S518. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.03.111>

29. Mu Li, Jaume Gazquez, Albina Borisevich, Rohan Mishra, Katharine M. Flores Evaluation of microstructure and mechanical property variations in AlxCoCrFeNi high entropy alloys produced by a high-throughput laser deposition method // *Intermetallics*. – 2018. – Vol.95. – p. 110-118. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2018.01.021>.

30. Lei Wang, Reza Darvishi Kamachali Density-based grain boundary phase diagrams: Application to Fe-Mn-Cr, Fe-Mn-Ni, Fe-Mn-Co, Fe-Cr-Ni and Fe-Cr-Co alloy systems // *Acta Materialia*. – 2021. – Vol.207 <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.116668>

31. Z. Wua, H. Bei, F. Otto, G.M. Pharr, E.P. George. / Recovery, recrystallization, grain growth and phase stability of a family of FCC-structured multi-component equiatomic solid solution alloys // *Intermetallics*. – 2014. – Vol. 46. – p. 131 – 140. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2013.10.024>

32. Troparevsky, M. C., Morris, J. R., Kent, P. R. C., Lupini, A. R., & Stocks, G. M. Criteria for Predicting the Formation of Single-Phase High-Entropy Alloys // *Physical Review X*. – 2015. – Vol. 5(1). <https://doi.org/10.1103/PhysRevX.5.011041>

33. Cantor, B., Multicomponent and high entropy alloys // *Entropy*. – 2014. – Vol. 16(9). – p. 4749-4768. <https://doi.org/10.3390/e16094749>

34. R.F. Zhang, S.H. Zhang, Z.J. He, J. Jing, S.H. Sheng. / Miedema Calculator: A thermodynamic platform for predicting formation enthalpies of alloys within framework

of Miedema's // Theory, Computer Physics Communications. – 2016. – Vol. 209. – p. 58-69. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2016.08.013>

35. M.G. Poletti, L. Battezzati Electronic and thermodynamic criteria for the occurrence of high entropy alloys in metallic systems // Acta Materialia. – 2014. – Vol. 75. – p. 297-306. – ISSN 1359-6454. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.04.033>

36. Yiping Lu, Hui Jiang, Sheng Guo, Tongmin Wang, Zhiqiang Cao, Tingju Li A new strategy to design eutectic high-entropy alloys using mixing enthalpy // Intermetallics. – 2017. – Vol. 91. – p. 124-128, <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2017.09.001>

37. Dong, Y., Lu, Y., Jiang, L., Wang, T., & Li, T. Effects of electro-negativity on the stability of topologically close-packed phase in high entropy alloys // Intermetallics. – 2014. – Vol. 52. – p. 105–109. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2014.04.001>

38. M.G. Poletti, L. Battezzati Electronic and thermodynamic criteria for the occurrence of high entropy alloys in metallic systems // Acta Materialia. – 2014. – Vol. 75. – p. 297-306. – ISSN 1359-6454. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.04.033>

39. Guo S., Ng C., Lu J., Liu C. T. Composition design of high entropy alloys using the valence electron concentration to balance strength and ductility // J. Appl. Phys. – 2018. – Vol. 144. – p. 129-137. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.10.058>

40. Tian F., Varga L. K., Chen N., Shen J., Vitos L. Empirical design of single phase high-entropy alloys with high hardness // Intermetallics. – 2015. – Vol. 58. – p. 1-6. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2014.10.010>

41. Levenets, Anastasia & Tikhonovsky, Mikhail & Velikodnyi, O. & Rostova, H. & Klimenko, I. O. & Tolstolutska, G. Structure and mechanical properties of the refractory multicomponent alloys of the Ta-Ti-V-Zr-Al system // Problems of Atomic Science and Technology. – 2022. – p. 9-17. <https://doi.org/10.46813/2022-138-009>.

42. Yang, X. and Y. Zhang, Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multicomponent alloys // Materials Chemistry and Physics. – 2012. – Vol. 132(2-3). – p. 233-238. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.11.021>.

43. Hsu, C.-Y., Wang, W.-R., Tang, W.-Y., Chen, S.-K. and Yeh, J.-W. Microstructure and Mechanical Properties of New $\text{AlCo}_x\text{CrFeMo}_{0.5}\text{Ni}$ High-Entropy Alloys // *Adv. Eng. Mater.* - 2010. – Vol.12. - . p. 44-49.

<https://doi.org/10.1002/adem.200900171>

44. Y.L. Chou, J.W. Yeh, H.C. Shih The effect of molybdenum on the corrosion behaviour of the high-entropy alloys $\text{Co}_{1.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Mox}$ in aqueous environments // *Corrosion Science.* – 2010. – Vol.52. – p. 2571-2581.

<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.04.004>

45. R. B. Mane. Sintering mechanisms of mechanically alloyed CoCrFeNi high-entropy alloy powders / R. B. Mane, B. B. Panigrahi // *J. Mater. Res.* – 2018. – Vol. 33. – p. 3321 – 3329. <https://doi.org/10.1557/jmr.2018.225>

46. Chikumba, S. and V.V. Rao. High entropy alloys: Development and applications [C]. in *Proceedings of the 7th International Conference on Latest Trends in Engineering & Technology (ICLTET'2015)*. Irene, Pretoria. – 2015.

47. S. Singh, N. Wanderka, B.S. Murty, U. Glatzel, J. Banhart. Decomposition in multi-component AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy // *Acta Mater.* – 2011. – Vol. 59. – p. 182 – 190. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.09.023>

48. J.W. Yeh, S.K. Chen, S.J. Lin, J.Y. Gan, T.S. Chin, T.T. Shun, C.H. Tsau, S.Y. Chang. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements novel alloy design concepts and outcomes // *Adv. Eng. Mater.* – 2004. – Vol.6. – p. 299–303 <https://doi.org/10.1002/adem.200300567>

49. Ruirun Chen, Gang Qin, Huiting Zheng, Liang Wang, Yanqing Su, YuLung Chiu, Hongsheng Ding, Jingjie Guo, Hengzhi Fu, Composition design of high entropy alloys using the valence electron concentration to balance strength and ductility // *Acta Materialia.* – 2018. – Vol.144. – p. 129-137. – ISSN 1359-6454.

<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.10.058>

50. Yih-Farn Kao, Swe-Kai Chen, Jen-Haur Sheu, Jiun-Ting Lin, Wei-En Lin, Jien-Wei Yeh, Su-Jien Lin, Tzung-Hsien Liou, Chia-Wen Wang, Hydrogen storage properties of multi-principal-component $\text{CoFeMnTi}_x\text{V}_y\text{Zr}_z$ alloys, *International // Journal of Hydrogen Energy.* – 2010. – Vol. 35(17). – p. 9046-9059.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.06.012>

51. I. Kuncce, M. Polanski, J. Bystrzycki Structure and hydrogen storage properties of a high entropy ZrTiVCrFeNi alloy synthesized using Laser Engineered Net Shaping (LENS) // International Journal of Hydrogen Energy. – 2013. – Vol. 38. – p. 12180-12189. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.05.071>

52. Segun Stephen, Oladijo & Jen, Tien-Chien & Oladijo, Philip & Mwema, Fredrick & Akinlabi, Esther. Mechanical and Corrosion Behaviors of Sputtered CoCrFeNi High Entropy Alloys. – 2023. <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.4603395>

53. Segun Stephen, Oladijo & Jen, Tien-Chien & Oladijo, Philip & Mwema, Fredrick & Akinlabi, Esther. Mechanical and Corrosion Behaviors of Sputtered CoCrFeNi High Entropy Alloys. – 2023. <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.4603395>

54. Senkov ON, Zhang F, Miller JD. Phase Composition of a CrMo0.5NbTa0.5TiZr High Entropy Alloy: Comparison of Experimental and Simulated Data // Entropy. – 2013. – Vol.15(9). – p. 3796-3809. <https://doi.org/10.3390/e15093796>

55. Lei Pan, AnJin Liu, Lin Wang, XingWang Cheng Microstructures and mechanical properties of FeCoNi(MoW)_x high-entropy alloys // Materials Letters. – 2022. – Vol. 308. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.131250>

56. M. Karimzadeh, M. Malekan, H. Mirzadeh, L. Li, N. Saini Effects of titanium addition on the microstructure and mechanical properties of quaternary CoCrFeNi high entropy alloy // Materials Science and Engineering. – 2022. – Vol. 856. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2022.143971>

57. M. Karimzadeh, M. Malekan, H. Mirzadeh, L. Li, N. Saini Effects of titanium addition on the microstructure and mechanical properties of quaternary CoCrFeNi high entropy alloy // Materials Science and Engineering. – 2022. – Vol. 856. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2022.143971>

58. Shang, G., Wang, J., Liu, ZZ. et al. Effect of Al Content on Microstructure and Mechanical Properties of the fcc and bcc Phases of Al_xCoCrFeNi High Entropy Alloys // Met. Mater. Int. – 2024. – Vol. 30. – p. 2057–2066. <https://doi.org/10.1007/s12540-024-01635-7>

59. Chengchao Du, Lei Hu, Qiuhong Pan, Kangmin Chen, Pengjie Zhou, Guangjin Wang Effect of Cu on the strengthening and embrittling of an FeCoNiCr-xCu HEA // Materials Science and Engineering. – 2022. - Vol. 832.

<https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.142413>.

60. Xufeng Wang, Hongli Suo, Zili Zhang, Shangxiong Huangfu, Qiuliang Wang, Exploring the effect of Cr and Mn on the intrinsic strength of the tensile properties of FeCoNi, FeCoNiMn, FeCoNiCr, and FeCoNiCrMn multi-principal element alloys using in-situ EBSD // Materials Science and Engineering. – 2024. - Vol. 918.

<https://doi.org/10.1016/j.msea.2024.147442>

61. Tianhai Liao, Zonglun Wang, Xianghai Wu, Qibin Liu, Yaxiong Guo, Kailu Ding, Xiaojuan Shang Effect of V on microstructure, wear and corrosion properties in AlCoCrMoVx high entropy alloy coatings by laser cladding // Journal of Materials Research and Technology. – 2023. - Vol.23. – p.4420-4431.

<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.02.098>

62. Tong, C.J., Chen, Y.L., Yeh, J.W. et al. Microstructure characterization of Alx CoCrCuFeNi high-entropy alloy system with multiprincipal elements. Metall Mater Trans A 36, 881–893 (2005). <https://doi.org/10.1007/s11661-005-0283-0>

63. Z. Fu, W. Chen, H. Xiao Effect of Ni/Cr ratio on phase, microstructure and mechanical properties of NixCoCuFeCr2-x (x = 1.0, 1.2, 1.5, 1.8 mol) high entropy alloys // Mater. Des. – 2013. – Vol. 44. – p. 535 – 539.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.11.205>

64. Jianming Wang, Hui Jiang, Wenlong Xie, Xiao Kong, Shengxue Qin, Hongwei Yao, Yong Li Effect of Mo addition on microstructural evolution and corrosion behaviors of AlCrFeNi3 eutectic high-entropy alloy // Corrosion Science. – 2024. – Vol. 229.

<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2024.111879>

65. H. Jiang, L. Jiang, K. Han Effects of Tungsten on Microstructure and Mechanical Properties of CrFeNiV0.5Wx and CrFeNi2V0.5 High-Entropy Alloys // J. Mater. Eng. Perform. – 2015. – Vol. 24. – p. 4594 – 4600.

<https://doi.org/10.1007/s11665-015-1767-8>

66. J.W. Yeh. Alloy Design Strategies and Future Trends in High-Entropy Alloys // JOM. – 2013. – Vol. 65. – P. 1759–1771. <https://doi.org/10.1007/s11837-013-0761-6>
67. Aomin Huang, Saryu J. Fensin, Marc André Meyers Strain-rate effects and dynamic behavior of high entropy alloys // Journal of Materials Research and Technology. – 2023. – Vol. 22. – p. 307-347. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.11.057>
68. M.H. Tsai. Physical properties of high entropy alloys // Entropy. – 2013. – Vol. 15. – p. 5338 – 5345. <https://doi.org/10.3390/e15125338>
69. J.W. Yeh. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements novel alloy design concepts and outcomes / J.W. Yeh, S.K. Chen, S.J. Lin, J.Y. Gan, T.S. Chin, T.T. Shun, C.H. Tsau, S.Y. Chang // Adv. Eng. Mater. – 2004. – Vol.6. – p. 299–303 <https://doi.org/10.1002/adem.200300567>
70. Y. Zhang. High-entropy Alloys with High Saturation Magnetization, Electrical Resistivity and Malleability / Y. Zhang, T.T. Zuo, P.K. Liaw, Y.Q. Cheng // Sci. Rep. – 2013. – Vol. 3. – p. 1455 – 1461. <https://doi.org/10.1038/srep01455>
71. J.W. Yeh. Formation of simple crystal structures in Cu–Co–Ni–Cr–Al–Fe–Ti–V alloys with multiprincipal metallic elements / J.W. Yeh, S.J. Lin, T.S. Chin, J.Y. Gan, S.K. Chen, T.T. Shun, C.H. Tsau, S.Y. Chou // Metall Mater. Trans. A. – 2004. – Vol.35. – p. 2533–2536 <https://doi.org/10.1007/s11661-006-0234-4>
72. S. Ranganathan. Alloyed pleasures: Multimetalllic cocktails // Curr. Sci. – 2003. – Vol. 85. – p. 1404 – 1406. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:65117827>
73. Chen S., Yang T., Liaw P. K. Additive Manufacturing of High-Entropy Alloys: A Review // Entropy. – 2018. – Vol. 20(12). – p.1-18. <https://doi.org/10.3390/e20120937>
74. Stasiak, T., Oleszak, D. & Fraczkiewicz, A. Effects of Solidification Conditions on Microstructure and Properties of High-Entropy Alloys from the CoCrFeMnNi Family // JOM. – 2022. – Vol. 74. – p. 4842–4852. <https://doi.org/10.1007/s11837-022-05543-2>
75. Yi-Fei Yang, Feng Hu, Ting Xia, Rui-Han Li, Jun-Yu Bai, Jia-Qi Zhu, Jian-Yi Xu, Guo-Fang Zhang High entropy alloys: A review of preparation techniques, properties and industry applications // Journal of Alloys and Compounds. – 2025. – Vol. 1010. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.177691>

76. Dirasutisna, D & Adjiantoro, Bintang & Sihombing, Sarinah & Rifni, Muhammad & Gugat, Ruddy Alloy Crystal Structure and Volumetric Mass Density Analysis // Journal of Social Research. – 2023. – Vol.2. – p. 3656-3663.

<https://doi.org/10.55324/josr.v2i10.1439>

77. Wang L.M., Chen C.C., Yeh J.W., Ke S.T. The microstructure and strengthening mechanism of thermal spray coating NixCo_{0.6}Fe_{0.2}CrySizAlTi_{0.2} high-entropy alloys // Mater. Chem. Phys. – 2011. – Vol.126. – p. 880-885.

<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.12.022>

78. Zhang H., Pan Y., He Y. Effects of annealing on the microstructure and properties of 6FeNiCoCrAlTiSi high-entropy alloy coating prepared by laser cladding // J Therm Spray Technol 20. – 2011. – p. 1049–1055 <https://doi.org/10.1007/s11666-011-9626-0>

79. Chang S.Y., Lin S.Y., Huang Y.C., Wu C.L. Mechanical properties, deformation behaviors and interface adhesion of (AlCrTaTiZr)_{Nx} multi-component coatings // Surf. Coat. Technol. – 2010. – Vol. 204. – p. 3307–3314.

<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.03.041>

80. Miao-I. Lin, Ming-Hung Tsai, Wan-Jui Shen, Jien-Wei Yeh, Evolution of structure and properties of multi-component (AlCrTaTiZr)_{Ox} films // Thin Solid Films. – 2010. – Vol.518(10). – p. 2732-2737. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.10.142>

81. X.W. Qiu. Microstructure and properties of Al₂CrFeCoCuTiNix high-entropy alloys prepared by laser cladding / X.W. Qiu, C.G. Liu // J. Alloys Compd. – 2013. – Vol. 553. – p. 216 – 220. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.11.100>

82. J.M. Poate, G. Foti, D.C. Jacobson Surface Modification and Alloying: by Laser, Ion, and Electron Beams // Springer Science & Business Media. – 2013. – p. 424.

83. H. Zhang. Microstructure and age characterization of Cu–15Ni–8Sn alloy coatings by laser cladding / H. Zhang, Y.Z. He, X.M. Yuan, Y. Pan // Appl. Surf. Sci. – 2010. – Vol. 256. – p. 5837 – 5842. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.03.056>

84. Zhang K.B., Fu Z.Y., Zhang J.Y., Wang W.M., Lee S.W., Niihara K. Characterization of nanocrystalline CoCrFeNiTiAl high-entropy solid solution processed by mechanical alloying // J. of Alloys and Comp. – 2010. – Vol. 495. – p. 33–38. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.12.010>

85. Fu Z., Chen W., Fang S., Zhang D., Xiao H., Zhu D. Alloying behavior and deformation twinning in a CoNiFeCrAl_{0.6}Ti_{0.4} high entropy alloy processed by spark plasma sintering // J. of Alloys and Comp. – 2013. – Vol. 553. – p. 316–323. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.11.146>
86. Chen W., Fu Z., Fang S., Xiao H., Zhu D. Alloying behavior, microstructure and mechanical properties in a FeNiCrCo_{0.3}Al_{0.7} high entropy alloy // Materials and Design. – 2013. – Vol. 51. – p. 854–860 <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.04.061>
87. Fu Z., Chen W., Chen Z., Wen H., Lavernia E. J. Influence of Ti addition and sintering method on microstructure and mechanical behavior of a medium entropy Al_{0.6}CoNiFe alloy // Materials and Science Eng. – 2014. – Vol. 619. – p. 137–145. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.09.077>
88. Ji W., Fu Z., Wang W., Wang H., Zhang J., Wang Y., Zhang F. Mechanical alloying synthesis and spark plasma sintering consolidation of CoCrFeNiAl high-entropy alloy // J. of Alloys and Comp. – 2014. – Vol. 589. – p. 61–66. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.11.146>
89. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling // Progress in Materials Science. – 2001. – Vol. 46. – p. 1-184. [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(99\)00010-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00010-9)
90. Suñol, J. J., & Escoda, L. Novel Materials Synthesis by Mechanical Alloying/Milling // In Materials. – 2022. – Vol. 15. <https://doi.org/10.3390/ma15196973>
91. Yeh J.W., Lin S.J., Chin T.S., Gan J.Y., Chen S.K., Shun T.T Formation of simple crystal structures in Cu–Co–Ni–Cr–Al–Fe–Ti–V alloys with multiprincipal metallic elements // Metall Mater Trans. – 2004. – Vol. 35(8). – p. 2533–2536. <https://doi.org/10.1007/s11661-006-0234-4>
92. Zhang Y., Chen G.L., Gan C.L. 2010 Phase change and mechanical behavior of Ti_xCoCrFeNiCu_{1-y}Al_y high entropy alloys J. ASTM Int 7 102527.
93. Laurent-Brocq Mю, Akhatova A., Perrie`re L., Chebini S., Sauvage X., Leroya E., Championa Y. Insights into the phase diagram of the CrMnFeCoNi high entropy alloy // Acta Mater. – 2015. – Vol.88. – p. 355–365. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.01.068>

94. Yeh J.W., Lin S.J., Chin T.S., Gan J.Y., Chen S.K., Shun T.T Formation of simple crystal structures in Cu–Co–Ni–Cr–Al–Fe–Ti–V alloys with multiprincipal metallic elements // Metall Mater Trans. – 2004. – Vol. 35(8). – p. 2533–2536.
<https://doi.org/10.1007/s11661-006-0234-4>
95. Zhang Y., Chen G.L., Gan C.L. 2010 Phase change and mechanical behaviorsof $\text{Ti}_x\text{CoCrFeNiCu}_{1-y}\text{Al}_y$ high entropy alloys J. ASTM Int 7 102527.
96. Laurent-Brocq Mю, Akhatova A., Perrie`re L., Chebini S., Sauvage X., Leroya E., Championa Y. Insights into the phase diagram of the CrMnFeCoNi high entropy alloy // Acta Mater. – 2015. – Vol.88. – p. 355–365.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.01.068>
97. Ren B., Liu ZX., Li D.M., Shi L., Cai B., Wang M.X. Effect of elemental interaction on microstructure of CuCrFeNiMn high entropy alloy system // J.Alloy Compd. – 2010. – Vol. 493. – p. 148–153. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.12.183>
98. Senkov O.N., Wilks G.B., Scott J. M., Miracle D.B. Mechanical properties of Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ and V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ refractory high entropy alloys // Intermetallics. – 2011. – Vol.19. – p. 698–706.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2011.01.004>
99. Mishra, A.K., Samal, S. & Biswas, K. Solidification Behaviour of Ti–Cu–Fe–Co–Ni High Entropy Alloys // Trans Indian Inst Met. – 2012. – Vol.65. – p. 725–730.
<https://doi.org/10.1007/s12666-012-0206-x>
100. Miracle D.B., Senkov O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts // Acta Materialia. – 2017. – Vol.122. – p. 448-511.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>
101. M. Vaidya, K. Guruvidyathri, B.S. Murty Phase formation and thermal stability of CoCrFeNi and CoCrFeMnNi equiatomic high entropy alloys // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – Vol.774. – p.856-864.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.342>
102. Guo S., Ng C., Lu J., Liu C. T. Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys // J. Appl. Phys. – 2011. – Vol.109.
<https://doi.org/10.1063/1.3587228>

103. Y. Zhang, T.T. Zuo, Z. Tang, M.C. Gao, K.A. Dahmen, P.K. Liaw, Z.P. Lu, Microstructures and properties of high-entropy alloys // Prog. Mater. Sci. – 2014. – Vol.61. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.10.001>
104. Pengfei Gu, Tengbo Qi, Lan Chen, Tong Ge, Xudong Ren, Manufacturing and analysis of VNbMoTaW refractory high-entropy alloy fabricated by selective laser melting // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials – 2022. – Vol. 105. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2022.105834>
105. F. Otto, A. Dlouhy, Ch. Somsen, H. Bei, G. Eggeler, E.P. Georg The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy // Acta Mater. – 2013. – Vol. 61. – p. 5743-5755.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.06.018>
106. Z. Wua, H. Bei, F. Otto, G.M. Pharr, E.P. George Recovery, recrystallization, grain growth and phase stability of a family of FCC-structured multi-component equiatomic solid solution alloys // Intermetallics. – 2014. – Vol. 46. – P. 131 – 140.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2013.10.024>
107. A.J. Zaddach, R.O. Scattergood, C.C. Koch Tensile properties of low-stacking fault energy high-entropy alloys // Mater. Sci. Eng. A. – 2015 – Vol. 636. – P. 373 – 378.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.03.109>
108. Y. Zou, H. Ma, R. Spolenak Ultrastrong ductile and stable high-entropy alloys at small scales // Nat. Commun. – 2015. – Vol. 10. – P. 7748 – 7756.
<https://doi.org/10.1038/ncomms8748>
109. Y. Zou, S. Maiti, W. Steurer, R. Spolenak Size-dependent plasticity in an Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ refractory high-entropy alloy // Acta Mater. – 2014. – Vol. 65. – P. 85 – 97. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.11.049>
110. M.C. Gao, J.W. Yeh, P.K. Liaw, Y. Zhang High-Entropy Alloys. Fundamentals and Applications // Springer International Publishing. – 2016.
<https://doi.org/10.3390/met8020108>
111. C. L. Lu, S.Y. Lu, J.W. Yeh, W.K. Hsu Thermal expansion and enhanced heat transfer in high-entropy alloys // J. Appl. Crystallogr. – 2013. – Vol. 46. – P. 736 – 739.
<https://doi.org/10.1107/S0021889813005785>

112. H. P. Chou, Y.S. Chang, S.K. Chen, J.W. Yeh Microstructure, thermophysical and electrical properties in $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ ($0 \leq x \leq 2$) high-entropy alloys // Mater. Sci. Eng. B. – 2009. – Vol. 163. – P. 184 – 189. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2009.05.024>
113. Y. Chen, T. Duval, U. Hung, J. Yeh, H. Shih Microstructure and electrochemical properties of high entropy alloys—a comparison with type-304 stainless steel // Corros. Sci. – 2005. – Vol. 47. – P. 2257 – 2279. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.11.008>
114. Y. Chen, U. Hong, H. Shih, J. Yeh, T. Duval Electrochemical kinetics of the high entropy alloys in aqueous environments—a comparison with type 304 stainless steel // Corros. Sci. – 2005. – Vol. 17. – P. 2679 – 2699.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.09.026>
115. C.P. Lee, C.C. Chang, Y.Y. Chen, J.W. Yeh, H.C. Shih Effect of the aluminium content of $\text{Al}_x\text{CrFe}_{1.5}\text{MnNi}_{0.5}$ high-entropy alloys on the corrosion behaviour in aqueous environments // Corros. Sci. – 2008. – Vol. 50. – P. 2053 – 2060.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.04.011>
116. Y.F. Kao, T.D. Lee, S.K. Chen, Y.S. Chang Electrochemical passive properties of $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 1.00$) alloys in sulfuric acids // Corros. Sci. – 2010. – Vol. 52. – P. 1026 – 1031. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.11.028>
117. A.A. Voevodin, D.V. Shtansky, E. A. Levashov, J. J. Moore Nanostructured Thin Films and Nanodispersion Strengthened Coatings // Springer Dordrecht. – 2004. – 322p.
118. H.P. Chou, Y.S. Chang, S.K. Chen, J.W. Yeh Microstructure, thermophysical and electrical properties in $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ ($0 \leq x \leq 2$) high-entropy alloys // Mater. Sci. Eng. B. – 2009. – Vol. 163. – P. 184 – 189. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2009.05.024>
119. Y.F. Kao, S.K. Chen, T.J. Chen, P.C. Chu, J.W. Yeh, S.J. Lin Electrical, magnetic, and Hall properties of $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ high-entropy alloys // J. Alloys Compd. – 2011. Vol. 509. – P. 1607–1614. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.10.210>
120. M.H. Tsai. Physical properties of high entropy alloys // Entropy. – 2013. – Vol. 15. – P. 5338 – 5345. <https://doi.org/10.3390/e15125338>
121. Albedwawi, S.H.; AlJaberi, A.; Haidemenopoulos, G.N.; Polychronopoulou, K. High entropy oxides-exploring a paradigm of promising catalysts: A review // Mater. Des. – 2021. – Vol. 202. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109534>

122. Wang, Z.; Cao, M.; Zhang, Q.; Hao, H.; Yao, Z.; Wang, Z.; Song, Z.; Zhang, Y.; Hu, W.; Liu, H. Dielectric relaxation in Zr-doped SrTiO₃ ceramics sintered in N₂ with giant permittivity and low dielectric loss // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2015. – Vol. 98. – p. 476–482. <https://doi.org/10.1111/jace.13288>
123. Eerenstein, W.; Mathur, N.D.; Scott, J.F. Multiferroic and magnetoelectric materials // *Nature*. – 2006. – Vol. 442. – p. 759–765. <https://doi.org/10.1038/nature05023>
124. Karczewski, J.; Riegel, B.; Gazda, M.; Jasinski, P.; Kusz, B. Electrical and structural properties of Nb-doped SrTiO₃ ceramics // *J. Electroceramics*. – 2010. – Vol. 24. – p. 326–330. <https://doi.org/10.1007/s10832-009-9578-7>
125. Wang, N.; Cao, M.; He, Z.; Diao, C.; Zhang, Q.; Zhang, Y.; Dai, J.; Zeng, F.; Hao, H.; Yao, Z.; et al. Structural and dielectric behavior of giant permittivity SrNb_xTi_{1-x}O₃ ceramics sintered in nitrogen atmosphere // *Ceram. Int.* – 2016. – Vol. 42, – p. 13593–13600. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.153>
126. Bokov, A.A.; Ye, Z.G. Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure // *J. Mater. Sci.* – 2006. – Vol. 41. – p.31–52. <https://doi.org/10.1007/s10853-005-5915-7>
127. Oses, C.; Toher, C.; Curtarolo, S. High-entropy ceramics // *Nat. Rev. Mater.* – 2020. – Vol. 5. – p. 295–309. <https://doi.org/10.1038/s41578-019-0170-8>
128. Duan, C.; Tong, J.; Shang, M.; Nikodemski, S.; Sanders, M.; Ricote, S.; Almansoori, A.; O'Hayre, R. Readily processed protonic ceramic fuel cells with high performance at low temperatures // *Science*. – 2015. – Vol. 349. – p. 1321–1326. <https://doi.org/10.1126/science.aab3987>
129. Chen, K.; Pei, X.; Tang, L.; Cheng, H.; Li, Z.; Li, C.; Zhang, X.; An, L. A five-component entropy-stabilized fluorite oxide // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2018. – Vol. 38. – p. 4161–4164. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.04.063>
130. Kroutvar, M.; Ducommun, Y.; Heiss, D.; Bichler, M.; Schuh, D.; Abstreiter, G.; Finley, J.J. Optically programmable electron spin memory using semiconductor quantum dots // *Nature*. – 2004. – Vol. 432. – p. 81–84. <https://doi.org/10.1038/nature03008>

131. Zhou, N.; Jiang, S.; Huang, T.; Qin, M.; Hu, T.; Luo, J. Single-phase high-entropy intermetallic compounds (HEICs): Bridging high-entropy alloys and ceramics // *Sci. Bull.* – 2019. – Vol. 64. – p. 856–864. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2019.05.007>
132. Karczewski, J.; Riegel, B.; Gazda, M.; Jasinski, P.; Kusz, B. Electrical and structural properties of Nb-doped SrTiO₃ ceramics // *J. Electroceramics.* – 2010. – Vol. 24. – p. 326–330. <https://doi.org/10.1007/s10832-009-9578-7>
133. Page, A.; Poudeu, P.F.P.; Uher, C. A first-principles approach to half-Heusler thermoelectrics: Accelerated prediction and understanding of material properties // *J. Mater.* – 2016. – Vol. 2. – p. 104–113. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2016.04.006>
134. Haché, M.J.R.; Cheng, C.; Zou, Y. Nanostructured high-entropy materials // *J. Mater. Res.* – 2020. – Vol. 35. – p. 1051–1075. <https://doi.org/10.1557/jmr.2020.33>
135. Wright, A.J.; Wang, Q.; Huang, C.; Nieto, A.; Chen, R.; Luo, J. From high-entropy ceramics to compositionally-complex ceramics: A case study of fluorite oxides // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2020. – Vol. 40. – p. 2120–2129.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.01.015>
136. Guo S. Effect of Valence Electron Concentration on Stability of FCC or BCC Phase in High Entropy Alloys / S. Guo, C. Ng, J. Lu, C. T. Liu. // *Journal of Applied Physics.* – 2011. – Vol. 10. – p. 103-105. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.10.058>
137. Oliver W.C., Pharr G.M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology // *J. Mater. Res.* – 2004. – Vol. 19. – p. 3–20.
138. Фирстов С.О., Горбань В.Ф., Печковский Э.П., Мамека Н.А. Уравнение индентирования. Доповіді НАНУ. 2007. № 12. С. 100–106.
139. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Печковский Э.П. Новая методология обработки и анализа результатов автоматического индентирования материалов. Киев: Логос. – 2009. – стр. 82.
140. Галанов Б.А., Григорьев О.Н., Мильман Ю.В. Определение твердости и модуля Юнга при внедрении индентора // *Докл. АН СССР.* – 1984. – т. 274, № 4. – С. 815–818.

141. Takeuchi, A., & Inoue, A. Classification of Bulk Metallic Glasses by Atomic Size Difference, Heat of Mixing and Period of Constituent Elements and Its Application to Characterization of the Main Alloying Element // Materials Transactions. – 2005. – Vol. 46. – p. 2817-2829. <https://doi.org/10.2320/matertrans.46.2817>
142. Ming-Hung Tsai, Keng-Che Chang, Jian-Hong Li et al. A Second Criterion for Sigma Phase Formation in High-Entropy Alloys // Materials Research Letters. – 2016. – Vol. 4:2. – P. 90-95.
143. Ming-Hung Tsai. Criterion for Sigma Phase Formation in Cr- and V-Containing High-Entropy Alloys / Ming-Hung Tsai, Kun-Yo Tsai, Che-Wei Tsai et al. // Materials Research Letters. – 2013. – Vol. 1:4. – P. 207-212.
<https://doi.org/10.1080/21663831.2013.831382>
144. С.А. Фирстов, В.Ф. Горбань, Н.А. Крапивка и др. Влияние электронной концентрации на фазовый состав высокоэнтروпийных эквиатомных сплавов // Порошковая металлургия. – 2015. – №9/10. – С. 126-133.
145. .А. Фирстов, В.Ф. Горбань, Н.А. Крапивка. Связь соотношения σ -фазы и гцк-фазы с электронной концентрацией литых двухфазных высокоэнтропийных сплавов // Композиты и наноструктуры. – 2015. – Т. 7. – № 2. – С. 72-84.
146. Karpets, M.V., Makarenko, O.S., Gorban', V.F. et al. High-Temperature Phase Transformations in Multicomponent Fecocrnival Alloy // Powder Metall Met Ceram. – 2016. – Vol. 55. – p. 361–368. <https://doi.org/10.1007/s11106-016-9814-z>
147. Karpets, M.V., Rokytska, O.A., Yakubiv, M.I., Gorban, V.F., Krapivka, M.O., Samelyuk, A.V. / Structural State of High-Entropy $\text{Fe}_{40-x}\text{NiCoCrAl}_x$ Alloys in High-Temperature Oxidation. // Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 59 (7-8), pp. 467-476. – 2020. <https://doi.org/10.1007/s11106-020-00180-3>
148. Butler T. M. Oxidation Behavior of Arc-Melted AlCrFeCoNi Multi-Component High-Entropy Alloys / T. M. Butler, M. L. Weaver // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – Vol. 674. – P. 229-244. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.176622>
149. Marasco A. L. The Oxidation of Iron-Chromium-Manganese Alloys at 900 C / A.L. Marasco, D. J. Young // Oxidation of Metals. – 1991. – Vol. 36. – P. 157-174.
<https://doi.org/10.1007/BF00938460>

150. Seifu D. Evidence of Ferrimagnetic Ordering in FeMnO₃ Produced by Mechanical Alloying / D. Seifu, A. Kebede, F.W. Oliver et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2000. – Vol. 212. – Issues 1-2. – P. 178-182.

[https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(99\)00787-8](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(99)00787-8)

151. W.R.Wang, W.L.Wang, J.W.Yeh. Phases, microstructure and mechanical properties of Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys at elevated temperatures / W.R. Wang, W.L. Wang, J.W. Yeh // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – Vol. 589. – [143-152. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.11.084>

152. F. Otto, A. Dlouhý, K.G. Pradeep et al. Decomposition of the Single-Phase High-Entropy Alloy CrMnFeCoNi After Prolonged Anneals at Intermediate Temperatures // Acta Materialia. – 2016. – Vol. 112. – P. 40-52.

153. Shaysultanov D.G. Novel Fe₃₆Mn₂₁Cr₁₈Ni₁₅Al₁₀ High Entropy Alloy with bcc/B2 Dual-Phase Structure / D.G. Shaysultanov, G.A. Salishchev, Yu.V. Ivanisenko et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Vol. 705. – p. 756-763. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.02.211>

154. Kai Wu. Air-Oxidation of FeCoNiCr-Based Quinary High-Entropy Alloys at 700–900 C / Wu Kai, C.C. Li, F.P. Cheng et al. // Corrosion Science. – 2017. – Vol. 121. – p. 116-125. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.02.008>

155. Kim Y.-K. High Temperature Oxidation Behavior of Cr-Mn-Fe-Co-Ni High Entropy Alloy / Y.-K. Kim, Y.-A Sheng G. U. Phase stability in high entropy alloys: formation of solid-solution phase or amorphous phase / G. U. Sheng, C. T. Liu. // Progress in Natural Science: Materials International. – 2011. – №6. – P. 433–446. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2018.04.006>

156. Shozo Sawada Thermal and Electrical Properties of Tungsten Oxide (WO₃) // Journal of the Physical Society of Japan. – 1956. – Vol. 11. – p. 1237-1246. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.11.1237>

157. Qiu-shi CHEN, Yi-ping LU, Yong DONG, Tong-min WANG, Ting-ju LI, Effect of minor B addition on microstructure and properties of AlCoCrFeNi multi-component alloy // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2015. – Vol. 25

158. Qiu-shi CHEN, Yi-ping LU, Yong DONG, Tong-min WANG, Ting-ju LI Effect of minor B addition on microstructure and properties of AlCoCrFeNi multi-component alloy // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2015. – Vol.25. – p. 2958-2964. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(15\)63922-X](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63922-X)

159. Utzolino, Anne & Bluhm, Karsten. Die Synthese und Kristallstruktur von cobalthaltigen Boratoxiden: $\text{Co}_{1,5}\text{Ti}_{0,5}(\text{BO}_3)\text{O}$ und $\text{Co}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}(\text{BO}_3)\text{O}$ / Synthesis and Crystal Structure of Cobalt Containing Borate Oxides: $\text{Co}_{1,5}\text{Ti}_{0,5}(\text{BO}_3)\text{O}$ and $\text{Co}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}(\text{BO}_3)\text{O}$ // Zeitschrift für Naturforschung B. – 1995. – Vol. 50. <https://doi.org/10.1515/znb-1995-1111>.

160. Hou, Qing-Qing & Huang, Ke & Luo, Laima & Tan, Xiaoyue & Zan, Xiang & Xu, Qiu & Zhu, Xiao-Yong & Wu, Yu-Cheng. Microstructure and its high temperature oxidation behavior of W-Cr alloys prepared by spark plasma sintering // Materialia. – 2019. – Vol. 6. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2019.100332>.

161. Peng Hu, Ping Hu, Tuan Duc Vu, Ming Li, Shancheng Wang, Yujie Ke, Xianting Zeng, Liqiang Mai, and Yi Long Vanadium Oxide: Phase Diagrams, Structures, Synthesis, and Applications // Chemical Reviews. – 2023. – Vol. 123 (8). – p. 4353-4415. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00546>

162. Willem Dutoit Malan, Guven Akdogan, Pekka Taskinen, Joseph Hamuyuni, Johan Zietsman, Phase equilibria and thermodynamic evaluation of the Fe-V-O system in air // Calphad. – 2018. – Vol. 63. – p. 12-23. – ISSN 0364-5916. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2018.08.003>

163. B.L. Chamberland A study on the NiVO_3 system // Journal of Solid State Chemistry. – 1970. – Vol. 2. – p. 521-524. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(70\)90045-9](https://doi.org/10.1016/0022-4596(70)90045-9).

164. M. Kurzawa and G. Dabrowska, Subsolidus Phase Equilibria in the System $\text{AlVO}_4\text{-MoO}_3$ // J. Therm. Anal. – 1995. – Vol. 45. – p 1049-1053. <https://doi.org/10.1007/BF02547476>

165. A.A. Fotiev, L.L. Surat, G.A. Korablev, and A.H. Tretiakov, Fazovyje sootnovieniav sistemie $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ // Zh. Neorg. Khim. – 1981, – Vol. 26. – p 242-248.

166. O. Yamaguchi, T. Uegaki, Y. Miyata, and K. Shimizu, Formation of AlVO₄ Solid Solution from Alkoxides // J. Am. Ceram. Soc. – 1987. – Vol. 70. – p 198-200.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1987.tb05725.x>

167. Dąbrowska, Grażyna B., Piotr Tabero and Maria Kurzawa Phase Relations in the Al₂O₃-V₂O₅-MoO₃ System in the Solid State. The Crystal Structure of AlVO₄ // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. – 2009. – Vol. 30. – p. 220-229.
<https://doi.org/10.1007/s11669-009-9503-4>

168. Armando Rúa, Ramón D. Díaz, Nardeep Kumar, Sergiy Lysenko, Félix E. Fernández; Metal-insulator transition and nonlinear optical response of sputter-deposited V₃O₅ thin films // J. Appl. Phys. – 2017; – Vol. 121 (23).
<https://doi.org/10.1063/1.4986486>

169. Monteverde F., Saraga F., Gaboardi M. Compositional disorder and sintering of entropy stabilized (Hf,Nb,Ta,Ti,Zr)B₂ solid solution powders // J Eur Ceram Soc. – 2020. – 40. – P. 3807–3814. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.04.026>

170. Otani S., Aizawa T., Kieda N. Solid solution ranges of zirconium diboride with other refractory diborides: HfB₂, TiB₂, TaB₂, NbB₂, VB₂ and CrB₂ // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – 475. – P. 273-275.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.08.023>

171. Chamberlain A.L., Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E. Reactive hot pressing of zirconium diboride // J Eur Ceram Soc. – 2009. – 29. – P. 3401–3408.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.07.006>

172. Fahrenholtz W.G., Wuchina E.J., Lee W.E., Zhou Y. Ultra-High Temperature Ceramics: Materials for Extreme Environment Applications // John Wiley & Son. 2014. – P. 389. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.10.018>

173. Maiti S., Steurer W. Structural-disorder and its effect on mechanical properties in single-phase TaNbHfZr high-entropy alloy // Acta Mater. – 2016. – 106. – P. 87–97.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.01.018>