

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

На правах рукопису

МИСЛИВЧЕНКО ОЛЕКСАНДР МИКОЛАЙОВИЧ

УДК 669.01:620.178.1:539.26

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

Спеціальність 05.16.01 – металознавство та термічна обробка
металів

Дисертація

на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Науковий керівник
доктор фізико-математичних наук, професор
Карпець Мирослав Васильович

Київ – 2016

ЗМІСТ

ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	12
1.1 Методи синтезу ВЕСів	13
1.1.1 Метод литва	14
1.1.2 Метод порошкової металургії	18
1.1.3 Отримання покриттів з ВЕСів	20
1.2 Тверді розчини у ВЕСах	21
1.3 Інтерметалічні фази у ВЕСах	28
1.3.1 σ -фаза	28
1.3.2 Фази Лавеса	31
1.3.3 μ - та R-фази	32
1.4 Механічні властивості ВЕСів	33
РОЗДІЛ 2. МЕТОД ВИГОТОВЛЕННЯ І ДОСЛІДЖЕННЯ ЗРАЗКІВ	36
2.1 Виготовлення зразків	36
2.2 Рентгеноструктурний аналіз	38
2.3 Рентгенофлуоресцентний аналіз	43
2.4 Автоматичне індентування	45
2.5 Растрова електронна і оптична мікроскопія та мікрорентгеноспектральний аналіз	48
2.6 Визначення зносостійкості	49
РОЗДІЛ 3. ЗАКОНОМІРНОСТІ ВПЛИВУ ЕЛЕМЕНТІВ НА ФАЗОВИЙ СКЛАД, МІКРОСТРУКТУРУ ТА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ В СПЛАВАХ СИСТЕМИ Cr-Al-Fe-Co-Ni-Cu	52
3.1 Вплив міді	52
3.2 Вплив ніколу	66
3.3 Вплив кобальту	72
3.4 Вплив алюмінію	81
3.5 Вплив заліза	89

3.6 Вплив хрому	95
3.7 Висновки	97
РОЗДІЛ 4. ВПЛИВ ДЕФОРМАЦІЇ НА ФАЗОВИЙ СКЛАД, ТЕКСТУРУ, МІКРОСТРУКТУРУ ТА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВЕСу $\text{CrMnFeCoNi}_2\text{Cu}$	101
4.1 Фазовий склад та текстура деформованого сплаву $\text{CrMnFeCoNi}_2\text{Cu}$	101
4.2 Вплив деформації на мікроструктуру та механічні характеристики ВЕСу $\text{CrMnFeCoNi}_2\text{Cu}$	109
4.3 Термічна стабільність фазового складу, структури та фізико- механічних властивостей ВЕСу $\text{CrMnFeCoNi}_2\text{Cu}$	113
4.4 Висновки	124
РОЗДІЛ 5. КОМПОЗИЦІЙНИЙ, ЗНОСОСТІЙКИЙ ВЕС $\text{CrMnFeCoNi}_x\text{V}$, ЗМІЦНЕНИЙ ЧАСТИНКАМИ σ -ФАЗИ	126
5.1 Фазовий склад та мікроструктура системи VCrMnFeCoNi_x	126
5.2 Вплив σ -фази на механічні характеристики сплавів системи $\text{CrMnFeCoNi}_x\text{V}$ та їхню абразивну зносостійкість	132
5.3 Висновки	139
ВИСНОВКИ	141
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	143
ДОДАТОК А	160
ДОДАТОК Б	162

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

BEC — високоентропійний сплав

PEM — растрова електронна мікроскопія

EDS — енергодисперсійний аналіз

МЛ — механічне легування

NC — склад шихти

GB — межі зерен

GR — зерно

DR — дендрит

SDR — вторинний дендрит

ID — міждендритна область

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

ВСТУП

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

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

Успішною спробою розробити нові багатокomпонентні матеріали є створення високоентропійних сплавів (ВЕСів), які є комбінацією декількох елементів, переважно не менш як п'яти, змішаних у приблизно рівних атомних пропорціях. В цьому випадку ентропія змішування елементів

розплаву набуває максимального значення і її вклад перевищує ентальпію утворення певних дво- та трьохкомпонентних інтерметалічних фаз, що є основною причиною відмінності фазоутворення та формування властивостей між ВЕСами і традиційними сплавами. Як наслідок, у багатьох випадках при кристалізації ВЕСів утворюються лише прості тверді розчини заміщення на основі ГЦК та ОЦК ґраток.

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

Однією з корисних властивостей ВЕСів є можливість регулювання їхньої структури за допомогою зміни концентрації вихідних елементів. Це дасть змогу регулювати показники фізико-механічних властивостей сплаву, без використання складних режимів термічної обробки. Однак літературні дані щодо впливу концентрації вихідних хімічних елементів ВЕСів з метою отримання певних заданих структур, на даний момент мають обмежений характер.

Оскільки вивчення змін структури нового класу сплавів, а також встановлення зв'язків між хімічним і фазовим складом, структурою та фізико-механічними властивостями є визначеними завданнями металознавства та термічної обробки металів як галузі науки, можна стверджувати, що зазначені дослідження відкривають можливість істотної

модифікації структурного та фазового стану ВЕСів, які становлять значний інтерес для машинобудування, у чому і полягає актуальність даної роботи.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконана на кафедрі металознавства та термічної обробки Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут» і проводилася в межах держбюджетних НДР «Закономірності структуроутворення та зміцнення еквіатомних (високоентропійних) сплавів у порівнянні із складнолегованими сплавами на основі титану, заліза та цирконію» (№ держреєстрації 0112U002081, 2012-2015 рр.), «Основи створення наноструктурованих металевих матеріалів як з максимальним зміцненням, так і з регульованим поєднанням твердості та пластичності» (№ держреєстрації 0110U005585, 2010-2014 рр.).

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

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі завдання:

1. Дослідити вплив концентрації хімічних елементів на фазовий склад, структуру та фізико-механічні властивості сплавів системи Cr-Ni-Co-Fe-Cu-Al.
2. Встановити вплив пластичної деформації на фазовий склад, текстуру, мікроструктуру та фізико-механічні властивості ВЕСів.
3. Визначити термічну стабільність фізико-механічних властивостей та фазового складу ВЕСу CrMnFeCoNi₂Cu в деформованому стані.
4. Визначити фактори, що сприяють появі інтерметалічної σ -фази, та дослідити її вплив на зносостійкість ВЕСів системи VCrMnFeCoNi_x.

Об'єкт дослідження – ВЕСи, отримані методом аргонно-дугової плавки, процеси при їх фазоутворенні, формуванні мікроструктур та властивостей.

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

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

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

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

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

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

4. Вперше запропоновано ВЕС $\text{CrMnFeCoNi}_2\text{Cu}$ зі структурою ГЦК-фази, здатний до високого ступеня деформації (98 %) за кімнатної температури. Показано, що утворення текстури під час його прокатки подібне до текстуроутворення в металах з ГЦК структурою. Встановлено високу термічну стабільність фазового складу, структури та фізико-механічних властивостей ВЕСу $\text{CrMnFeCoNi}_2\text{Cu}$.

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

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

Безпосередній практичний інтерес становлять:

- вплив концентрації хімічних елементів на фазовий склад, розподіл елементів між фазовими складовими, структуру, фізико-механічні властивості ВЕСів;
- аналіз зміни структури та фізико-механічних властивостей сплаву $\text{CrMnFeCoNi}_2\text{Cu}$ під час холодної пластичної деформації та подальшого відпалу;
- утворення інтерметаліду зі структурою σ -фази типу FeCr типу FeCr у системі $\text{CrMnFeCoNi}_x\text{V}$ та його вплив на розподіл елементів між фазовими складовими, фізико-механічні властивості та зносостійкість.

Покриття з розробленого в роботі сплаву CrMnFeCoNiV нанесено з використанням установки «Булат» на обойми зі сталі марки 20X13, які застосовували під час пресування гумової суміші марки В-14. Випробовування здійснювали на виробничих потужностях ТОВ «Науково-впровадницьке підприємство Сумипластполімер». Під час роботи прес-форми на обойму діяли високі теплові та силові навантаження. Випробування показали, що середня стійкість обойми після нанесення покриття з ВЕСу VCrMnFeCoNi підвищилась з 4,5-5,0 до 10,0-14,0 тис. виготовлених виробів.

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

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

Апробація результатів дисертації. Основні результати дослідження доповідали і обговорювали на наукових конференціях і семінарах: Науково-технічної конференції викладачів, співробітників, аспірантів і студентів факультету технічних систем та енергоефективних технологій «Сучасні матеріали у промисловому виробництві» (Суми, 23-26 квітня 2013 р.); XVII Наукова конференція Тернопільського національного технічного

університету ім. І. Пулюя (Тернопіль, 20-21 листопада 2013 р.); XII Всеукраїнська науково-практична конференція «Спеціальна металургія: вчора, сьогодні, завтра» (Київ, НТУУ «КПІ» 15 квітня 2014 р.); Международная научно-техническая конференция «Университетская наука», (Мариуполь, г. 20-21 мая 2014 г.); Международная конференция «Актуальные проблемы прочности» (Харьков, 9-13 июня 2014 г.); Восьмая международная конференция «Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий» (Киев, сентябрь 2014); XV International Conference Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (Ivano-Frankivsk 11-16 May 2015).

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

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків по розділах та загального висновку, списку використаних джерел літератури (139 найменувань) та додатків. Загальний обсяг роботи становить 163 сторінок, включаючи 76 рисунків та 29 таблиць. Акт виробничих випробовувань наведено в додатку на 2 сторінках.

РОЗДІЛ 1

ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

Розвиток теорії і технології в області створення нових матеріалів призвели до збільшення кількості складових елементів в розроблюваних сплавах. В 2007 році J.W. Yeh з співавторами опублікував роботу [1], в якій вперше були розроблені наукові основи і сформульовані формальні критерії приналежності матеріалу до нового класу сплавів, які отримали назву високоентропійні сплави (ВЕСи). Ці матеріали так названі в наслідок високої, в порівнянні з традиційними сплавами, ентропії змішування у рідкому стані. Дана публікація дала поштовх до активізації роботи в цій області, а сама назва «високоентропійні сплави» стала позначенням даного класу матеріалів. Згідно критеріїв, даних в роботі [1], ВЕСи повинні мати щонайменше 5 елементів з концентрацією кожного в діапазоні від 5 до 35 % ат. Дане визначення є формальним, так, наприклад, 21 компонентний еквіатомний сплав можна віднести до ВЕСів, хоча концентрація кожного елементу в ньому менше 5 % ат. Чіткого критерію, який би розділяв ВЕСи від класичних багатокомпонентних сплавів (типу ЖС32, інконель та інші) нами не знайдено. На нашу думку багатокомпонентний сплав можна відносити до високоентропійних, якщо його ентропійний фактор $T \times S$ з формули:

$$G = H - T \times S, \quad (1.1)$$

де G -енергія Гіббса, Дж;

H -ентальпія, Дж;

T -температура, К;

S -ентропія Дж/К;

більше, ніж ентальпія утворення самої стійкої інтерметалічної сполуки в бінарній або потрійній системі елементів, які утворюють даний сплав. Тобто в ВЕСах не можуть утворюватися прості бінарні і потрійні інтерметалічні та впорядковані фази (наприклад FeCr, AlNi, FeTi).

1.1 Методи синтезу ВЕСів

Можливості вибору хімічного складу для виготовлення ВЕСу досить великі, так, якщо використовувати тільки 13 елементів періодичної системи розробляючи еквіатомні сплави з числом компонентів від 5 до 13, то можна отримати таку кількість еквіатомних сплавів:

$$C_5^{13} + C_6^{13} + C_7^{13} + C_8^{13} + C_9^{13} + C_{10}^{13} + C_{11}^{13} + C_{12}^{13} + C_{13}^{13} = 7099$$

Для будь якого з 7099 еквіатомних сплавів можливе відхилення від еквіатомності, наприклад: $\text{AlCrFeCoNiCu}_{0.5}$ і тоді кількість варіантів хімічного складу стає на декілька порядків вищою. Оскільки хімічний склад ВЕСів може змінюватися в широких межах, то, відповідно, можна отримати і широкий спектр фізико-механічних властивостей.

Оскільки ВЕСи є новими сплавами, то на даний момент не встановлено чітких вимог до позначення їх складу [2]. Так як дані матеріали є багатокомпонентними то відповідно і запис конкретної марки сплаву проводиться у вигляді формули. Запис формули ВЕСу одного складу в різних роботах може бути приведений різними способами. В цій формулі обов'язково перелічуються всі елементи, які вводилися до сплаву, а їх концентрація може виражатися в мольних частках, або атомних відсотках. Так, запис формули ВЕСів не еквіатомного складу в мольних частках, має наступний вигляд: AlCrFeCoNiCu_2 , AlCrFeCoNiCu_3 . Формула сплавів цього ж складу може бути представлена і в атомарних відсотках $\text{Al}_{14,3}\text{Cr}_{14,3}\text{Fe}_{14,3}\text{Co}_{14,3}\text{Ni}_{14,3}\text{Cu}_{28,6} \% \text{ ат.}$, $\text{Al}_{12,5}\text{Cr}_{12,5}\text{Fe}_{12,5}\text{Co}_{12,5}\text{Ni}_{12,5}\text{Cu}_{37,5} \% \text{ ат.}$

В роботах по дослідженню впливу концентрації вихідних елементів на певну систему ВЕСів прийнято використовувати наступну форму запису складу сплаву: AlCrFeCoNiCu_x (де $x = 0; 0,5; 1$ мольні частки). Це означає, що вплив легування купрумом на дану систему досліджувався на сплавах наступного складу: $\text{Al}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{20} \% \text{ ат.}$; $\text{Al}_{18,2}\text{Cr}_{18,2}\text{Fe}_{18,2}\text{Co}_{18,2}\text{Ni}_{18,2}\text{Cu}_9 \% \text{ ат.}$; $\text{Al}_{16,7}\text{Cr}_{16,7}\text{Fe}_{16,7}\text{Co}_{16,7}\text{Ni}_{16,7}\text{Cu}_{16,7} \% \text{ ат.}$

Також при дослідженні легування, особливо карбоном чи нітрогеном, автори деяких робіт [3-4] формулу складу сплаву записують наступним чином: $(\text{AlCrSiTiZr})_{100-x}\text{N}_x$, $(\text{AlCrTaTiZr})_{100-x-y}\text{N}_x\text{C}_y$, $\text{Al}_x(\text{TiVCrMnFeCoNiCu})_{100-x}$.

На сьогоднішній день ВЕСи отримують такими методами: плавкою в дугових печах, в печах опору та в індукційних печах; гартуванням розплаву; механічним легуванням; магнетронним та вакуумно-дуговим напиленням; спіканням лазером. Всі ці методи можна умовно розділити на 3 групи: лиття, порошкова металургія, отримання покриттів. Кожен із методів синтезу має як свої переваги, так і недоліки, які будуть вказані нижче. Вибір конкретного методу синтезу, по суті, визначається властивістю компонентів, які входять до його складу, а також необхідною формою кінцевої продукції (об'ємні сплави, порошки, стрічки, плівки).

1.1.1 Метод литва

Дугова плавка є найбільш розповсюдженим методом отримання ВЕСів. В більшості опублікованих робіт дослідження проводилися на сплавах отриманих саме аргонно-дуговою плавкою. Даний спосіб отримання є відносно дешевим, технологічним та швидким. Температура дуги може змінюватися в широких межах, шляхом регулювання сили струму і досягати до 5273 К. Такої температури достатньо щоб розчинити та змішати тугоплавкі елементи в рідкому стані тим самим здійснити рівномірний розподіл елементів по всьому об'єму зливка. Але під час плавки даним способом відбувається випаровування елементів, що мають високий тиск парів в рідкому стані (наприклад Zn, Mg) і відбувається відхилення хімічного складу, який задавався при шихтуванні. Тому для плавки сплавів, в склад яких входять такі елементи, використовуються індукційні печі та печі опору.

Більшості сплавів, отриманих даним методом, притаманна дендритна ліквіація [5-7]. Причому дендритний характер кристалізації інколи спостерігається навіть в однофазних сплавах (рис.1.1) [5, 8].

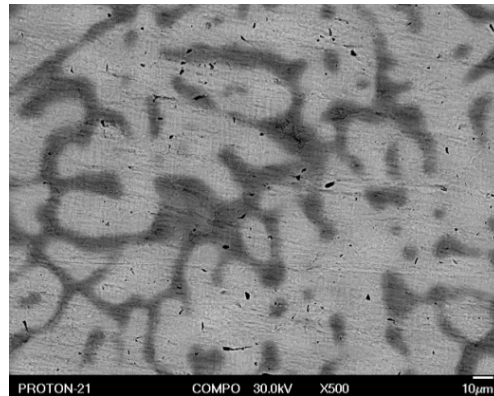


Рис. 1.1 – Мікроструктура в режимі COMPO литого високоентропійного однофазного сплаву складу TiZrVNbTa , отриманого методом агоно-дугової плавки [5]

Кристалізація розплаву в дуговій печі може відбуватися як на поді, так і у водоохолодному кокіль діаметром до 2 мм. При заливці розплаву в кокіль збільшується його швидкість кристалізації. Змінюючи діаметр отвору можна змінювати і швидкість кристалізації. В роботі [9] досліджено вплив швидкості кристалізації сплаву AlCoCrFeNi на мікроструктуру, фазовий склад та механічні властивості. Швидкість кристалізації змінювалася шляхом заливки розплаву в кокіль діаметрів 2 мм, 5 мм, 8 мм і 10 мм, причому довжина утвореного стрижня в усіх випадках була однаковою і дорівнювала 70 мм. Згідно даних рентгеноструктурного аналізу зміна швидкості кристалізації не впливає на фазовий склад сплаву. Мікроструктура стрижнів діаметром 2 та 5 мм складається з рівновісних зерен, але фіксувався контраст між зернами А та В (рис. 1.2 а-б). Два інші зразки вже мають дендритний характер кристалізації (рис.1.2 в-г). Локальний аналіз показав, що зерна А та В мають близький хімічний склад. На відміну від них в зразках, які отримано від стрижнів діаметром 8 та 10 мм присутня хімічна ліквіація хрому та ніколу в міждендритну область, що і призводить до погіршення їх механічних властивостей.

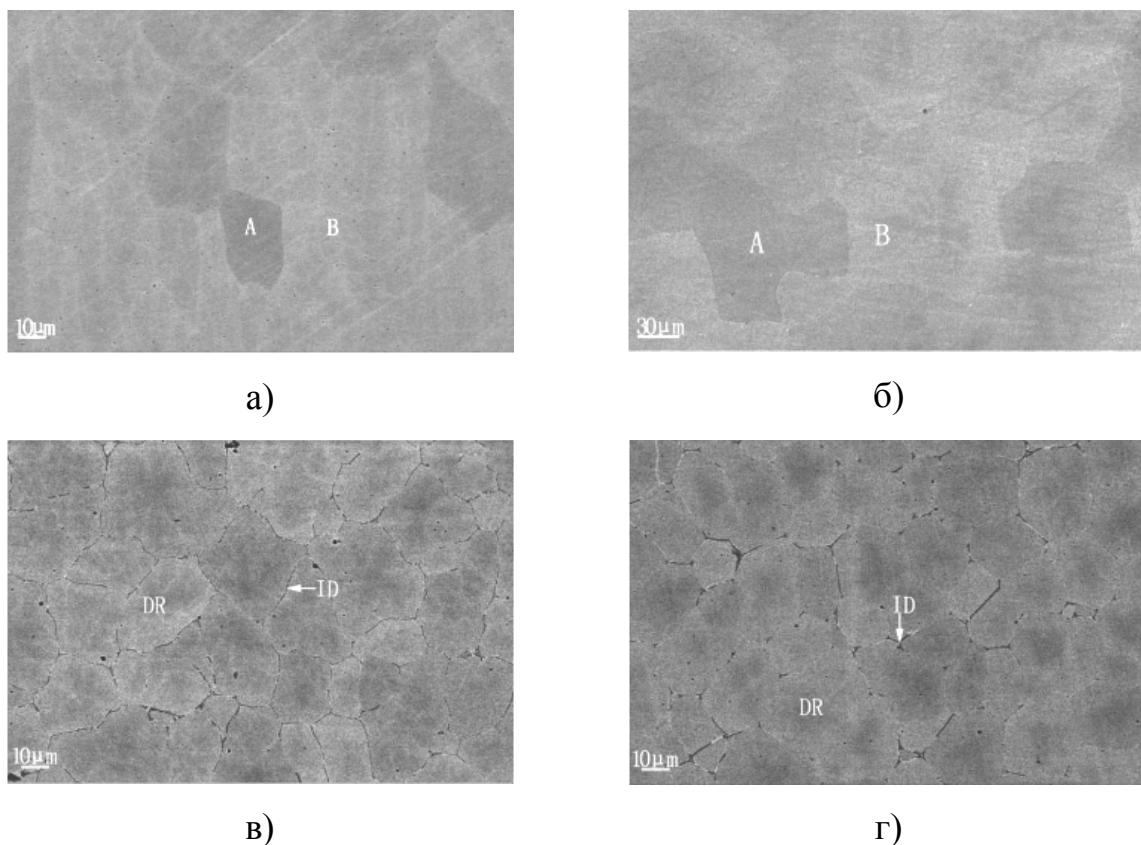


Рис.1.2 – Мікроструктура у відбитих електронах сплаву AlCoCrFeNi, який кристалізувався в стрижнях наступних діаметрів: а) 2 мм; б) 5 мм в) 8 мм г) 10 мм [9]

В роботах [10-11] приведено результати впливу відпалу на ВЕС AlCoCrCuFeNi, виготовлений методами сплеттінгу та спінінгування розплаву. При сплеттінгу розплаву швидкість охолодження складала 10^6 - 10^8 К/с, при спінінгуванні 10^5 - 10^6 К/с. Встановлено, що використання надшвидкого гартування розплаву забезпечує в отриманих полікристалічних сплавах утворення твердого розчину на основі ОЦК фази впорядкованої по типу В2 з рівномірним розподілом усіх елементів у межах зерен. Методами просвічуючої і РЕМ мікроскопії встановлено, що при відпусканні ($T = 550$ °С, 2 години) в сплавах відбувається розпад з виділенням наночастинок фази, збагаченої міддю до 40 % ат. В результаті більш тривалого відпуску при тій же температурі ($T = 550$ °С, 5 годин) утворюються наночастинок трьох В2 фаз: першої з однорідним розподілом усіх елементів, другої з вмістом міді до 40 % ат. і третьої, збагаченої

хімічними елементами: хром, ферум, кобальт. Після відпуску при температурі 600 °C протягом 2 годин в сплаві було знайдено три фази з граткою B2: фаза насичена міддю до 90 % ат.; фаза збагачена залізом, кобальтом та хромом; фаза збагачена ніколом та алюмінієм. Тип кристалічної ґратки фаз, на відміну від їх хімічного складу, в процесі відпуску не змінюється.

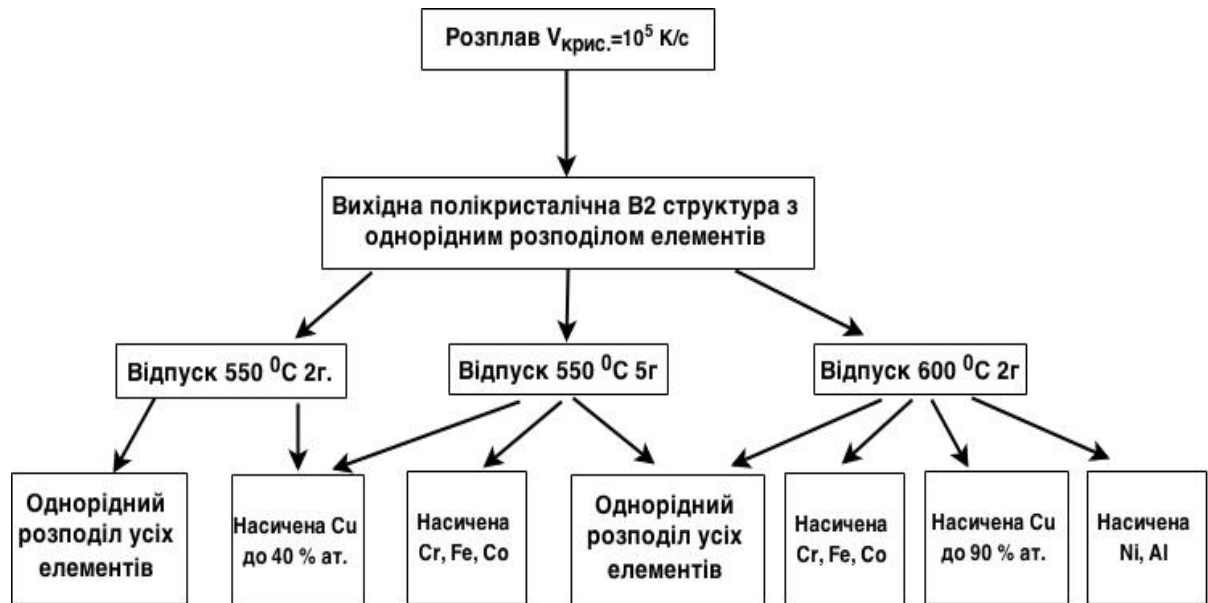


Рис. 1.3 – Схема поділу фаз в швидкозагартованому сплаві системи AlCoCrCuFeNi [11]

Виявлено, що твердість та модуль пружності ВЕСу AlCoCrCuFeNi після відпуску при 550 °C збільшуються в два рази, на відміну від вихідного стану. Крім того виявлено, що сплав володіє низькою повзучістю після відпуску.

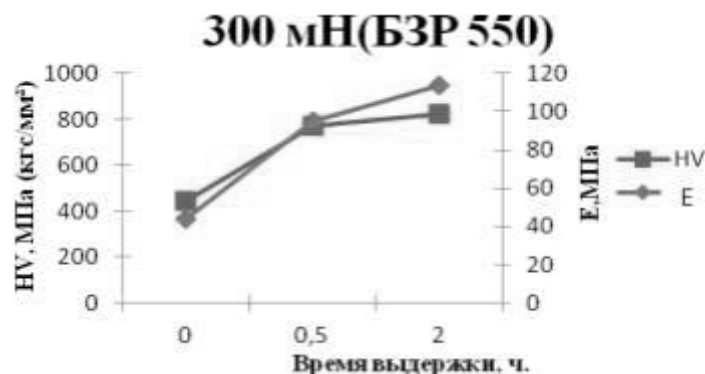


Рис. 1.4 – Залежність твердості і модуля пружності від часу витримки при температурі 550 °C в швидкозагартованому сплаві AlCoCrCuFeNi [11]

Дані властивості обумовлені розпадом сплаву, в результаті якого відбувається розшарування на В2 фази різного хімічного складу.

1.1.2 Метод порошкової металургії

В роботах [12-16] ВЕСи отримують методом механічного легування (МЛ). При синтезі МЛ отримано хімічно однорідні тверді розчини, що і є основною перевагою даного способу над технологіями литва. Крім того МЛ забезпечує формування нанокристалічної структури, що сприяє поліпшенню механічних властивостей сплавів, отриманих цим способом.

Особливості перебігу фазових і структурних перетворень у ВЕСах при МЛ в роботі [12] розглянуто на прикладі сплаву CuNiAlFeCr . Вже на початковій стадії МЛ (0,5 год.) лінії міді, ніколу, заліза і хрому мають настільки сильне розмиття та малу інтенсивність, що на великих кутах дифракції виявити їх дуже складно (рис. 1.5). Крім того, спостерігається накладання (перекривання) сусідніх рефлексів. Істотне розмиття ліній та зменшення їх інтенсивності вказує на значне подрібнення кристалітів, високий рівень внутрішніх мікронапружень, спотворення кристалічної ґратки при взаємному розчиненні атомів різних компонентів. Після 1 години обробки в спектрі рентгенівської дифракції спостерігаються максимуми твердого розчину на основі фази з ОЦК-структурою, які за своїм положенням збігаються з максимумами заліза і хрому та дуже слабкий максимум ніколу, тоді як максимуми міді, так само як і алюмінію, повністю зникають.

Зі збільшенням часу МЛ до 2 годин у дифракційному спектрі спостерігається лише один максимум від твердого розчину на основі фази з ОЦК-структурою, який зазнає значного зменшення інтенсивності та розширення, що свідчить про подальше подрібнення структури до

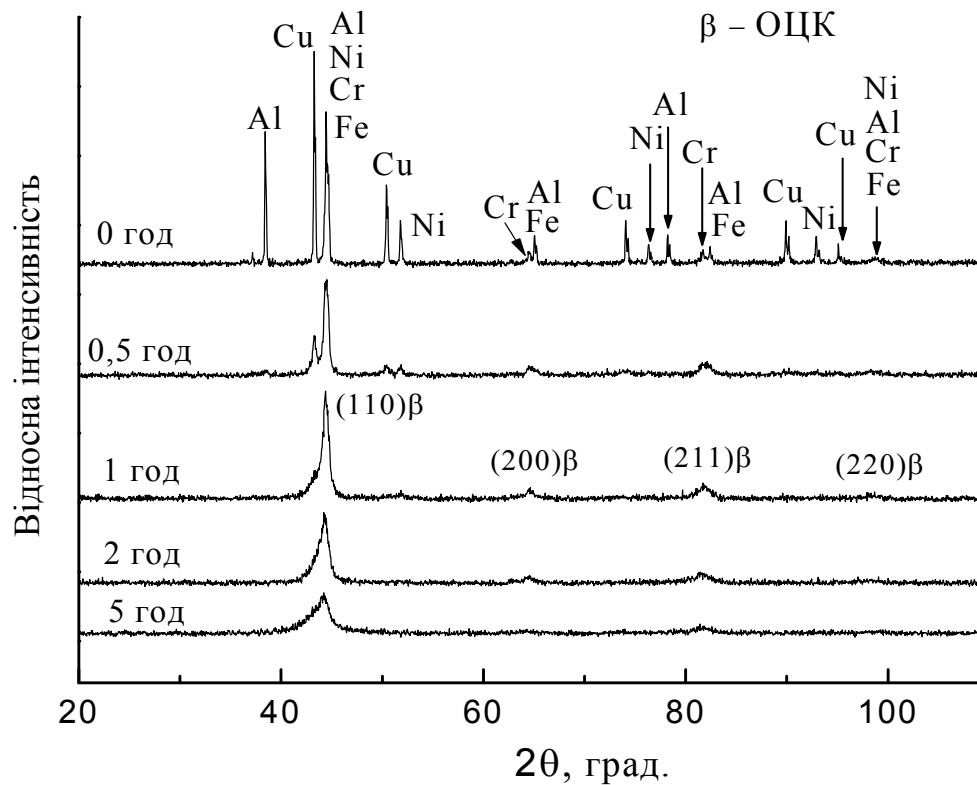


Рис. 1.5 – Спектри рентгенівської дифракції сплаву CuNiAlFeCr на різних етапах механічного легування [12]

нанокристалічної та підвищення рівня внутрішніх мікронапружень. При цьому період ґратки твердого розчину на основі фази з ОЦК-структурою істотно не змінюється і становить $a = 0,28736$ нм. За 5 годин обробки спостерігається формування рентгеноаморфної фази (часткова аморфізація твердого розчину), на що вказує значне розширення та зменшення інтенсивності дифракційного максимуму з центром ваги близько 44° . Це свідчить, що інтенсивна пластична деформація під час МЛ може поступово руйнувати або дестабілізувати дальній порядок розміщення атомів у сплаві.

Після синтезу порошки ВЕСів піддають гарячому пресуванню або іскроплазмовому спіканню. Відмічається, що метод іскроплазмового спікання є більш перспективним, оскільки дозволяє отримати щільні зразки при більш низькій температурі і в коротший час [15]. Отримані порошки також можуть наноситися на поверхню виробу і оброблятися лазером для отримання покриттів [17]. За рахунок малої зони термічного впливу лазера

та інтенсивного тепловідводу у виріб, отриманні покриття мають покращені характеристики.

1.1.3 Отримання покриттів з ВЕСів

Наявність декількох складових, які входять до складу ВЕСу дозволяють отримувати різну суміш нітридів на їх основі з заданими властивостями, необхідними, наприклад, для використання в особливих умовах. Одним із основних методів отримання покриттів ВЕСів є осадження шляхом магнетронного розпилення та нанесення вакуумно-дугових покриттів. Покриття, нанесені методом магнетронного розпилення розглянуті в роботах [18-21]. Товщина таких покриттів, як правило, складає до 25 мкм, структури можуть бути як кристалічними так і аморфними.

Автори робіт [22-27] для отримання нітридних покриттів з високоентропійних сплавів використовували метод вакуумно-дугового випаровування катоду. Згідно робіт [24-25] високоентропійні покриття, нанесені даним методом з сплаву TiVZrNbHf , мають нанозеренну будову. Розмір таких нанозерен досить малий і складає від 2 до 5 нм. Як показав аналіз хімічного складу, з області 0,5 нм, кожне нанозерно істотно відрізняється по складу (рис. 1.5). Так, в десяти точках аналізу, взятих на відстані 10 нм з кроком в 6 нм, розкид хімічного складу елементів даного сплаву коливається в широких межах. Тим не менш, відхилення, розраховане за даними локального хімічного аналізу усередненого атомного радіусу ґратки не перевищує 1,5 %.

В роботах [24-25] також досліджено термостабільність покриттів зі сплаву TiZrVNbHf , нанесених у вакуумі та атмосфері азоту. Відпал при 1000 °C і 1100 °C не змінює їх фазового складу. При 1000 °C знижується період ґратки зразка з нітридним покриттям, що обумовлено зниженням внутрішніх напружень. Подальший відпал при 1100 °C протягом 10 годин практично не призводить до зміни періоду ґраток, що є свідченням їх

стабілізації. Відпал при 1000 °C не вплинув на твердість та модуль пружності, вони мали такі ж значення як і до термообробки.

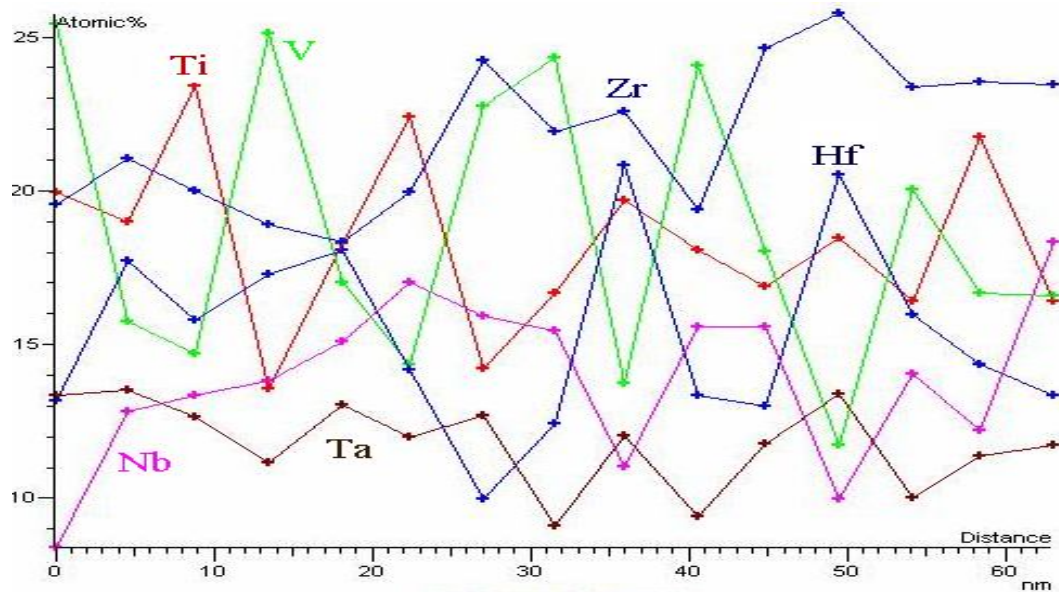


Рис. 1.5 – Розкид хімічного складу високоентропійного покриття, отриманого з сплаву Ti-V-Zr-Nb-Hf-Ta в 10 точках з кроком 6 нм. [25]

1.2 Тверді розчини у ВЕСах

На початку 20 століття англійським металознавцем Юм-Розері були сформульовані наступні правила утворення твердих розчинів заміщення:

1. Кристалічні ґратки розчинника й речовини яка розчиняється, мають бути однаковими.
2. Атомні радіуси розчинника й речовини яка розчиняється, повинні відрізнятися не більше ніж на 15 %.
3. Розчинність максимальна, якщо розчинник і речовина яка розчиняється, мають однакову валентність, причому метали з меншою валентністю прагнуть розчинитися в металах з вищою валентністю.
4. Розчинник і речовина, яка розчиняється повинні мати близьку електронегативність (різниця не повинна перевищувати 0,4), в протилежному випадку елементи замість твердих розчинів схильні до утворення інтерметалічних фаз.

Ці правила були сформульовані на основі аналізу діаграм стану подвійних систем, вони дозволяють аналізувати властивості 3-х компонентних систем, для яких відсутня діаграма стану [28]. Але вище приведені правила формування твердих розчинів заміщення не можуть використовуватися для ВЕСів. Так, ВЕСи, маючи в своєму складі елементи з різною кристалічною структурою, валентністю та електронегативністю, кристалізуються переважно з утворенням твердих розчинів заміщення на основі фаз з ОЦК- чи ГЦК-структурами [29-38]. Це пов'язано з високою конфігураційною ентропією змішування, яка відповідно до рівняння Больцмана розраховується наступним чином:

$$S_{mix} = -R \sum_{i=1}^n c_i \ln c_i \quad 1.2$$

де R – газова постійна ($R=8,314$ Дж/моль $^{-1} \cdot K^{-1}$);

$c_i \leq 1$ – концентрація елементу в % ат.;

n – число компонентів сплаву.

Відмітимо, що S – величина позитивна, так як c_i (1- c_i) менше одиниці і дають від'ємний логарифм. Хоча загальна ентропія змішування сплаву складається з чотирьох складових: конфігураційна, коливальна, електронна та магнітна [39]; конфігураційна складова значно перевищує решту складових ентропії, тому саме їй і приділяється значна увага. Згідно рівняння (1.2) для будь якого еквіатомного бінарного сплаву $S_{mix} = 5,8$ Дж/моль $^{-1} \cdot K^{-1}$, а в еквіатомного п'ятикомпонентного сплаву конфігураційна ентропія буде дорівнювати $S_{mix} = 13,4$ Дж/моль $^{-1} \cdot K^{-1}$.

У ВЕСах саме завдяки високій конфігураційній ентропії змішування (у відповідності до рівняння 1.1) термодинамічно вигідніше утворення твердих розчинів. Це було повідомлено Yeh та його колегами [1], які показали, що сплав CoCrCuFeNi складається з твердого розчину на основі фази з ГЦК-структурою, а сплав AlCoCrCuFeNi з суміші твердих розчинів на основі фаз з ГЦК- та ОЦК-структурами. Фаза ОЦК при охолодженні з рідкого стану зазнає спінодального розпаду з утворенням твердих розчинів на основі двох фаз – впорядкованої по типу B2 та неупорядкованої по типу

А2. Автори даної роботи також наголошують, що при кристалізації ВЕСів можливі перетворення такі, як спінодальний розпад, оскільки ентропійна складова рівняння 1.1 зменшується зі зниженням температури.

В роботі [40] проаналізовано структури ВЕСів і сформульовано основні умови утворення твердих розчинів:

- висока конфігураційна ентропія змішування сплаву ($\Delta S_{\text{mix}} > 11$ Дж/моль·К);

- ентальпія змішування елементів сплаву повинна знаходитися в межах $-22 \leq \Delta H_{\text{mix}} \leq 7$ кДж/моль; при високій від'ємній ентальпії висока ймовірність утворення інтерметалічних фаз, при позитивній розшарування розплаву;

- різниця атомних розмірів $\delta < 9$.

У вищезгаданій роботі конфігураційна ентропія розраховувалася за формулою 1.2, ентальпія змішування та різниця атомних розмірів – згідно формул:

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

$$\delta = 100 \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i (1 - r_i / \bar{r})^2} \quad 1.4$$

де $\Omega = 4\Delta_{\text{mix}}^{AB}$, Δ_{mix}^{AB} - різниця ентальпій змішування бінарних рідких сплавів;

$\bar{r} = \sum_{i=1}^n c_i r_i$; c_i , r_i – концентрація в % ат., та атомний радіус і-того елементу.

Також в цій роботі було пораховано різницю електронегативностей для кожного ВЕСу, але виявляється, що даний показник на процеси утворення та формування твердих розчинів впливу не має (на відміну від електронних фаз Юм-Розері), тому нами розглядатися і не буде. В подальших дослідженнях ці параметри постійно перевірялися та уточнювалися [41-43].

В деяких роботах [6] робилося припущення, що для отримання твердого розчину на основі фази з певним типом структури (ОЦК чи ГЦК) необхідно, щоб в шихтовому складі сумарна кількість металів, які кристалізуються в цей тип кристалічної структури, була значною – 60-100 % ат. Але подальші експерименти показали, що дана гіпотеза не є вірною. Так, в роботі [44] методом механічного легування синтезується ВЕС AlCoCuNiTiZn , фазовий склад якого представляє собою твердий розчин на основі фази з ОЦК-структурою, хоча жоден з складових елементів не має структури ОЦК при кімнатній температурі. Отже, повинен існувати інший критерій, за допомогою якого можна передбачити тип кристалічної структури в певному ВЕСі.

Вивчаючи електронні фази в системі Cu-Zn , в 20-х роках ХХ століття, Юм-Розері, не використовуючи структурного аналізу, указав на те, що тип структури цих фаз пов'язаний з числом валентних електронів і числом атомів (e/a). Так, в цій системі утворюються електронні фази, відомі під назвою β -, γ - і ϵ -латуні, стехіометричне співвідношення атомів яких відповідає формулам CuZn , Cu_5Zn_8 , CuZn_3 відповідно. З цих формул були отримані значення e/a рівні 1,50; 1,62; 1,75 (наприклад, CuZn містить 50 одновалентних атомів купруму і 50 двовалентних атомів цинку, тобто кожен 100 атомів даного сплаву мають 150 валентних електронів і $e/a=1,50$). Використання значень вище вказаних співвідношень e/a дозволило виявити відповідність в структурах інших фаз, особливо в системах на основі купруму, аргентуму та ауруму. Ймовірно, що співвідношення e/a може бути критерієм для прогнозування типу кристалічної структури і у ВЕСах. Але оскільки метали мають змінну валентність, то розрахувати величину e/a запропоновану Юм-Розері, в п'яти і більше компонентному сплаві досить складно. Тому рядом вчених [40, 45] було запропоновано використовувати середню кількість електронів на зовнішній орбіталі (англ. valence electron concentration (VEC)) елементів, які входять до складу ВЕСів, як критерій прогнозування типу кристалічної структури твердого розчину. Варто

відмітити, що під зовнішньою орбіталлю при розрахунку VEC мається на увазі зовнішня (s+d)-орбіталь для d-металів (V, Cr, Mn, Fe та ін); (s+p) для p-металів (Al, Si, Ga, Ge та ін.); s-орбіталь для s-металів (K, Ca, Rb, Sr та ін).

Багатьма дослідниками [46-47] експериментально було підтверджено, що VEC представляє собою фізичний параметр, який визначає ймовірність утворення твердих розчинів на основі фаз з ОЦК- та ГЦК-структурами. При високому значенні VEC (≥ 8.2) стабільним є твердий розчин на основі фази з ГЦК-структурою, в інтервалі $7.2 < \text{VEC} < 8.2$ – суміш твердих розчинів на основі фаз з ОЦК- та ГЦК-структурами, а при більш низьких значеннях VEC ($7.2 <$) – твердий розчин на основі фази з ОЦК-структурою. Як було відмічено вище, кількість вторинних фаз (тобто фазовий склад) у ВЕСах залежить від швидкості кристалізації розплаву, тому приведені концентраційні межі ($\text{VEC} < 7.2$ – ОЦК; $7.2 < \text{VEC} < 8.2$ – ОЦК+ГЦК; $\text{VEC} \geq 8.2$ – ГЦК) у авторів різних робіт можуть відрізнятися.

ВЕСи утворюють переважно однофазні тверді розчини заміщення на основі фаз з ОЦК- та ГЦК-структурами. В літературі приведено досить мала кількість сплавів, в яких присутня фаза зі структурою ГЦУ. Так, в роботі [48] повідомляється про те, що в сплаві TiCrZrNb присутня фаза зі структурою ГЦУ. Але даний сплав не є однофазним, в ньому в меншій кількості присутній твердий розчин на основі фази з ОЦК-структурою (рис. 1.6). Сплав має дендритний характер кристалізації, дендрити асоціюються з фазою зі структурою ГЦУ, а міждендритна область – з фазою з ОЦК-структурою.

В роботі [49] за допомогою просвічуючої електронної мікроскопії зафіксовано, що міждендритна область мікроструктури сплаву $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNiTi}_{0.1}$ має структуру ГЦУ. Робота [50] присвячена термодинамічному моделюванню ВЕСів, її автори використовуючи різні методи, такі як CALPHAD-моделювання, розробляють однофазні сплави. Одним із результатів їхнього моделювання є те, що сплав CoOsReRu матиме ГЦУ структуру. Ці публікації дають нам підставу зробити припущення про

те, що фаза зі структурою ГЦУ характерна для сплавів з дуже низькою електронною концентрацією $VEC < 4,5$ (оскільки у вище приведених роботах всі сплави не були однофазними, а дані локального хімічного аналізу відсутні, то визначена нами межа існування структури ГЦУ є досить умовною).

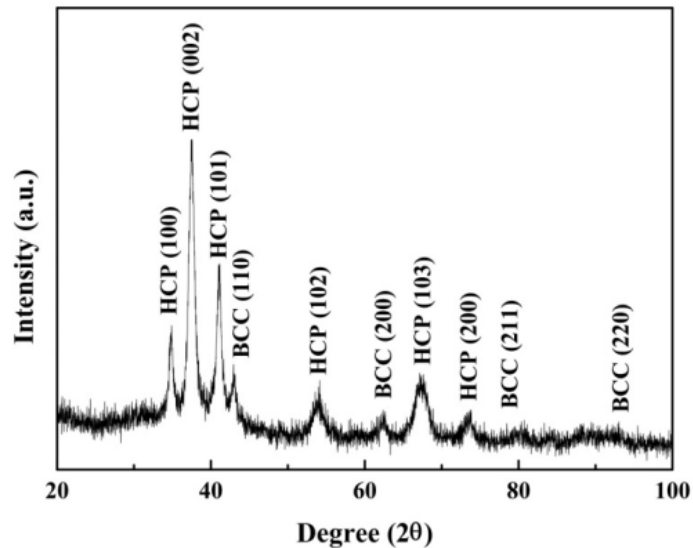


Рис. 1.6 – Дифрактограма литого сплаву TiCrZrNb [48]

Структура типу B2 подібна до неупорядкованого твердого розчину на основі фази з ОЦК-структурою (A2) і відрізняється тим, що положення в центрі елементарної комірки займає один певний тип атомів, а іншу позицію – інший тип атомів. Найбільш поширеними бінарними сполуками, що мають цю структуру є NiAl, CsCl, CuZn. B2 структура фіксувалася у великій кількості ВЕСів, як в якості основної структури, так і у вигляді включень. У деяких випадках відмічалось виділення B2 структури при термічній обробці з фази з ОЦК-структурою. Майже у всіх випадках, коли спостерігалася B2 структура, сплави у своєму складі разом з алюмінієм містили перехідні 3d-елементи, такі як нікол, кобальт, ферум, купрум, хром, манган. Серед цих перехідних 3d-елементів алюміній має високі від’ємні попарні ентальпії змішування з ферумом, кобальтом і ніколом. Нами не було знайдено жодного ВЕСу з B2 структурою, в складі якої, разом з алюмінієм, не містилось цих перехідних 3d-елементів (Fe, Co, Ni). Таким

чином, B2 структуру можна пояснити тим, що атомам алюмінію термодинамічно вигідно уникнути сусідства з собі подібними і оточити себе атомами феруму, кобальту та ніколу, а решта елементів розчиняться в цій структурі за рахунок високої ентропії змішування.

В роботі [51], особливу увагу приділено виявленню межі поділу B2 та A2 структур сплаву CoCrCuFeNiAl. Не дивлячись на те, що межа поділу між цими фазами була когерентною (періоди A2 та B2 структур однакові) авторам за допомогою просвічуючої електронної мікроскопії та локального аналізу вдалося її виявити. Зміна хімічного складу між B2 структурою, перехідною областю (шириною близько 1.5 нм) та A2 структурою приведена на рис. 1.7. З цих даних слідує, що перехідна область збагачена залізом та кобальтом і збіднена рештою елементів. Оскільки на бінарній діаграмі Fe-Co існує фаза зі структурою B2, то автори припускають, що перехідна область теж має цю кристалічну структуру, але іншого складу і стехіометрії ніж B2 структура, збагачена алюмінієм, ніколом та кобальтом.

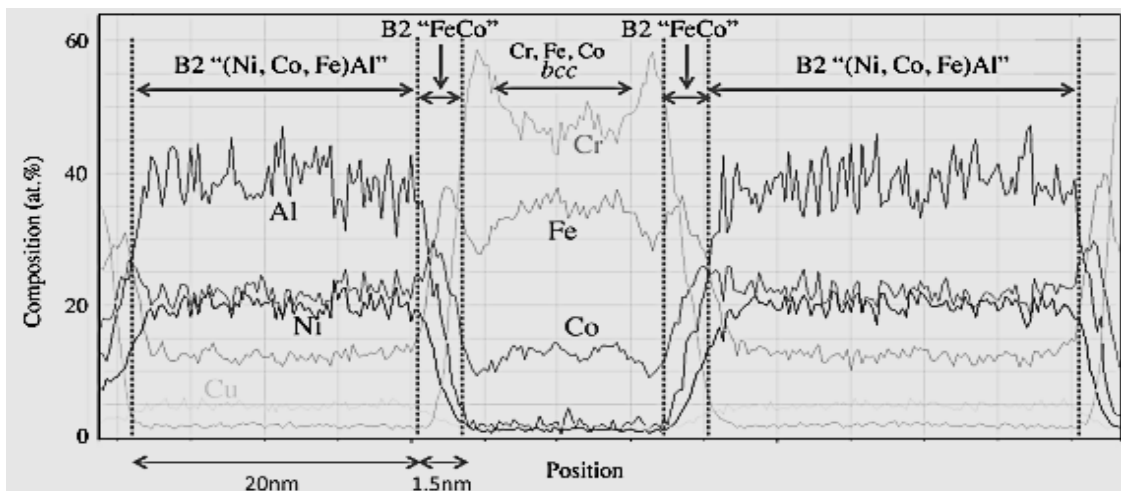


Рис. 1.7 – Локальний хімічний аналіз B2 та A2 структур, а також перехідної області між ними у сплаві CoCrCuFeNiAl [51]

Для підтвердження припущення про B2 структуру перехідної зони, авторами, за допомогою мікрозонду, були отримані нано-дифракційні картини (рис. 1.8) B2 та A2 структур та перехідної зони між ними. Як і передбачали автори на нано-дифракційній картині міжфазної області

присутнє надструктурне відбиття (100) (на рис. 1.8 виділено кільцем). На нано-дифракційній картині від B2 структури надструктурне відбиття має значно більшу інтенсивність, у A2 структури надструктурних відбиттів не фіксується.

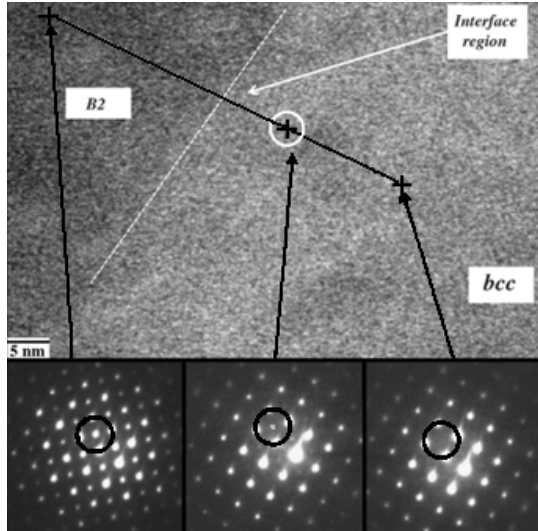


Рис. 1.8 – Нано-дифракційні картини B2 та A2 структур та перехідної області між ними у сплавi CoCrCuFeNiAl [51].

1.3 Інтерметалічні фази у ВЕСах

Дослідження в області ВЕСів показали, що для утворення твердого розчину недостатньо одної високої конфігураційної ентропії змішування, потрібно також враховувати різницю в атомних радіусах та попарні ентальпії змішування складових елементів сплаву. У деяких ВЕСах еквіатомного складу можливе утворення інтерметалічних фаз, а при певних умовах синтезу і аморфної складової. Серед інтерметалічних фаз у ВЕСах найбільш часто зустрічаються фази Лавеса, σ -, μ -, R-фази (додаток А). Часто ці фази виділяються з твердих розчинів під час термічної обробки, але їх існування можливе і в нерівноважному стані.

1.3.1 σ -фаза

Тетрагональна σ -фаза (типу FeCr) присутня в багатьох бінарних системах (Fe-Mo, Fe-Cr, Fe-V, Co-V, Ni-V, Mn-Cr, Cr-Ni і т.д.). Ця фаза

часто фіксується і у ВЕСах, що містять у своєму складі такі елементи як V, Cr, Fe, Co, Mo. В роботі [52] вивчалася система $\text{AlCo}_x\text{CrFeMo}_{0.5}\text{Ni}$, де $x = 0,5; 1,0; 1,5; 2,0$ моль. При $x = 0,5; 1,0; 1,5$ в сплаві присутні твердий розчин з ОЦК-структурою та σ -фаза, при $x = 2,0$ разом з ними також фіксується наявність твердого розчину на основі фази з ГЦК-структурою. Мікроструктура сплавів має дендритну будову (рис. 1.9). Хоча рентгенографічно в сплаві $\text{AlCo}_{0.5}\text{CrFeMo}_{0.5}\text{Ni}$ виявлено дві фазові складові на мікроструктурах, авторам вдалося ідентифікувати три характерні області (рис. 1.9 а): дендрити (А), міждендритна область (В), структура евтектики (С). Згідно даних локального хімічного аналізу дендрити та евтектика збагачені хромом та молібденом, а міждендритна область – алюмінієм та ніколом. Автори роблять припущення, що міждендритна область може бути твердим розчином на основі фази впорядкованої по типу В2, лінії якої на дифрактограмі перекриваються фазою з ОЦК-структурою. Для сплавів з $x = 1,0; 1,5$ характерна дендритна будова. Мікроструктура сплаву з $x = 2,0$ має голчасту будову, σ -фаза в ній виділяється по границям зерен.

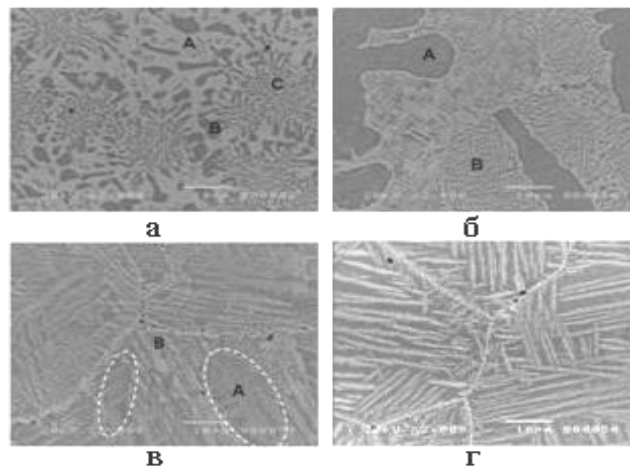


Рис. 1.9 – Мікроструктури литих високоентропійних сплавів системи $\text{AlCo}_x\text{CrFeMo}_{0.5}\text{Ni}$ у відбитих електронах в залежності від вмісту кобальту:
а) $x = 0,5$; б) $x = 1,0$; в) $x = 1,5$; г) $x = 2$ [52]

Додавання до ВЕСів молібдену сприяє утворенню твердого розчину на основі фази з ОЦК-структурою або σ -фази. Рентгеноструктурний аналіз

сплавів системи $\text{Co}_{1.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Mo}_x$ показав, що σ -фаза починає утворюватися при вмісті молібдену 0,5 моль. [53]. Формування σ - та μ -фаз разом з твердим розчином на основі фази з ГЦК-структурою в системі CoCrFeNiMo_x повідомляється в роботі [54]. Також зафіксовано утворення σ -фази під час іскроплазмового спікання при 1173 К ВЕСів AlCoCrCuFe і NiCoCrCuFe отриманих методом МЛ [14] та під час відпалу литого сплаву $\text{Al}_{0.3}\text{CrFe}_{1.5}\text{MnNi}_{0.5}$ [55]. Варто відмітити, що до спікання МЛ сплавів AlCoCrCuFe і NiCoCrCuFe та після литва $\text{Al}_{0.3}\text{CrFe}_{1.5}\text{MnNi}_{0.5}$ σ -фаза в них була відсутня.

В роботі [56] в на основі даних високотемпературної рентгенівської дифрактометрії, диференціального термічного аналізу та електронної мікроскопії побудовано фазову діаграму для сплаву $\text{AlCoCr}_x\text{FeMo}_{0.5}\text{Ni}$ в залежності від вмісту хрому (рис. 1.10). Згідно цієї діаграми σ -фаза разом з B2 структурою може утворюватися у всьому дослідженому концентраційному інтервалі зміни вмісту хрому. При температурі більше 1000 К, коли вміст хрому складає менше 20 % ат. відбувається утворення третьої фазової складової – твердого розчину з ГЦК-структурою. Варто відмітити, що σ -фаза присутня і при повній відсутності хрому в даній системі – це свідчить про те, що хром не є ініціатором її утворення.

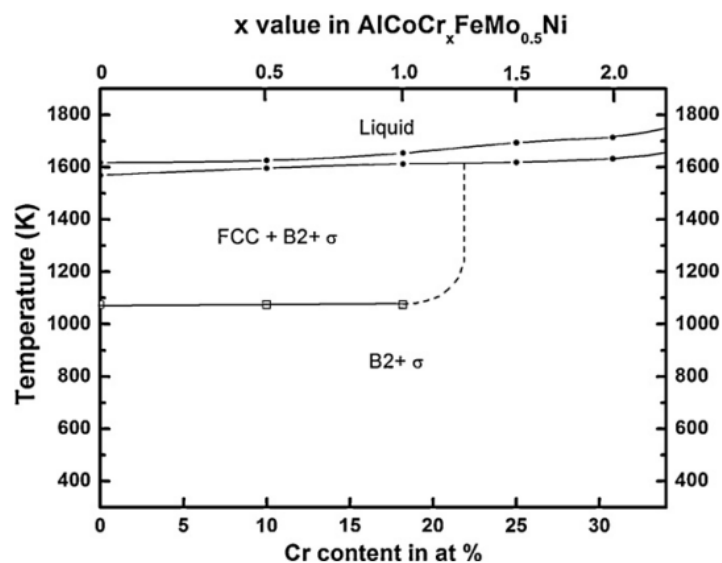


Рис. 1.10 – Схема фазової діаграми системи $\text{AlCoCr}_x\text{FeMo}_{0.5}\text{Ni}$ в залежності від вмісту хрому [56]

Виявленням критеріїв утворення σ -фази у ВЕСах, що містять хром та ванадій присвячена робота [57]. Автори прийшли до висновку, що σ -фаза утворюється у ВЕСах, валентна електронна концентрація яких знаходиться в межах 6,88-7,84. Але цей інтервал може змінюватися, якщо в системі присутня хімічна ліквідація між фазовими складовими.

1.3.2 Фази Лавеса

Фази Лавеса – інтерметалічні сполуки, які мають стехіометрію AB_2 і утворюються при певному співвідношенні атомних радіусів компонентів $r_a/r_b = 1,1-1,3$. Відомі три структурні типи: гексагональна C14 (типу $MgZn_2$), кубічна C15 (типу $MgCu_2$), гексагональна C36 (типу $MgNi_2$).

Завдяки особливостям кристалічної структури фази Лавеса здатні «вміщувати» в свою ґратку атоми водню. Тому ВЕСи зі структурою фази Лавеса мають перспективу використання в якості матеріалів для зберігання водню. В роботі [58] досліджується здатність системи $CoFeMnTi_xV_yZr_z$ де $0,5 \leq x \leq 2,5$; $0,4 \leq y \leq 3,0$ і $0,4 \leq z \leq 3,0$ до наводнення. У всьому досліджуваному концентраційному інтервалі система є однофазною зі структурою фази Лавеса типу C14. В роботі [59] описано синтез сплаву $ZrTiVCrFeNi$ з вихідних порошків металів за допомогою лазера. Після відпалу 1273 К протягом 24 годин його фазовий склад виявився наступним: фаза Лавеса C14 і незначні включення фази зі структурою типу α -Ti. Максимальна місткість водню для даного сплаву склала 1,81 % мас. Фаза Лавеса типу C14 також була зафіксована в значній кількості у ВЕСах наступного складу: $TiZrHfVNbTaCrMoWFeCoNiCu$, $FeCoNiCrMoVNB$, $AlTiVCrMnFeCoNiCuSi$, $AlNbVCrMnFeCoMo$, $CoNiMnCrNb$, $TiZrHfNiCu$, $VNbCrMoWFeCoNiCu$, $VNbTaCrMoWFeCoNiCu$, $Ni_{30}Cr_{15}Fe_{20}Co_{15}Mo_{10}Ta_5Ti_5$ [60-62].

Структура сплаву $CoCrCuFeNi$ представляє собою твердий розчин на основі фази з ГЦК- структурою. При додаванні до нього ніобію утворюється фаза Лавеса типу C15 [63]. Додавання ніобію також призводить до

утворення фази Лавеса типу C15 в сплаві AlCoCrFeNi [64]. В роботі [65] повідомляється, що фаза Лавеса C15 існує в сплаві CrMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr разом з твердим розчином на основі фази з ОЦК-структурою як в литому стані, так і після термообробки. Проведений нами літературний огляд не виявив жодної роботи де б приводився ВЕС зі структурою фази Лавеса типу C36.

Підводячи загальний підсумок можна сказати, що для утворення високоентропійної фази Лавеса необхідно: наявність пари елементів з відмінністю в розмірах атомів більше 12 %; присутність пари елементів з попарною ентальпією змішування менше -15 кДж/моль; середня валентна електронна концентрація в межах 5,5 -7 ел/ат.

1.3.3 μ - та R-фази

Інтерметалічні μ - та R-фази (типу Fe₇Mo₆ і Mo₃Fe₅Cr₂ відповідно) відносяться до щільно упакованих фаз змінного складу. Утворюються досить рідко і переважно у сплавах, в склад яких входять молібден, вольфрам, титан, ванадій. Подібно до σ -фази утворення μ - та R-фаз призводить до зростання твердості та зниження пластичних властивостей. Утворення μ -фази було зафіксовано у ВЕСах наступного складу: FeCoNiMoW, FeCoNiCrMoWMn, FeCoNiCrMoW, FeCoNiCrW [66, 47].

В роботі [67] додаючи титан до сплаву CoCrFeNi автори фіксують утворення R-фази при вмісті титану 0,5 моль. Сплав CoCrFeNiTi_{0.5} також досліджений в роботі [68]. В цій роботі показано, що R-фаза в сплаві CoCrFeNiTi_{0.5} присутня як в литому стані, так і після відпалу 1273 К протягом 6 годин. На думку авторів наявність R-фази в цьому сплаві є причиною його високої твердості (52 HRC), яка не змінюється протягом всього дослідження. Оскільки на даний момент існує мала кількість ВЕСів з структурою μ - та R-фази, то виявити критерії, які впливають на їх утворення, складно.

1.4 Механічні властивості ВЕСів

Механічні властивості включають такі характеристики як: твердість, модуль Юнга, ударну в'язкість, межу плинності і т.д. Для класичних сплавів модуль Юнга залежить від «головного» компоненту сплаву, так для сплавів на основі заліза він буде становити близько 200 ГПа, титану – 110 ГПа, алюмінію – 75 ГПа. На противагу цьому, у ВЕСах модуль пружності може відрізнятися від модуля будь якого з складових елементів сплаву та змінюватися в широкому інтервалі рис. 1.11

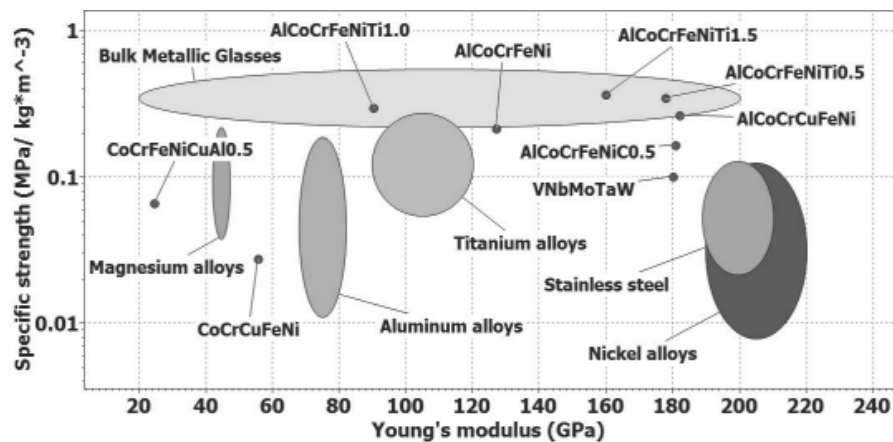


Рис. 1.11 – Питома міцність в залежності від модуля Юнга для ВЕСів в порівнянні з іншими матеріалами [69]

Про кореляцію межі текучості та твердості для різних видів матеріалів можна судити по даним представленим на рисунку 1.12. На даному рисунку видно, що міцність ВЕСів вище, чим в більшості металевих сплавів. Таким чином, можна прийти до висновку, що у багатокомпонентних системах краще поєднання міцності і пластичності, чим у більшості металевих сплавів.

ВЕСи володіють покращеними показниками твердості як при кімнатній, так і при підвищеній температурі. Авторами публікацій [71-72, 66] проведений цикл досліджень по вимірюванні короточасної та довготривалої гарячої твердості ВЕСів. Дослідження показали, що сплави TaAlTiVCrZrNbMoSnRe та FeCoNiVMo зберігають рівень твердості (6-7 ГПа) в інтервалі температур від кімнатної до 1173 К. Автори пояснюють це

тим, що десятикомпонентний сплав містить в своєму складі значну кількість тугоплавких елементів (Ta, V, Cr, Nb, Mo, Re). Крім того, він має дуже високе значення ентропії змішування ($S_{\text{зміш}}=19,1$ Дж/моль \times K), тобто підвищену термічну стійкість фазового і структурного стану, а значить і характеристик міцності. Це, в свою чергу, забезпечується пониженою дифузійною рухливістю елементів в його напруженій кристалічній ґратці. Причиною зберігання високої твердості сплаву FeCoNiVMo може бути велика кількість інтерметалічної σ -фази (85 % мас.).

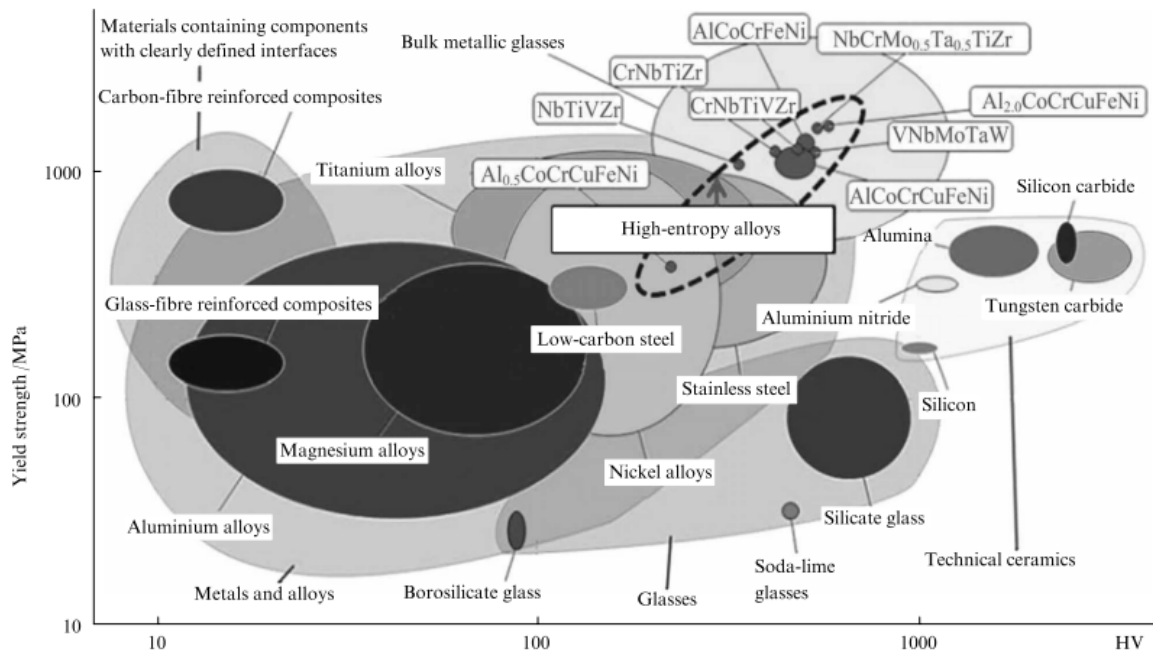


Рис. 1.12 – Кореляція межі пружності і твердості по Вікерсу для композитів, кераміки, металевих і високоентропійних сплавів [70]

Автори [56] встановили рівень гарячої твердості для системи сплавів $\text{AlCoCr}_x\text{FeMo}_{0.5}\text{Ni}$ (де $x = 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0$ моль) та порівняли її з твердістю промислових жароміцних сплавів на нікеловій (In 718, In 718 H) та кобальтовій (T-800) основі. З рисунку 1.13 видно, що сплави з вмістом хрому 1,5 та 2,0 моль мають значно більшу твердість ніж In 718, In 718 H та T-800 у всьому досліджуваному температурному інтервалі.

З наведеної вище інформації випливає, що ВЕСи є технологічними матеріалами і їх синтез можна здійснювати за класичними методами литва, порошкової металургії та нанесення покриттів. Аналіз літературних даних

показав, що можливість кардинального покращення властивостей ВЕСів полягає в управлінні структуро- та фазоутворення під час синтезу та термообробки.

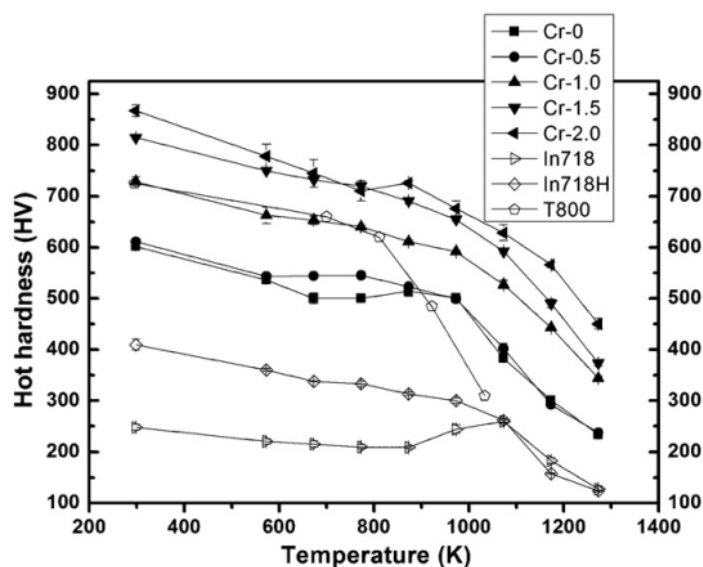


Рис. 1.13 – Гаряча твердість в залежності від температури для системи $\text{AlCoCr}_x\text{FeMo}_{0.5}\text{Ni}$ (де $x = 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0$ моль) та жароміцних сплавів In 718, In 718 H та T-800 [56]

Таким чином, на підставі літературного огляду можна зробити висновок щодо можливості розробки нових ВЕСів не методом «спроб та помилок», а шляхом контрольованого створення сплавів з необхідним фазовим складом та заданим рівнем властивостей. Змінюючи, в малій кількості, концентрацію вихідних компонентів, та вводячи додаткові на базі навіть одної системи Cr-Al-Fe-Co-Ni-Cu-Mn-V можна отримати сплави з різним комплексом властивостей.

Дослідження фазового складу, структури, властивостей даного класу матеріалів та виявлення закономірностей їх утворення при зміні концентрації вихідних хімічних елементів, пластичній деформації та термообробці дозволить створити сплави нового покоління, які володітимуть покращеним комплексом властивостей. Відсутність у літературі системних досліджень цих процесів обумовила необхідність таких досліджень.

РОЗДІЛ 2

МЕТОД ВИГОТОВЛЕННЯ І ДОСЛІДЖЕННЯ ЗРАЗКІВ

2.1. Виготовлення зразків

В якості шихтових матеріалів використовували: Cr – воднево рафінований у виді шматочків; Ni – катодний у виді пластин товщиною 10 мм.; Co – у виді пресованих гранул; V – зонно плавлений (пруток); Cu – вакуум-плавлений у виді гранул; Fe – карбонільне у виді гранул; Mn – переплавлений у виді злитку. Такі елементи як Cr, V, Co, Ni, Cu мали чистоту не нижче 99,95 % мас., решта (Fe, Mn) – не нижче 99,8 % мас.

Всі зразки, розглянуті в даній роботі, були отримані методом аргонно-дугової плавки в печі МІФІ-9-3, схематичне зображення якої наведено на рисунку 2.1. Вона установлена на спеціальний стіл з стояками. Дані стояки утворюють ферму, за допомогою якої лебідкою можна піднімати корпус плавильної камери 3, щоб отримати доступ до поду 5. Стояки, виготовлені з труб, одночасно використовуються для подачі і відводу води в систему охолодження.

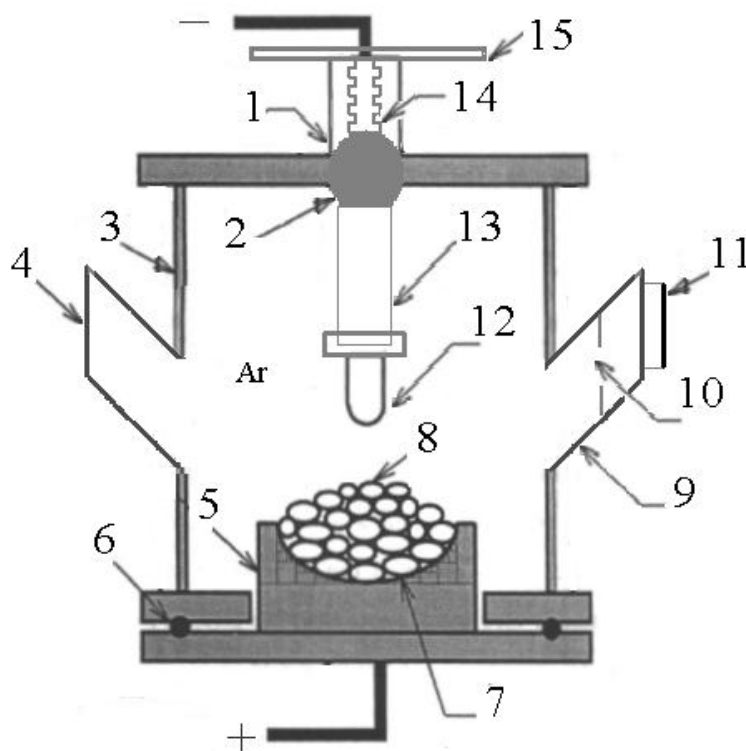


Рис. 2.1 – Схема аргонно-дугової печі МІФІ-9-3

- 1 - обмежувач;
- 2 - шарова опора;
- 3 - металевий водоохолоджуваний корпус;
- 4 - відвід для освітлювальної системи;
- 5 - мідний водоохолоджуваний під;
- 6 - вакуумне ущільнення;
- 7 - частинки чистих легкоплавких металів;
- 8 - шматочки чистих тугоплавких металів;
- 9 - відвід для спостереження за процесом плавлення;
- 10 - щілина діафрагми;
- 11 - відкидна рамка з темним світлофільтром;
- 12 - вольфрамовий водоохолоджуваний електрод;
- 13 - струмопровід;
- 14 - сильфон;
- 15 - рукоятка для управління електродом.

Для спостереження за процесом плавлення використовують відвід 9, на торці якого встановлене оглядове скло. Для захисту очей оператора на оглядове скло надівається відкидна рамка 11 з темним світлофільтром. Для запобігання світлофільтру від перегріву перед оглядовим склом у відводі встановлена щілинна діафрагма 10. В лівому відводі 4 встановлена система для внутрішнього освітлення.

До верхньої стінки камери кріпиться струмопровід 13, на якому встановлено невитратний вольфрамовий електрод 12. Рукоятками 15 електрод можна підвести до будь якої точки поверхні поду 5 без порушення герметичності. Для цього передбачені сильфон 14 з відповідними гумовими ущільненнями і кульова опора 2. Для запобігання зминання сильфону під час відкачування ставиться обмежувач 1. Струмопровід врівноважений противагою, що забезпечує його установку на будь-якій відстані від зразка.

Шихта для переплавки 7-8 розміщується в спеціальних плавильних поглибленнях поду 5. Перед плавленням шихти, для поглинання домішок

кисню, які є в аргоні, розплавляється титановий чи цирконієвий гетер. Після переплавки та охолодження гетеру плавиться шихта, вона представляє собою шматочки чистих компонентів. Для переплавки зворотного боку, не охолоджений зразок підхоплюється та перевертається електродом та знову проплавляється. По завершенню процесу плавки відбувався контроль хімічного складу за втратою маси при плавці, яка в більшості випадків була невеликою і не перевищувала 0,3 % мас.

З попереднього досвіду виплавки сплавів, що містять в своєму складі манган, коригували концентрацію даного елемента з урахуванням його випаровування при розплавленні. Решта елементів, у всіх досліджених в даній роботі системах, при розплавленні інтенсивно не випаровуються і тому вводилися згідно номінального складу.

Злиток сплаву $\text{CrMnFeCoNi}_2\text{Cu}$, який використовувався для прокатки, мав розміри 25x80x25 мм та виготовлявся методом послідовного наплавлення в мідний водоохолоджуваний під відповідного розміру. Під час послідовного наплавлення використовувалися заготовки сплаву даного складу, що були виплавлені раніше. Ці заготівки представляють собою фрагменти злитку масою 40-60 гр. В ході плавки за допомогою дозатору ці фрагменти скидалися в розплавлену зону і товщина злитку поступово збільшувалась від 10 до 25 мм. Для того, щоб виключити утворення усадкової пористості на останній стадії плавки поверхня злитку оплавлялася дугою малої потужності [73].

2.2. Рентгеноструктурний аналіз

Рентгеноструктурний аналіз дозволяє визначати фазовий склад матеріалів, склад твердих розчинів, розміри і форму кристалів, внутрішні напруження та інші параметри [75].

Рентгеноструктурний аналіз зразків проводили на установках ДРОН УМ-1 та Ultima IV в мідному монохроматизованому випромінюванні.

Монохроматизація випромінювання забезпечувалася монокристалом графіту, встановленому на дифрагованому пучку. Дані дифрактометри призначені для проведення різноманітних рентгенографічних досліджень полікристалічних зразків та монокристалів [76].

Фокусування здійснювалося за методом Брега-Брентано, в якому плоский зразок розміщується так, щоб його поверхня знаходилася на осі обертання гоніометру. Фокусування за Брегом-Брентано базується на рівності вписаних кутів, які опираються в одну і ту ж дугу: фокус рентгенівської трубки, поверхня зразка і приймаюча щілина повинні знаходитися на одному колі – колі фокусування. Для збереження умов фокусування, в дифрактометрі ДРОН УМ-1, кутова швидкість руху лічильника повинна бути вдвічі більшою від швидкості руху зразку. Тобто зразок і лічильник синхронно рухаються із співвідношенням кутових швидкостей 1:2. Ultima IV це сучасний θ - θ дифрактометр, в якому фокусування за Брегом-Брентано здійснюється шляхом одночасного зв'язаного обертання трубки та лічильника навколо нерухомого зразку [77].

Фазовий рентгеноструктурний аналіз базується на тому, що кожна фаза має свою специфічну кристалічну ґратку з певними періодами, якій на дифрактограмі відповідає певний набір ліній. Провівши ідентифікацію ліній можна отримати точні дані по якісному та кількісному фазовому складу досліджуваного матеріалу. Інтенсивність ліній різноманітних фаз залежить від багатьох факторів, в тому ж числі і від кількості фази [78].

Відбиття рентгенівських променів від сімейства паралельних кристалографічних площин відбувається тільки при певному значенні кута падіння, який зв'язаний з довжиною хвилі і міжплощинною відстанню законом Вульфа-Брега [79]:

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

де λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання, нм;

d – відстань між площинами ґратки, нм;

n – порядок відбиття;

θ – кут Брега.

Рівняння 2.1 пов'язує довжину хвилі λ та кут 2θ відносно падаючого променя, під яким буде спостерігатись дифракційний максимум від сімейства площин з міжплощинною відстанню d .

Дифрактограми від поверхні зразків знімали при напрузі на рентгенівській трубці 30 кВ та силі струму 30 мА, використовуючи метод покрокового сканування, при кроці сканування $0,05^\circ$ і часі експозиції в точці від 2 до 3 с.

Обробку дифрактограм виконували за допомогою програми для повнопрофільного аналізу рентгенівських спектрів від суміші полікристалічних складових PowderCell 2.4. Суть обробки полягала в розрахунку дифракційного спектру по заданій моделі структури і заданій формі профілів дифракційних ліній. Потім параметри моделі уточнювалися шляхом порівняння інтенсивностей безпосередньо в кожній точці 2θ -простору дифрактограми, яке здійснюється варіюванням структурних параметрів моделі методом найменших квадратів.

Дифраговані інтенсивності кожного рефлексу hkl отримують шляхом інтегрування дифракційного профілю рефлексу. Інтегрування буде простим в випадку, коли рефлекси не накладаються один на одного. В іншому випадку інтегрування інтенсивності може бути отримано шляхом ретельного уточнення профілю рефлексу.

В даній роботі апроксимація профілів піків здійснювалася згідно функції псевдо-Войта:

$$f(\Delta\theta) = \begin{cases} h \times e^{-b \times \Delta\theta^2} & : \Delta\theta^2 < \frac{\ln 2}{b} \\ \frac{0.5 \times h}{1 - \ln 2 + b \Delta\theta^2} & : \Delta\theta^2 \geq \frac{\ln 2}{b} \end{cases} \quad 2.2$$

де $\Delta\theta$ – відхилення від середнього значення розподілу;

h – коефіцієнт, що описує інтегральну інтенсивність;

b – коефіцієнт пов'язаний з шириною піка на половині висоти

($b = 2.772/\text{FWHM}$);

FWHM – ширина піку на половині висоти (англ. Full-width at half-maximum).

Уточнення проводилося шляхом поступового додавання уточнюваних параметрів, в якості початкових моделей бралися результати з бази даних кристалічних структур, що розміщена у вільному доступі на сайті <http://www.crystallography.net/>.

На першому етапі уточнювалися наступні профільні параметри: степінь поліному фону (degree of polynom), шкальний фактор (scale factor), нуль лічильника (zeroshift), FWHM. Величина FWHM описувалася за допомогою функції Кагліоті:

$$FWHM = f(U, V, W) = (U \cdot \tan^2 \theta + V \cdot \tan \theta + W)^{0.5}, \quad 2.3$$

де θ – кут Брега;

U, V, W – коефіцієнти, що залежать від матеріалу зразка та налаштувань приладу.

За необхідності враховувалася оптимальна орієнтація кристалітів у зразку (текстура). Врахування текстури відбувалося по текстурній моделі Марша-Далласа [80]. Поправка інтенсивності будь-якого максимуму hkl в цій моделі відбувається введенням ефективного множника повторюваності M_{hkl} :

$$M_{hkl} = \sum_{i=1}^m \left(\tau^2 \cdot \cos^2 \varphi_i + \tau^{-1} \cdot \sin^2 \varphi_i \right)^{-3/2}, \quad (2.4)$$

де τ – коефіцієнт текстури;

m – кристалографічний множник повторюваності даного сімейства еквівалентних площин $\{hkl\}$;

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

Відповідно виразу (2.4), при відсутності текстури $\tau = 1$, при $0 < \tau < 1$ значення $M_{hkl} > 1$ та інтенсивність максимуму hkl стає більшою в порівнянні з нетекстурованим зразком, а при $\tau > 1$ значення $M_{hkl} < 1$ та інтенсивність максимуму $M_{hkl} < 1$ стає меншою в порівнянні з нетекстурованим зразком.

На останньому етапі уточнювалися періоди елементарної комірки. Такі структурні параметри, як заселеність позицій атомами, координати атомів та теплові фактори уточненню не підлягали.

Вище перераховані уточнення відбувалися до зіставлення експериментального і теоретичного спектрів, і як наслідок цього профільний (R_p), ваговий профільний (R_{wp}) та очікуваний (R_{exp}) фактори розходження приймали допустимі значення.

Варто відмітити, що при кількісному фазовому аналізі програмний комплекс Powder Cell 2.4 не робить поправку на ефект мікропоглинання. Суть даного ефекту полягає в тому, що такі фактори як текстура, висока величина геометричних розмірів частинок фаз в порівнянні з розмірами рентгенівського пучка та значна різниця лінійних коефіцієнтів поглинання x-гау фазових складових зразка збільшують похибку визначення фазової частки в суміші [81].

Теоретичний розрахунок періоду проводили вважаючи атоми, що утворюють твердий розчин, подібні кулям які нестискаються. Період ґратки твердого розчину в такому випадку визначається правилом Вегарда

$$a_{\text{розр.}} = \sum c_i \times a_i, \quad (2.5)$$

де c_i – концентрація в % ат. і-го елемента сплаву;

a_i – період елементарної комірки і-го елемента сплаву.

Нами було враховано те, що метали, які володіють поліморфізмом, мають різні значення атомного радіусу в залежності від типу кристалічної ґратки. Тому було розраховано теоретичні періоди елементів для різних типів кристалічних структур (табл. 2.1).

Періоди ОЦК ґраток алюмінію, ніколу та купруму розраховані виходячи з міркувань перетворення їх ГЦК ґраток в ОЦК. В якості поправкового коефіцієнту використали відношення періодів ОЦК та ГЦК ґраток феруму при переході останнього з ОЦК в ГЦК кристалічну модифікацію при 1183 К: $a_{\text{Fe}}^{\text{ОЦК}} / a_{\text{Fe}}^{\text{ГЦК}} = 0,28664 / 0,3637 = 0,78812$.

Таблиця 2.1 – Теоретичні періоди елементів для різних типів кристалічних структур

Метал	Період ОЦК ґратки, нм	Період ГЦК ґратки, нм
Al	0,31851	0,40414
Cr	0,28850	0,34593
Fe	0,28664	0,34370
V	0.30240	0.36260
Ni	0.27772	0.35238
Cu	0.28488	0.36147
Mn	0.25339	0.34849
Co	0.27585	0.35001

Аналогічно розраховувалися ГЦК періоди хрому та ванадію, але використовувався зворотній перехід з ГЦК в ОЦК кристалічну модифікацію феруму $a_{\text{Fe}}^{\text{ГЦК}} / a_{\text{Fe}}^{\text{ОЦК}} = 0,34370 / 0,28664 = 1,19906$.

Періоди ГЦК та ОЦК ґраток мангану визначено екстраполяцією значень періоду ГЦК та ОЦК ґраток мангану, що існують при температурах 1352 К та 1416 К до кімнатної (294 К) з урахуванням їх лінійних коефіцієнтів термічного розширення ($Mn_{(\text{ГЦК})} = 35,0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $Mn_{(\text{ОЦК})} = 48,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$).

Період ГЦК ґратки кобальту визначено екстраполяцією значення періоду ГЦК ґратки кобальту, що існує при температурі 653 К до кімнатної з урахуванням його лінійного коефіцієнту термічного розширення ($Co_{(\text{ГЦК})} = 13,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Період $Co_{(\text{ОЦК})}$ знаходимо використовуючи поправковий коефіцієнт, який отримали при переході з ОЦК в ГЦК кристалічну модифікацію феруму [82-84].

2.3. Рентгенофлуоресцентний аналіз

Загальний хімічний аналіз отриманих злитків проводився на енергодисперсійному рентгенофлуоресцентному аналізаторі «EXPERT 3L»,

що призначений для вимірювання масової частки елементів з атомними номерами від 11 (натрію) до 92 (урану) в однорідних монолітних зразках металевих сплавів (злитки, деталі, фольги, дріт).

В даному приладі реалізовано метод енергодисперсійного рентгенофлуоресцентного аналізу речовин. Перевагою цього методу перед іншими є повне збереження об'єкту аналізу від пошкоджень: неруйнівний контроль для об'єктів аналізу.

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

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

В даному приладі в якості зовнішніх джерел застосовано малопотужний пристрій на рентгенівській трубці, а для зменшення години отримання повного спектра характеристичного рентгенівського випромінювання – всехвильовий рентгенівський спектрометр на кремнієвому напівпровідниковому PIN-детекторі з термоохолоджувачем.

Досягнення довготермінової стабільності метрологічних характеристик установки забезпечують дві апаратурні мікропроцесорні системи стабілізації та реалізований у програмному забезпеченні верхнього рівня метод апостеріорної корекції дрейфів параметрів спектрометричного тракту. Даний прилад за одне вимірювання проводить одночасне виявлення усіх присутніх у зразку хімічних елементів із діапазону виявлення (від натрію до урану). [74]

2.4. Автоматичне індентування

Визначення мікротвердості і приведеного модуля Юнга проводили на приладі «Мікрон-гамма» пірамідою Берковича (кут 65^0) з навантаженням до 2,0 Н. Величину навантаження вибирали в залежності від твердості та товщини зразка. Навантаження і розвантаження виконувалося автоматично протягом 30 с. Одночасно проводився запис діаграми навантаження, витримки та розвантаження в координатах F-h (рис. 2.2 а). Показники діаграми P_{\max} , h_{\max} , h_c фіксувалися автоматично по даним двох тисяч точок на діаграмі індентування. Точність визначення навантаження P складала 10^{-3} Н, глибини проникнення індентору – 2,5 нм. Дані вимірювання проводилися відповідно до міжнародного стандарту ISO 14577-1:2002.

Значення мікротвердості визначалося автоматично за формулою:

$$H_{IT} = 0,408 \times P_{\max} / h_c^2, \quad (2.6)$$

де P_{\max} – повне навантаження, Г;

h_c – глибина проникнення, протягом якої здійснювався контакт між індентором і матеріалом після повного навантаження (до P_{\max}), 10^{-6} м

Використовуючи діаграму індентування (рис. 2.2), в даному випадку гілку розвантаження, також автоматично визначався приведений модуль пружності за формулою:

$$E_r = [(dP / dh_{\max}) \sqrt{\pi}] / 2 \sqrt{F}, \text{ ГПа} \quad (2.7)$$

де (dP / dh_{\max}) – величина, що характеризує нахил гілки розвантаження на початковій ділянці, визначається диференціюванням функції яка пов'язує навантаження з глибиною проникнення;

h_{\max} – глибина проникнення індентору при максимальному навантаженні;

F – площа проекції відбитку.

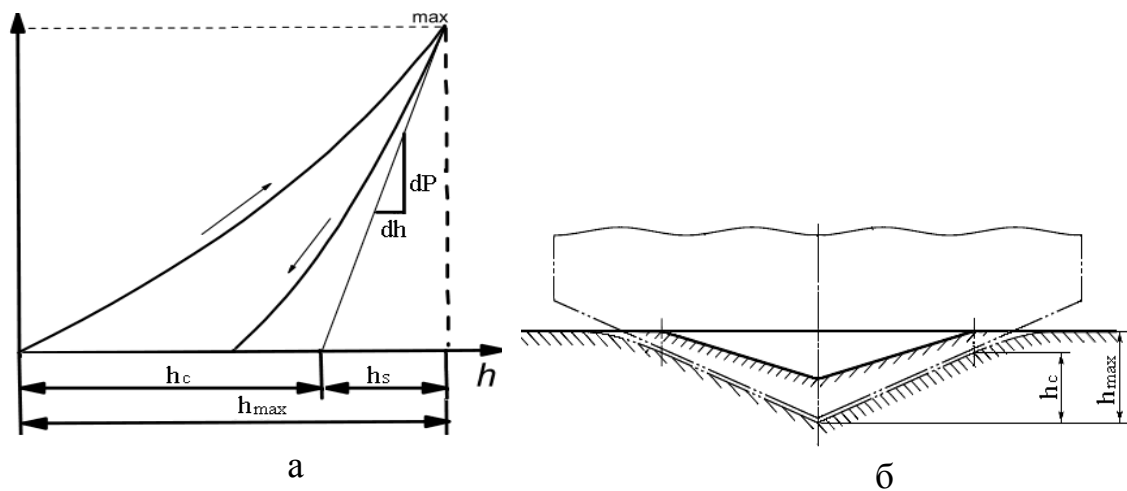


Рис. 2.2 – Схеми: а) діаграми автоматичного інdentування; б) взаємодії інdentору з матеріалом [85]

Модуль Юнга (E) пов'язаний з приведеним модулем Юнга (E_r) наступним співвідношенням [86]:

$$E = \frac{1 - \nu^2}{\frac{1}{E_r} - \frac{1 - \nu_0^2}{E_0}} \quad (2.8)$$

де ν і ν_0 – коефіцієнт Пуассона досліджуваного матеріалу та інdentору;

E_r і E_0 – приведений модуль пружності матеріалу та інdentору.

Оскільки вимірювання проводилося з використанням алмазного інdentору Берковича, то $\nu_0 = 0,07$, $E_0 = 1040$ ГПа. Тобто в нашому випадку формула 2.7 приймає наступний вигляд:

$$E = \frac{1 - \nu^2}{\frac{1}{E_r} - 0,000957}$$

Звідси знайдемо взаємозв'язок між E_r та E

$$E_r = \frac{1}{\frac{1 - \nu^2}{E} + 0,000957} \quad 2.9$$

Оскільки коефіцієнт Пуассона нами не вимірювався, то в даній роботі наводяться значення тільки приведених модулів пружності. Варто відмітити, що коефіцієнт Пуассона (ν) для ВЕСів знаходиться, як правило, в

діапазоні 0,2-0,3, тому величини E_T та E повинні відрізнятися одна від одної менше ніж на 10 %.

Теоретичний розрахунок модулів пружності проводився згідно закону адитивності:

$$E_{теор} = \sum_{i=1}^n c_i \cdot E_i, \quad (2.10)$$

де E_i – приведений модуль Юнга i -го елементу;

$c_i \leq 1$ – концентрація i -го елемента в % ат.;

n – число елементів у сплаві.

Значення приведенного модуля Юнга чистих елементів металів приведено в таблиці 2.2, він розрахований за формулою 2.8, з використанням літературних даних модуля Юнга та коефіцієнту Пуассона.

Таблиця 2.2 – Модулі пружності та коефіцієнти Пуассона чистих металів [82]

Елемент	Al	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	Mn	V
Модуль Юнга, ГПа	70	250	210	200	200	125	194	135
Коефіцієнт Пуассона	0,34	0,30	0,29	0,30	0,31	0,32	0,24	0,35
Приведений модуль Юнга, ГПа	73	217	188	181	183	122	172	134

Характеристика пружної деформації при індентуванні зі ступенем деформації 9,8% (залежить від кута заточки індентору) визначалася за формулою:

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

де α – кут заточки індентору;

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

Величина межі плинності, вище якої при індентуванні починається пластичний плин матеріалу визначалася за формулою:

$$\sigma_{es} = E_r \times \epsilon_{es}. \quad 2.12$$

2.5. Растрова електронна і оптична мікроскопія та мікрорентгеноспектральний аналіз

Метод РЕМ використовує енергетичний і просторовий розподіл електронів, емітованих з приповерхневого шару матеріалу зразка під дією сфокусованого електронного пучка.

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

В області взаємодії пучка електронів з речовиною відбувається пружна і не пружна взаємодія, яка спричиняє генерацію різних випромінювань (або сигналів для детекторів): пружні, вторинні, поглинуті й ті, що пройшли зразок, електрони; характеристичне і гальмівне (безперервне) рентгенівське випромінювання та катодолюмінісцентне випромінювання. Фіксуючи величину (інтенсивність) цих сигналів, можна визначити певні характеристики об'єкта дослідження: локальну топографію, хімічний склад, енергетичні властивості напівпровідникового зразка і т.д. Для дослідження зразка по всій поверхні здійснюється сканування пучка вздовж осей X і Y за допомогою електромагнітних котушок.

При виготовленні шліфів, зразки заливалися епоксидною смолою в сталеві кільця. Шліфування та полірування зразків проводили на наждачному папері різної зернистості та полірувальних сукняних кругах з використанням розчину оксиду хрому.

Для дослідження зразків було використано:

- Електронний мікроскоп РЕМ-106І, що здатен фотографувати зображення в режимах СОМРО (фазовий контраст), ТОРО (контраст рельєфу) і вторинних електронах з роздільною здатністю до 10 нм при збільшенні від $\times 15$ до $\times 100\,000$. Також даний мікроскоп оснащений рентгенівським енергодисперсійним аналізатором, який здатен визначити хімічний склад в діапазоні атомних номерів від 11 (Na) до 92 (U) з локальністю до 1 мкм.

- Електронний мікроскоп Superprobe-733, який здатен побудувати профілі розподілу елементів вздовж вибраної лінії на зразку, та працювати в наступних режимах: вторинних електронів (режим SEI), відбитих електронів (режими СОМРО, ТОРО), характеристичному рентгенівському випромінюванні (режим X-Ray) [74, 87-88].

Вивчення та фотографування мікроструктур також здійснювали на металографічному мікроскопі Neophot 21. Шліфи для металографічних досліджень готували за традиційною методикою: обробляли поверхню розрізаних електроерозійним методом зразків на абразивному папері різної зернистості та полірували суспензією оксиду хрому.

2.6 Визначення зносостійкості

Для визначення зносостійкості був використаний метод «тертя по нежорстко закріплених абразивних частинках» [89]. Схема установки для випробовування представлена на риунку. 2.3. Зафіксований зразок 1 притискається з навантаженням 4 до гумового ролика 2, який обертається навколо своєї осі. З дозуючого пристрою 5 по лотку 6 в зону тертя подається електрокорунд. Тертя частинками абразиву відбувається тільки в зоні контакту ролика зі зразком. Діаметр ролика – 50 мм, ширина ролика – $15 \pm 0,1$ мм, твердість матеріалу ролика – 78-75 од. за ГОСТ 263–75, відносно

залишкове подовження матеріалу ролика при розриві – 15-20 % за ГОСТ 270–75, кут нахилу прямого лотка – $(45 \pm 2^\circ)$.

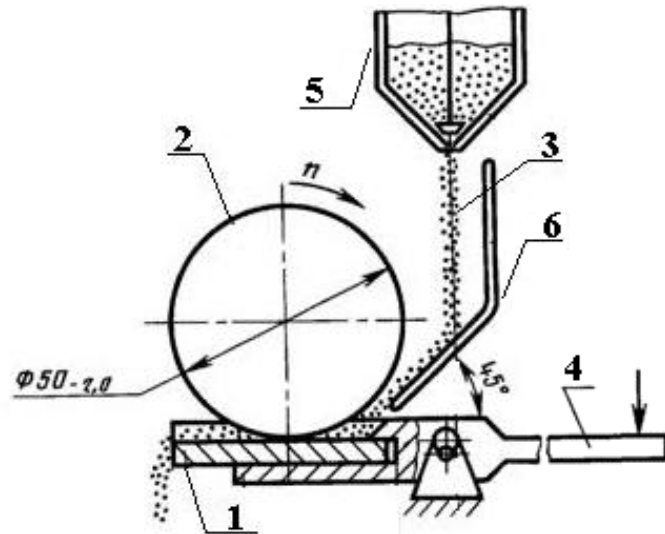


Рис. 2.3 – Схема випробовування на зносостійкість методом «тертя по нежорстко закріплених абразивних частинках»:

- 1 – зразок;
- 2 – гумовий ролик;
- 3 – електрокорунд;
- 4 – навантаження;
- 5 – дозуючий пристрій;
- 6 – лоток.

Абразивний матеріал – електрокорунд зернистістю 16-П за ГОСТ 3647–80 з відносним вмістом води не більше 0,15 %.

Зразки для визначення зносостійкості мали вигляд пластин 30x40x4 мм. Зразки еталону були виготовлені зі сталі 45 за ГОСТ 1055–88 у відпаленому стані з твердістю 190-200 HV.

Для усіх експериментів кількість обертів ролика складала 600, при швидкості 60 об/хв., витрати електрокорунду 650 г на зразок при навантаженні 44 Н.

За результатами зважування зразків досліджуваних матеріалів та еталону визначалася середньоарифметична втрата маси після тертя. Відносна зносостійкість розраховувалася за формулою:

$$K = \frac{g_{em} \times \rho_{\partial}}{g_{\partial} \times \rho_{em}}, \quad (2.13)$$

де $g_{ет}$, $g_{д}$ – значення втрати маси при випробовуваннях еталону та досліджуваного матеріалу, г;

$\rho_{ет}$, $\rho_{д}$ – густина еталону і досліджуваного матеріалу, г/см³.

Густина визначалася методом гідростатичного зважування. Суть методу полягає в подвійному зважуванні: спочатку в повітрі, а потім у рідині, густина якої відома (нами використовувалася дистильована вода). Густина розраховувалася за формулою:

$$\rho = \frac{P}{P - P_1}, \quad (2.14)$$

де P , P_1 – маса зразка на повітрі та у воді відповідно.

РОЗДІЛ 3

ЗАКОНОМІРНОСТІ ВПЛИВУ ЕЛЕМЕНТІВ НА ФАЗОВИЙ СКЛАД, МІКРОСТРУКТУРУ ТА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ В СПЛАВАХ СИСТЕМИ Cr-Al-Fe-Co-Ni-Cu

За останні декілька років опубліковано (переважно в зарубіжній літературі) декілька статей [90-97], де досліджується вплив Al, Cr, Fe, Co, Ni, Cu на певні системи ВЕСів. В них відображається авторський погляд на зміну фазового складу, мікроструктур, твердості та розподілу елементів між фазами ВЕСів при зміні концентрації вихідних компонентів сплаву. Особливо варто відмітити статті [90-91], в яких, на наш погляд, на високому методичному рівні викладено та обговорено матеріал. Але в цих та інших статтях і оглядах представлено в обмеженій формі, або взагалі відсутні результати по періодам ґраток утворених фаз, кількісному структурному аналізу та фазоутворенню в цілому, що могло б доповнити фізичну картину розглянутих процесів. Оскільки від значення періодів кристалічних ґраток залежить сила зв'язку між атомами, то повинен прослідковуватися взаємозв'язок з іншими властивостями і фазоутворенням в цілому. З цією метою проведено експериментальні дослідження литих ВЕСів. Особливу увагу при виконанні рентгеноструктурного аналізу приділено повнопрофільному аналізу, оскільки він дозволяє проводити не тільки ідентифікацію, а й уточнення профільних і структурних параметрів. При отриманні дифрактограм використовувався дифрактометр Ultima IV (RIGAKU, Японія), який оснащений системою автоматичного юстування, що дало змогу звести до мінімуму інструментальну похибку приладу.

3.1. Вплив міді

На рисунку 3.1 приведено дифрактограми, отримані на сплавах системи AlCrFeCoNiCu_x. Провівши їх аналіз ми бачимо, що всі сплави

кристалізуються у виді простих твердих розчинів на основі фаз з ОЦК- і ГЦК-структурами. Вихідний сплав AlCrFeCoNi має середню електронну концентрацію, розраховану за шихтовим складом $\text{VEC} = 7,2$ ел/ат та кристалізується у виді однофазного неупорядкованого твердого розчину на основі фази з ОЦК-структурою, з періодом $0,2884(2)$ нм (табл. 3.1). По мірі збільшення концентрації міді в розплаві разом з твердим розчином на основі фази з ОЦК-структурою утворюється твердий розчин на основі фази з ГЦК-структурою (при $x = 0,5$; 1 моль), а при $x = 2$ та $x = 3$ виділяється ще одна ГЦК₂ фазова складова. На рисунку 3.1 ж показано фрагменти дифрактограм для сплавів AlCrFeCoNiCu_2 та AlCrFeCoNiCu_3 в інтервалі кутів $2\Theta = 40^\circ$ - 52° . З даного фрагменту видно, що фази ГЦК₁ та ГЦК₂ мають невелику різницю в періодах ґраток $0,3634(8)$ нм та $0,3603(8)$ нм відповідно і чітко розділення їх піків відбувається на кутах дифрактограм $2\Theta > 70^\circ$.

Слід зауважити, що на дифрактограмі сплаву з $x = 2$ моль присутній дифракційний максимум на куті $2\Theta = 31^\circ$. Оскільки дифракторами, з метою виключення попадання флуоресцентного фону в детектор випромінювання та покращення статистики експерименту знімалися в монохроматичному випромінюванні, то існує ймовірність появи гармонік характеристичного випромінювання другого та третього порядків з довжинами хвиль $\lambda/2$ і $\lambda/3$ (ці гармоніки виділяються монохроматором з тормозного спектра рентгенівської трубки). Тому, для визначення природи таких сумнівних піків в даному дослідженні та в подальшому, проводили додаткові експерименти за умови пониженої напруги на мідному аноді рентгенівської трубки, для зсуву короткохвильової межі в сторону більших довжин хвиль. Оскільки даний пік був присутній і на дифрактограмі знятій при напрузі 14 кВ, то його можна однозначно ідентифікувати, як дифракційний максимум (100) від впорядкованого твердого розчину на основі фази з ОЦК-структурою. Тобто, при даній концентрації міді в сплаві відбувся перехід від статистично рівномірного розподілу атомів по атомним позиціям до більш повторювального, де певні вузли кристалічної ґратки заняті атомами

деякого елемента. При такому розподілі атомів різні площини одного сімейства $\{hkl\}$ можуть бути збагачені як атомами одного елемента, так і атомами іншого, а відстань між ідентичними площинами в упорядкованій структурі стає вдвічі більшою в порівнянні з міжплощинною відстанню в неупорядкованій фазі.

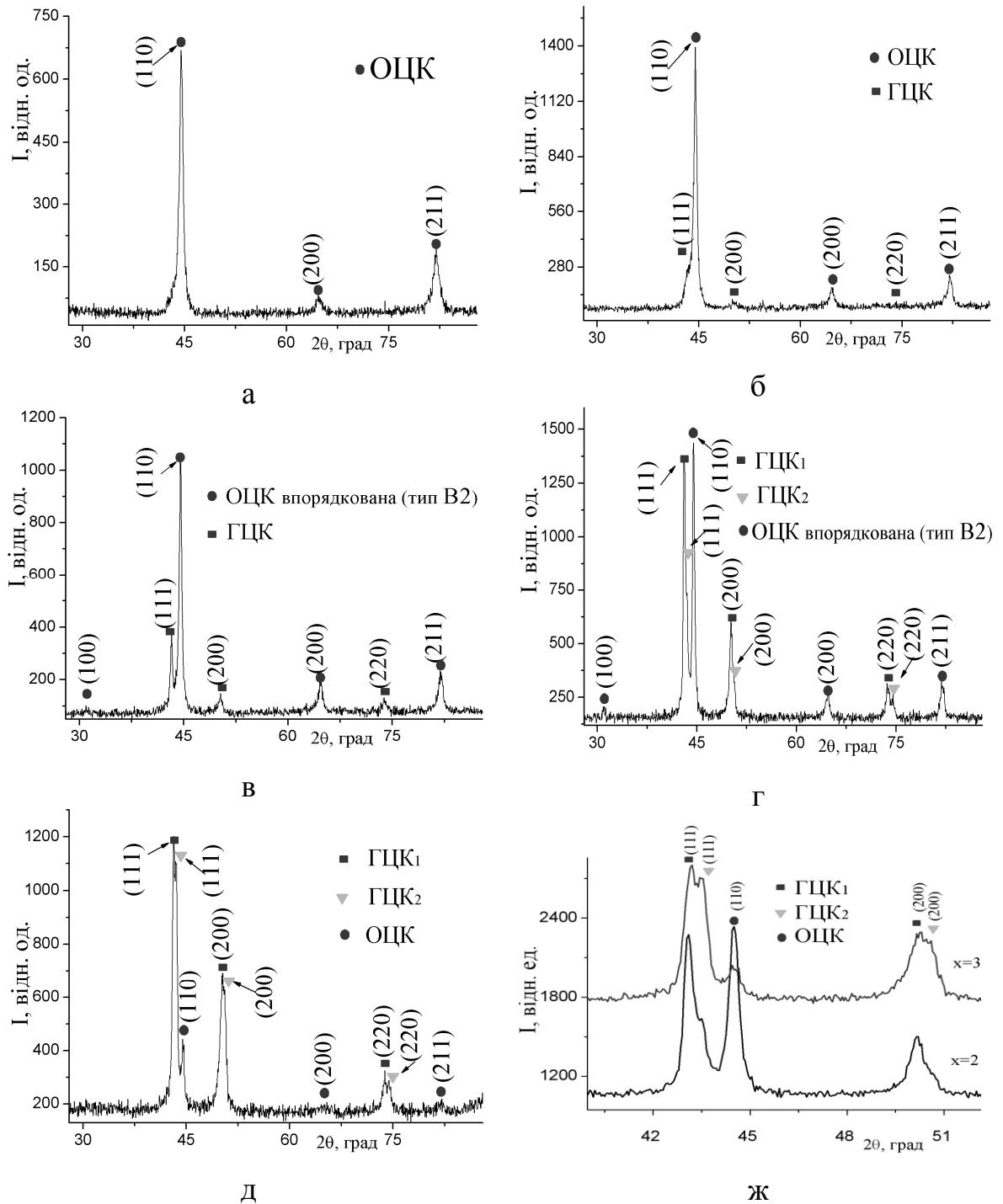


Рис. 3.1 – Дифрактограми сплавів системи AlCrFeCoNiCu_x , в залежності від вмісту міді: а) $x = 0$; б) $x = 0.5$; в) $x = 1$; г) $x = 2$; д) $x = 3$; ж) $x = 2$, $x = 3$ (монохроматичне $\text{Cu-K}\alpha$ випромінювання)

Саме завдяки цьому явищу на даній дифрактограмі реєструється надструктурний максимум (100), не характерний для твердих розчинів з статистично рівномірним розподілом атомів.

У всьому досліджуваному концентраційному інтервалі зміни вмісту міді кількість твердих розчинів змінюється від одного (ОЦК) до трьох (ОЦК+ГЦК₁+ГЦК₂). Це відбувається завдяки тому, що атом купруму має 11 електронів на зовнішній орбіталі (табл. 3.1) і при додаванні його до даної системи інтенсивно підвищується середня електронна концентрація сплаву.

Таблиця 3.1 – Атомні радіуси (нм), кристалічні структури, лінійні коефіцієнти поглинання $\text{Cu-K}\alpha$ випромінювання, електронні концентрації та температури плавлення елементів [40, 82-84, 99].

Елемент	Атомний радіус, нм	Гратка	Тип структури	$\mu^*, \text{м}^{-1}$	VEC, ел./ат.	$T_{\text{плав}}, \text{К}$
Al	0,143	ГЦК	A1	13100	3	933
Cr	0,127	ОЦК	A2	186900	6	2130
Fe	0,126	ОЦК	A2	242700	8	1808
Co	0,125	ГЦК	A1	278600	9	1768
Ni	0,124	ГЦК	A1	40700	10	1726
Cu	0,128	ГЦК	A1	46600	11	1357
Mn	0,130	Куб.	A12	222600	7	1517
V	0.131	ОЦК	A2	142400	5	2160

* лінійний коефіцієнт поглинання $\text{Cu-K}\alpha$ випромінювання

Розглядаючи особливості дифрактограм зображених на рисунку 3.1 та інших систем ВЕСів, які приведені надалі в роботі, необхідно відмітити, що дифракційні максимуми мають низьку інтенсивність відносно фону, також вони сильно уширені та асиметричні (в порівнянні з бінарними твердими розчинами), а на великих кутах дифракції ($2\theta > 70^\circ$) не фіксується розділення K_α – дублета. Згідно роботи [98], дане явище є наслідком сильного спотворення кристалічної ґратки, яке викликане різними

розмірами атомних радіусів елементів, які входять до її складу. Подібно до температурного фактору, спотворення кристалічної ґратки викликає зниження інтенсивності променів, розсіяних в напрямі брегівського відбиття. Але, на нашу думку, оскільки дослідження проводилися з використанням трубки з мідним анодом, то це явище може бути викликано і вторинним (флуоресцентним) випромінюванням атомів феруму та купруму, що містяться в зразку. Необхідно також відмітити те, що рентгенівське випромінювання, розсіяне атомами різних елементів, не співпадає по фазі, викликаючи зниження інтенсивності.

Результати кількісного фазового аналізу, та періодів ґраток утворених фаз представлено в таблиці 3.2. З неї видно, що при зміні вмісту міді від $x = 0$ до $x = 3$ моль кількість твердого розчину на основі фази з ОЦК-структурою зменшується від 100 % до 5 % мас. На нашу думку, можна припустити, що при вищій концентрації купруму дана система вже буде двофазною (тверді розчини на основі фаз з ГЦК₁- і ГЦК₂-структурами).

Таблиця 3.2 – Результати фазового аналізу та теоретичні періоди ґраток фаз сплавів системи AlCrFeCoNiCu_x

Сплав	Фазовий склад		a _{експ} , нм	a _{теор} , нм
	Структура	% мас.		
AlCrFeCoNi	ОЦК	100	0,2884(2)*	0,2894
AlCrFeCoNiCu _{0,5}	ОЦК	88,5	0,2873(2)	0,2873
	ГЦК	11,5	0,3600(9)	0,3590
AlCrFeCoNiCu	ОЦК	71	0,2883(2)	0,2885
	ГЦК	29	0,3632(3)	0,3628
AlCrFeCoNiCu ₂	ОЦК	41,5	0,2877(2)	0,2890
	ГЦК ₁	36,5	0,3634(8)	0,3560
	ГЦК ₂	21	0,3603(8)	0,3636
AlCrFeCoNiCu ₃	ОЦК	5	0,2877(8)	0,2858
	ГЦК ₁	51	0,3632(8)	0,3641
	ГЦК ₂	44	0,3602(8)	0,3642

* – тут та надалі в роботі похибка відноситься до останнього знаку

Значення експериментальних періодів ґраток фаз не мають функціональної залежності від вмісту міді в сплаві. В твердих розчинах заміщення період ґратки, у відповідності до закону Вегарда, змінюється лінійно – пропорційно зміни вмісту компонентів у сплаві. Оскільки ВЕСі є твердими розчинами заміщення, то дане правило повинне виконуватися і для них. Нами було розраховано теоретичні періоди кристалічних ґраток утворених фаз сплавів даної системи (за законом Вегарда та результатами EDS аналізу таблиця 3.3). Виявилось, що вони відрізняються від експериментальних (табл. 3.2), причому теоретичний період може мати як більші, так і менші значення в порівнянні з експериментальним. Розбіжність у значеннях експериментально визначеного та теоретично розрахованого періодів може бути обумовлено як з неточністю розрахунку, так і зміною електронної структури, локальним порядком, магнітними і багатьма іншими властивостями твердих розчинів, які в даній роботі не досліджувалися.

Таблиця 3.3 – Хімічний склад (% ат.), середня електронна концентрація фазових складових системи ВЕСів AlCrCoNiFeCu_x

Сплав	Місце аналізу	Al	Co	Cr	Cu	Fe	Ni	VEC, ел/ат
Cu ₀	NC	20	20	20	0	20	20	7,2
Cu _{0,5}	NC	18,2	18,2	18,2	9	18,2	18,2	7,54
	GR (ОЦК)	17,7	19	17,5	9,3	18	18	7,55
	GB	17,6	20,3	16,1	8,4	19,6	18	7,61
Cu ₁	NC	16,7	16,7	16,7	16,7	16,7	16,7	7,83
	DR (ОЦК)	15	20	25	7	21	12	7,40
	ID (ГЦК)	14	9	7	50	8	12	8,99
Cu ₂	NC	14,3	14,3	14,3	28,6	14,3	14,3	8,28
	DR (ОЦК)	18	19,4	19,9	11	16,3	15,4	7,50
	SDR (ГЦК ₁)	11	21,5	19	15	18,5	15	8,03
	ID (ГЦК ₂)	11	8,2	6,6	55,7	7,5	11,5	9,34
Cu ₃	NC	12,5	12,5	12,5	37,5	12,5	12,5	8,64
	DR (ОЦК)	8,5	23	23	12	20	13,5	7,97
	SDR (ГЦК ₁)	12,5	4,5	3,5	65	3,5	11	9,52
	ID (ГЦК ₂)	11	2,5	2,5	73	3	8	9,78

На рисунку 3.2 представлені мікроструктури сплавів системи AlCrFeCoNiCu_x (тут та надалі первинні дендрити позначено – DR, вторинні дендрити – SDR, міждендритна область – ID, межі зерен – GB, зерна - GR). Як і фазовий склад, мікроструктури сплавів по мірі збільшення кількості міді зазнає істотних змін. В усьому досліджуваному концентраційному інтервалі зміни вмісту міді спостерігається різна морфологія фаз.

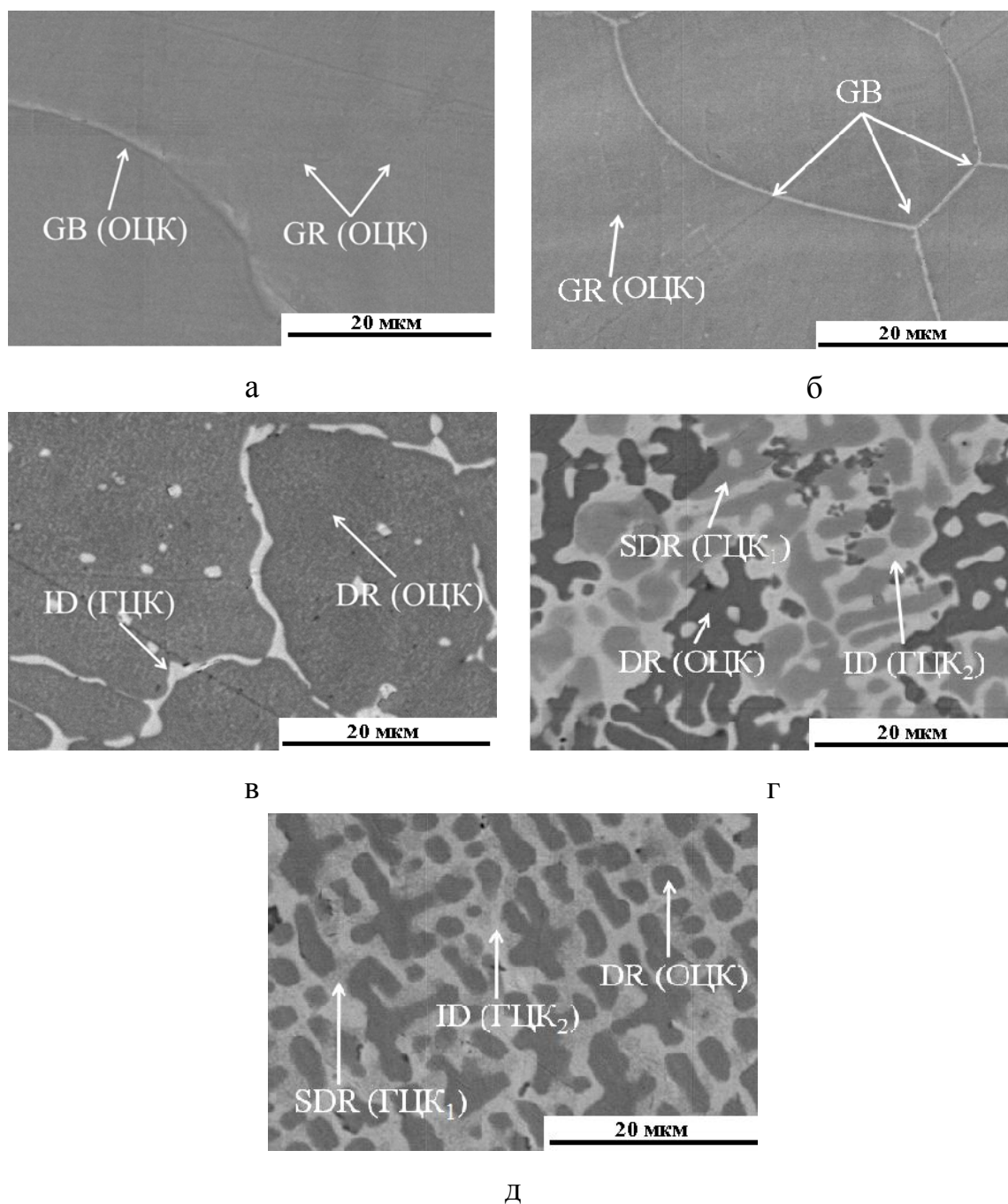


Рис. 3.2 – Мікроструктури литих високоентропійних сплавів системи AlCrFeCoNiCu_x у відбитих електронах в залежності від вмісту міді: а) $x = 0$; б) $x = 0.5$; в) $x = 1$; г) $x = 2$; д) $x = 3$

Вихідний сплав AlCrFeCoNi є однорідним із структурою, що складається з рівновісних зерен. Їх середній розмір зерен складає близько ~ 320 мкм. Мікроструктура сплаву, в який додано $x = 0,5$ моль міді має подібну будову, за виключенням того що у ній границями зерен є прошарок світлої фази. Також в даному зразку ми спостерігаємо істотне зменшення розміру зерен (~ 30 мкм) (рис. 3.3).

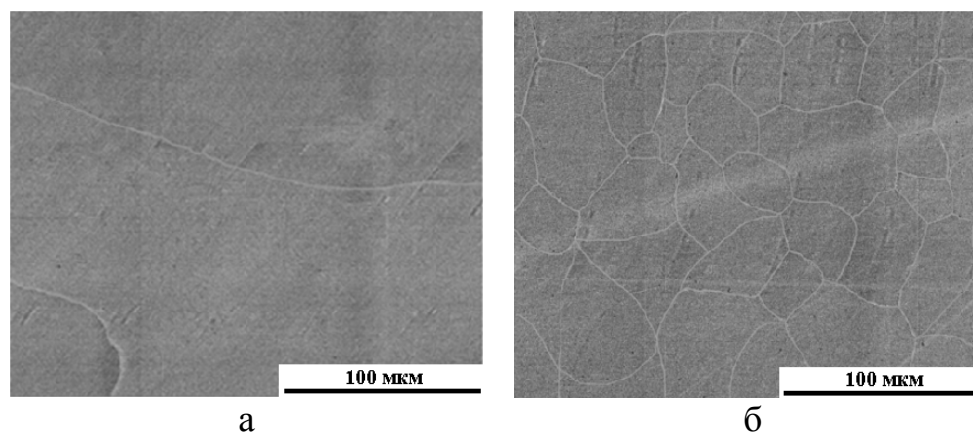


Рис. 3.3 – Мікроструктури литих високоентропійних сплавів системи AlCrFeCoNiCu_x у відбитих електронах в залежності від вмісту міді: а) $x = 0$; б) $x = 0.5$

При $x = 1$ моль міді (рис. 3.2 в) спостерігається дендритний характер кристалізації, дендрит асоціюється з твердим розчином на основі фази з ОЦК-структурою, а міждендритна – з твердим розчином на основі фази з ГЦК-структурою. Варто відмітити, що в тілі дендриту спостерігаються фрагменти міждендритної області (білі точки в середині дендриту). При вмісті міді в сплаві $x = 2$ моль твердий розчин на основі фази з ОЦК-структурою, як і до того, кристалізується першим у виді гарно розгалуженого дендриту. Структура міждендритного простору стає більш складною. Більша частина цього простору заповнена фазою, що має на даній мікроструктурі сірий колір, її ми умовно назвали вторинним дендритом. В просторі між первинними і вторинними дендритами кристалізується найбільш легкоплавка фаза (ГЦК_2), яка має світлий колір. При вмісті міді $x = 3$ моль характер кристалізації не змінюється, тільки

контраст між фазами, що асоціюються з вторинними дендритами та міждендритною областю стає ледве помітним.

Кількісний елементний хімічний аналіз різних областей всіх зразків було розраховано з використанням енергодисперсійного аналізатору мікроскопу РЕМ-106І, докладні результати приведені в таблиці 3.3. Оскільки сплав AlCrFeCoNi складається з твердого розчину на основі фази з ОЦК-структурою, то його хімічний склад в різних точках не відрізняється від заявленого. Немає істотних сегрегацій елементів в сплаві з $x = 0,5$. Аналіз хімічного складу зерна і міжзеренної області показує, що в даному сплаві мідь майже не ліквує і її вміст в зерні виявляється навіть вищим, ніж в міжзеренній області. Оскільки локальний хімічний аналіз здійснювався нами з площі $\sim 1 \text{ мкм}^2$, а товщина границь зерен складає $\sim 0,5 \text{ мкм}$, то під пучок аналізатору, крім границь зерен, частково потрапляє і саме зерно, що безумовно підвищує похибку визначення хімічного складу і, відповідно, розрахунок середньої електронної концентрації. Для більшої достовірності та наглядності характеру розподілу елементів між зерном та міжзеренною областю, даний зразок додатково досліджувався в характеристичному рентгенівському випромінюванні за допомогою растрового електронного мікроскопа Superprobe-733. Як видно з рисунку 3.4, всі елементи рівномірно розподілені між зерном та міжзеренною областю, хоча при цьому, за даними рентгеноструктурного аналізу, ці області кристалізуються в різні типи кристалічних ґраток.

В еквіатомному сплаві концентрація міді перевищує його розчинність в дендриті даного складу. Мідь починає помітно ліквувати і її концентрація в міждендритному просторі, що асоціюється з твердим розчином на основі фази з ГЦК-структурою, складає 50 % ат., це в свою чергу призводить до гарно вираженого дендритного характеру кристалізації. Ліквуюча мідь також призводить до перерозподілу інших елементів сплаву (дендрити стають збагаченими хромом, залізом та кобальтом). Такий перерозподіл елементів обумовлений, ймовірно, тим, що купрум з усіма

елементами крім алюмінію, має позитивну попарну ентальпію змішування табл. 3.4 тобто ентальпія сплаву має досить високе позитивне значення.

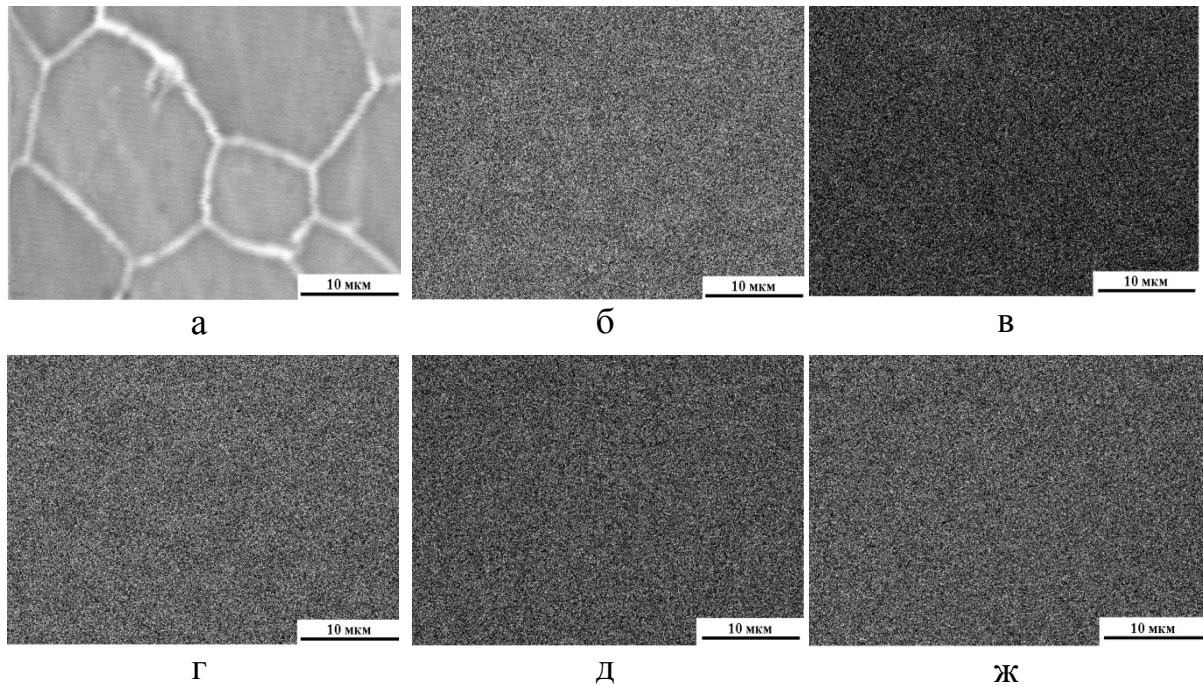


Рис. 3.4 – Мікроструктури сплаву $\text{AlCrFeNiCu}_{0.5}$ у відбитих електронах (а) та в характеристичному випромінюванні: Cr-K_α (в); Fe-K_α (г); Ni-K_α (д); Cu-K_α (ж); Al-K_α (з)

Таблиця 3.4 – Ентальпія змішування атомних пар, що використовувалися при виготовленні ВЕСів, кДж/моль [100]

	Al	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	Mn	V
Al	0	-10	-11	-19	-22	-1	-19	-16
Cr		0	-1	-4	-7	+12	2	-1
Fe			0	-1	-2	+13	0	-7
Co				0	0	+6	-5	-14
Ni					0	+4	-8	-18
Cu						0	4	5
Mn							0	-1
V								0

Атомам купруму знаходитися в одній гратці з цими елементами термодинамічно не вигідно, тому вони відтісняються фронтом кристалізації, тобто ліквують. З іншого боку, згідно з формули (1.1), атоми купруму підвищують конфігураційну, а відповідно і загальну ентропію (S) сплаву,

цим самим знижуючи енергію Гіббса (G), що і повинно призвести до їх часткового попадання в кристалічну ґратку. Ці два протилежні процеси: зниження енергії Гіббса за рахунок підвищення ентропії, та її підвищення в наслідок зростання ентальпії призводять до входження атомів купруму в кристалічну ґратку первинної фази (дендриту) в кількості 7 % ат. Тут позитивним фактором для розчинення атомів купруму є те, що їх розмір має величину такого ж порядку, як і інші атоми сплаву – це безумовно виключає ліквідацію по розмірній невідповідності.

В сплаві AlCrFeCoNiCu_2 надлишок міді призводить до утворення трьох твердих розчинів (рис. 3.2 г), варто відмітити, що первинні дендрити мають таку ж структуру, близький склад і період ґратки, як і в попередніх сплавах. Послідовність утворення фаз в даному сплаві буде наступною. По мірі росту первинних дендритів з ОЦК-структурою атоми купруму збираються перед фронтом кристалізації у виді прошарку, який обмежує дифузійний обмін між дендритом, що росте та матричним розплавом. Наявність такого прошарку на фронті кристалізації змушує дендрит розгалужуватися в верхній частині, а в нижній частині процес росту сповільнюється внаслідок слабого притоку елементів, необхідних для його росту. В результаті подальшого зниження температури розплаву даний прошарок починає кристалізуватися самостійно (його умовно було позначено вторинним дендритом), перекриваючи доступ первинного дендриту до вихідного розплаву. Варто відзначити, що кристалізація вторинного дендриту проходить гомогенно (не на поверхні первинного дендриту, а з рідини). Решта розплаву, що відтісняється фронтом кристалізації кристалізується як самостійна третя фаза ID (ГЦК_2). Така послідовність кристалізаційних процесів і призводить до структурного стану сплаву, який ми бачимо на рисунку 3.2 г.

В сплаві AlCrFeCoNiCu_3 більш висока концентрація міді призводить до подальшого зменшення об'ємної частки дендритів, що асоціюються з твердим розчином на основі фази з ОЦК-структурою (рис. 3.2 д).

Фазоутворення в цьому сплаві подібне до фазоутворення сплаву AlCrFeCoNiCu_2 з тою відмінністю, що кристалізація вторинного дендриту проходить гетерогенно на поверхні первинного. На мікроструктурі сплаву AlCrFeCoNiCu_2 (рис. 3.2 г) спостерігається чіткий контраст між вторинним дендритом та міждендритною областю (SDR та ID), в той час у сплаві AlCrFeCoNiCu_3 вторинні дендрити (SDR) ледь помітні. Дане явище пояснюється тим, що вторинний дендрит та міждендритна область AlCrFeCoNiCu_3 мають подібний хімічний склад, коли в сплаві AlCrFeCoNiCu_2 лише міждендритна область суттєво збагачена міддю ($\text{Cu} = 55,7 \text{ \% ат.}$), а у вторинному дендриті її вміст на рівні інших елементів ($\text{Cu} = 15 \text{ \% ат.}$).

Той факт, що первинні дендрити, які ми асоціюємо з твердим розчином на основі фази з ОЦК-структурою, мають електронну концентрацію, розраховану за хімічним складом фази, більшу $7,2 \text{ е/а}$, пояснюється їх специфікою тонкої будови і особливостями визначення хімічного складу. В роботах [101-103] показано, що дендрити не є однофазними, а містять дисперсні включення міждендритної області. Навіть на даних мікроструктурах (рис. 3.2 в) можна спостерігати фрагменти ліквуючої фази, збагаченої міддю, між гілками дендриту, що росте (білі точки в середині тіла дендриту). Оскільки локальний хімічний аналіз здійснювався з області близько 1 мкм^2 , куди потрапляють одночасно тверді розчини на основі фаз з структурою ОЦК- і ГЦК-структурою, то даний аналіз призводить до уявного зростання кількості міді і, відповідно, середньої електронної концентрації фази твердого розчину на основі фази з ОЦК-структурою. З цієї ж причини частка твердого розчину на основі фази з ОЦК-структурою сплаву AlCrFeCoNiCu_3 здається більшою, ніж за даними рентгеноструктурного аналізу (5 \% мас.). Для точного визначення хімічного складу і, відповідно, середньої електронної концентрації первинних дендритів потрібен більш локальний хімічний аналіз.

Найвищу мікротвердість має сплав $\text{AlCrFeCoNiCu}_{0,5}$ - 6,1 ГПа (рис. 3.5). В інших сплавах мікротвердість пропорційна об'ємній частці твердого розчину на основі фази з ОЦК-структурою, який в свою чергу обернено пропорційний кількості міді в сплаві. Високу мікротвердість сплаву $\text{AlCrFeCoNiCu}_{0,5}$ можна пояснити наявністю дрібнозернистої структури, оскільки мідь в кількості, яка дорівнює половині від еквіатомної є гарним модифікатором II роду, і це, відповідно до закону Холла-Петча, приводить до зміцнення. Так, в роботі [104] показано, що вплив розміру зерна у ВЕСу FeCrNiCoMn на його твердість підкоряється закону Холла-Петча. Механізм зменшення розміру зерна виглядає наступним чином – мідь або її сполуки адсорбуються на поверхні кристалів, що ростуть і гальмують їх ріст. Це призводить до збільшення кількості переохолодженого розплаву перед фронтом кристалізації і створює сприятливі умови для виникнення нових центрів зародження кристалів, що в результаті приводить до подрібнення зерна.

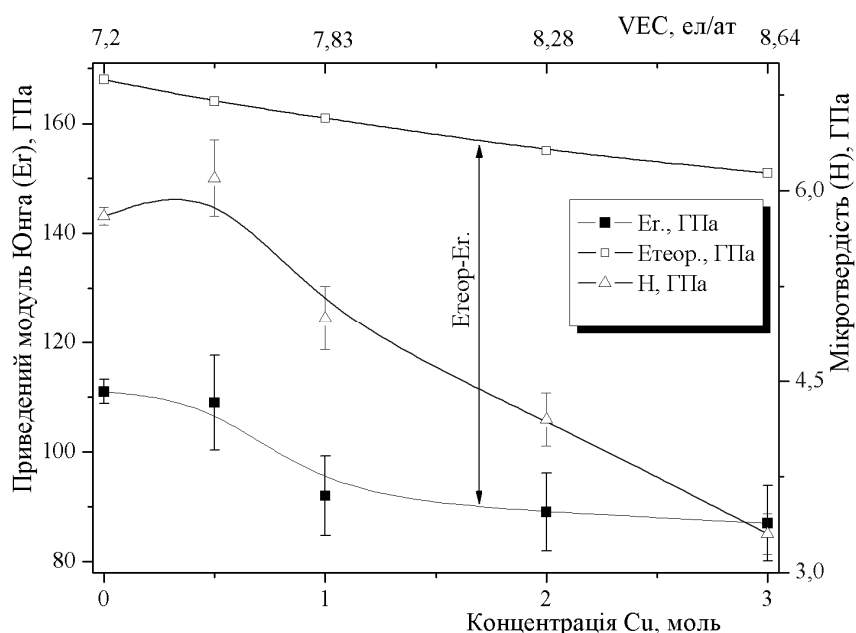


Рис. 3.5 – Концентраційна залежність мікротвердості та приведенного модуля пружності для сплавів системи AlCrFeCoNiCu_x .

У класичних сплавах модуль пружності має величину близьку до модуля металу основи, а у ВЕСах основи немає і їх модуль відрізняється від

аналогічного показника усіх компонентів, що входять до сплаву (табл. 2.2). Нами було розраховано теоретичний модуль пружності ($E_{\text{теор}}$) сплавів (згідно формули 2.10) та порівняно його з відповідною експериментальною величиною. На нашу думку величину теоретичного модуля можна розглядати як найбільше можливе значення приведенного модуля сплаву, оскільки вона не враховує зниження модуля в результаті взаємодії різнорідних елементів з відмінними модулями пружності. Це означає, що величина розрахованого модуля пружності, повинна завжди бути вище експериментального (E_r), так як при його обчисленні не враховується ефект ослаблення сил зв'язку між різнорідними атомами металів в кристалічній ґратці, коли атоми металів з сильними зв'язками заміщаються атомами з менш сильними зв'язками. Саме фактом спотворення кристалічної ґратки, викликаного структурною і розмірною невідповідністю атомів (в результаті чого атоми зміщені з вузлів кристалічної ґратки і максимальні сили міжатомного зв'язку не реалізовані), можна і пояснити різницю майже в два рази між експериментальним і теоретичним модулем даного сплаву [105-106].

Також варто звернути увагу на досить високий рівень пружної деформації (табл. 3.5) Так, для усіх сплавів даної системи характеристика пружної деформації (ε_{es}) має значення більше 1,5 %.

Таблиця 3.5 – Показники пружних властивостей сплавів системи AlCrFeCoNiCu_x

Пружні властивості	Cu ₀	Cu _{0,5}	Cu ₁	Cu ₂	Cu ₃
ε_{es} , %	1.68	1.81	1.68	1.59	1.58
σ_{es} , ГПа	1.780	1.872	1.780	1.289	1.043

3.2. Вплив ніколу

Результати рентгеноструктурного аналізу сплавів системи AlCrFeCoCuNi_x представлено на рисунку 3.6. Нікол має на зовнішній орбіталі 10 ел/ат, тому підвищує їх середню електронну концентрацію.

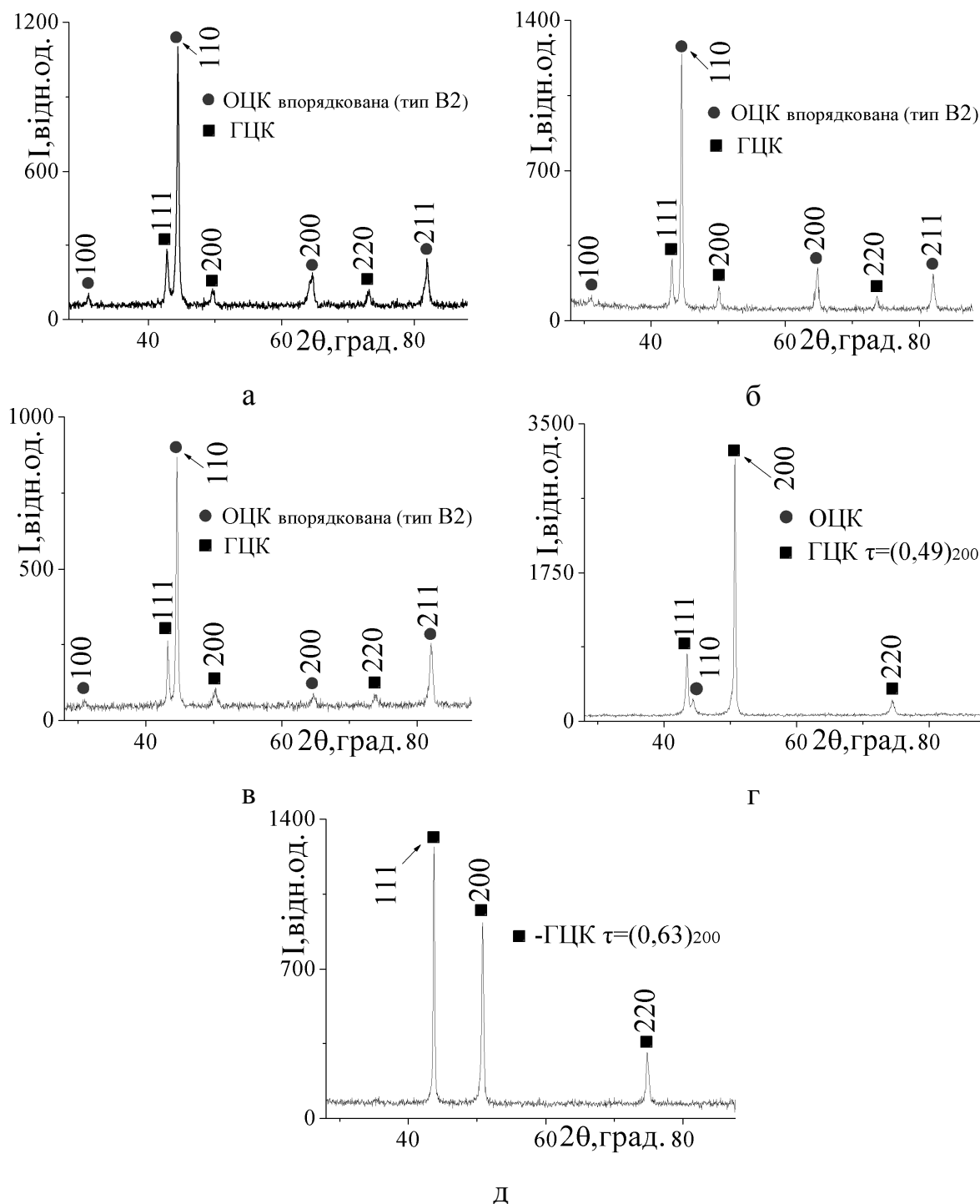


Рис. 3.6 – Дифрактограми сплавів системи AlCrFeCoCuNi_x , в залежності від вмісту ніколу: а) $x = 0$; б) $x = 0.5$; в) $x = 1$; г) $x = 2$; д) $x = 3$ (монохроматичне $\text{Cu-K}\alpha$ випромінювання)

Проте, на відміну від купруму, всі його попарні ентальпії змішування з рештою елементів сплаву (крім купруму) від'ємні (табл. 3.4) і це не повинно призвести до ліквідації даного елемента між фазовими складовими. Як і в попередньому випадку фазовий склад сплавів представляє собою суміш простих твердих розчинів. Варто відмітити, що в трьох сплавах даної системи у твердому розчині на основі фази з ОЦК-структурою спостерігається впорядкування (присутній надструктурний пік (100) на куті $2\Theta = 31^\circ$).

Результати кількісного фазового аналізу та періодів ґраток представлено в таблиці 3.6. При відсутності в сплаві ніколу реєструється найменша кількість твердого розчину на основі фази з ГЦК-структурою та періодом ґратки $a = 0,3655(3)$ нм і, відповідно, найбільша кількість твердого розчину з ОЦК-структурою, що має впорядкування по типу B2 ($a = 0,2880(2)$).

Таблиця 3.6 – Результати фазового аналізу та теоретичні періоди ґраток фаз сплавів системи AlCrFeCoCuNi_x

Сплав	Фазовий склад		$a_{\text{експ}}$, нм	$a_{\text{теор}}$, нм	Коефіцієнт текстури
	Структура	% мас.			
AlCrFeCoCu	ОЦК	75	0,2880(2)	0,2895	-
	ГЦК	25	0,3655(3)	0,3594	-
$\text{AlCrFeCoCuNi}_{0,5}$	ОЦК	74	0,2878(2)	0,2989	-
	ГЦК	26	0,3639(3)	0,3626	-
AlCrFeCoCuNi	ОЦК	72	0,2878(2)	0,2885	-
	ГЦК	28	0,3628(3)	0,3628	-
AlCrFeCoCuNi_2	ОЦК	8	0,2885(9)	0,2889	-
	ГЦК	92	0,3602(2)	0,3538	$(0,49)_{200}$
AlCrFeCoCuNi_3	ГЦК	100	0,3592(2)	0,3577	$(0,63)_{200}$

Після введення до сплаву 8 % ат. ніколу спостерігається (рис. 3.6, табл. 3.5) незначне збільшення кількості твердого розчину на основі фази з ГЦК- структурою. В порівнянні з сплавом AlCrFeCoCu , період ГЦК ґратки

дещо зменшився ($a = 0,3639(3)$ нм). При збільшенні вмісту ніколу збільшується кількість фази на основі твердого розчину з ГЦК-структурою й спостерігається зменшення періоду його ґратки (табл. 3.6). Період ґратки твердого розчину на основі фази з ОЦК-структурою не має функціональної залежності від вмісту ніколу в системі, що може бути пов'язано з наявністю в ньому впорядкування, так і з точністю визначення періоду (на дифрактограмі рис. 3.6 г присутній тільки один пік від ОЦК фазової складової, який до того ж не знаходиться в прецизійній області кутів дифракції). При вмісті ніколу $x = 2.0$ та $x = 3.0$ в твердому розчині на основі фази з ГЦК-структурою спостерігається текстура лиття по напрямку $\langle 200 \rangle$: $\tau = 0,49$ (рис. 3.6 г, табл. 3.6) та $\tau = 0,63$ (рис. 3.6 д, табл. 3.6). Теоретично розраховані періоди ґраток, досить істотно відрізняються від експериментально визначених. Згідно експериментальних даних, приведених в таблиці 3.6 збільшення вмісту ніколу в системі AlCrFeCoCuNi_x сприяє утворенню твердого розчину на основі фази з ГЦК-структурою.

На рисунку 3.7 представлені мікроструктури литих сплавів системи AlCrCoCuFeNi_x . Сплави з $x = 0$; 0,5 та 1 мають типову дендритну будову (рис. 3.6 а-в) та схожі між собою, різниця між ними тільки в об'ємі міждендритної області (світла фаза на мікроструктурах). Міждендритні області в цих зразках присутні як відокремлено, так і в тілі дендриту.

Мікроструктура та розподіл елементів в сплаві AlCrFeCoCuNi_2 суттєво відрізняється від попередніх (дендрити тут мають сірий колір а міждендритна область темний (рис. 3.7 г)). Дані, щодо розподілу елементів сплаву AlCrFeCoCuNi_2 (табл. 3.7) показують наступне: дендрити збагачені хромом, залізом та кобальтом, а міждендритна область – алюмінієм, ніколом та міддю. Проаналізувавши розподіл елементів між структурними складовими сплаву та дані по середній електронній концентрації, приходимо до висновку: оскільки середня електронна концентрація даного сплаву розрахована за шихтовим складом $\text{VEC} = 8,05$ ел./ат (табл. 3.7), то в

ньому утворюється дендрит з ГЦК-структурою, збагачений такими елементами залізом, хромом, кобальтом і нікелем (найбільш тугоплавкі).

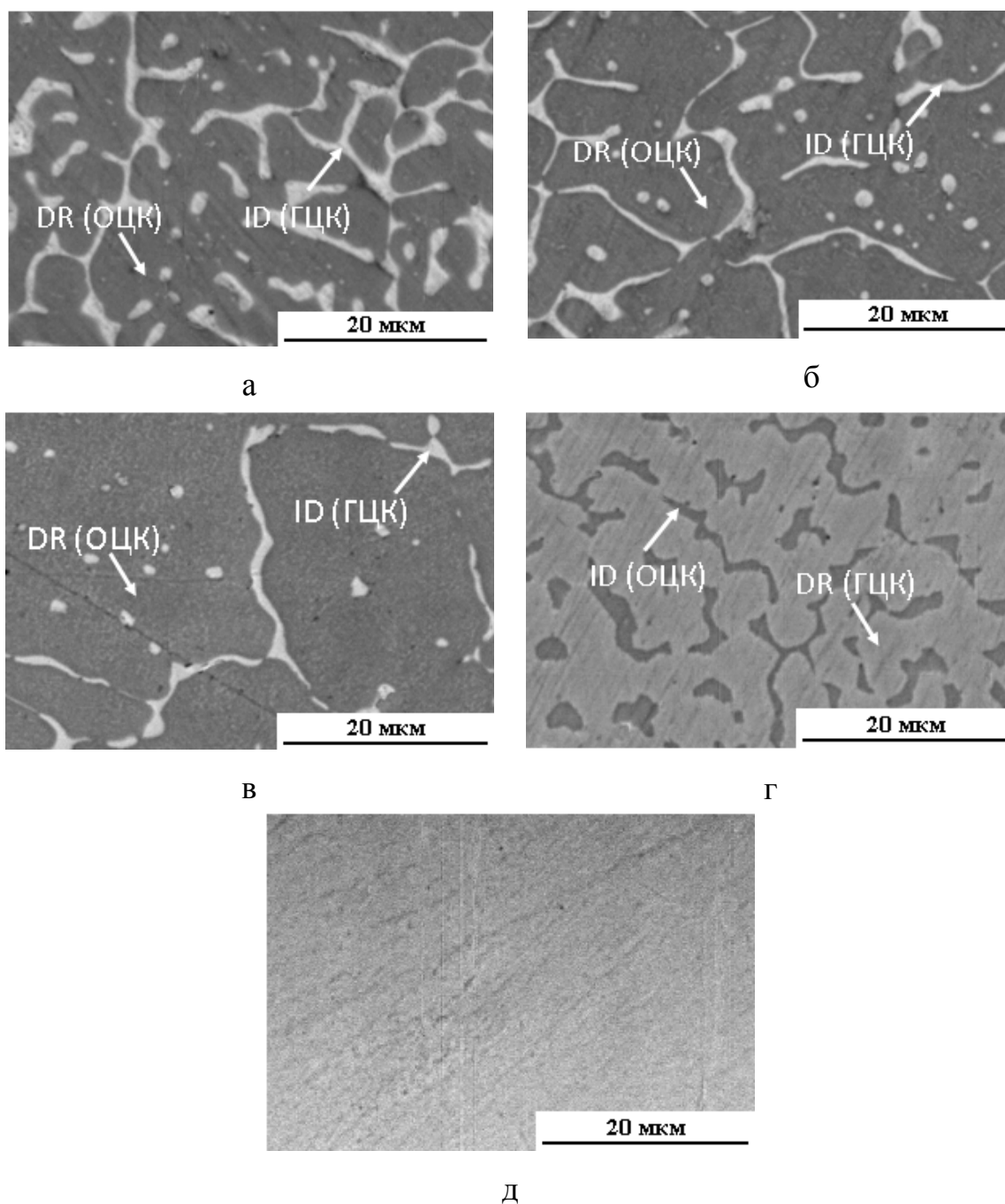


Рис. 3.7 – Мікроструктури литих високоентропійних сплавів системи AlCrFeCoCuNi_x у відбитих електронах в залежності від вмісту ніколу: а) $x = 0$; б) $x = 0.5$; в) $x = 1$; г) $x = 2$; д) $x = 3$

Дані елементи витісняють з дендриту алюміній, що є найбільш легкоплавким та має 3 валентні електрони на зовнішній орбіталі і суттєво

знижує середню електронну концентрацію решти розплаву, який і кристалізується в міждендритну, яка асоціюється з твердим розчином на основі фази з ОЦК-структурою.

Сплав AlCrFeCoCuNi_3 не містить характерних для лиття дендритних мікроструктур, також в ньому не спостерігається виділень вторинних фаз (рис. 3.7 д), що добре узгоджується з результатами рентгеноструктурного аналізу.

В таблиці 3.7 наведено хімічний склад шихтового складу та дендритної і міждендритної областей сплавів системи AlCrFeCoCuNi_x отриманий за допомогою енергодисперсійного аналізатору растрового електронного мікроскопу.

Таблиця 3.7 – Хімічний склад (% ат.), середня електронна концентрація фазових складових системи BECів AlCrCoCuFeNi_x

Сплав	Місце аналізу	Al	Cr	Fe	Co	Cu	Ni	E/A, ел./ат.
AlCrCoCuFe	NC	20	20	20	20	20	-	7,4
	DR	17	23	24	25	11	-	7,27
	ID	8	4	4	4	80	-	9,96
$\text{AlCrCoCuFeNi}_{0,5}$	NC	18,2	18,2	18,2	18,2	18,2	9	7,63
	DR	16	22	23	22	9	8	7,41
	ID	12	3	3	2	72	8	9,88
AlCrCoCuFeNi	NC	16,7	16,7	16,7	16,7	16,7	16,7	7,83
	DR	15	25	21	20	7	12	7,40
	ID	14	7	8	9	50	12	8,99
AlCrCoCuFeNi_2	NC	14,3	14,3	14,3	14,3	14,3	28,6	8,05
	DR	7	18	16	16	9	34	8,40
	ID	19	12	12	15	19	23	7,99
AlCrCoCuFeNi_3	NC	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	37,5	8,38

Згідно даних вищезгаданої таблиці нікол не схильний до ліквідації, він відносно рівномірно розподіляється між дендритом та міждендритною областю. Звертає на себе увагу той факт, що в зразках з $x = 0; 0,5; 1,0$ вміст найбільш легкоплавкого елемента алюмінію в дендриті, який асоціюється з

твердим розчином на основі фази з ОЦК-структурою вищий, ніж в міждендритній області (твердий розчин на основі фази з ГЦК-структурою). Специфікою ВЕСів є те, що фронтом кристалізації відтісняються не найбільш легкоплавкі елементи, а ті, які мають позитивну попарну ентальпію змішування з іншими елементами. В приведених сплавах таким елементом є мідь, а алюміній, з точки зору термодинаміки, найменш схильний до ліквідації оскільки має від'ємну ентальпію змішування з усіма елементами сплаву (табл. 3.4), тому його концентрація в міждендритній області менша ніж в дендриті, не дивлячись на його несприятливий розмірний фактор (табл. 3.1).

Мікротвердість та приведений модуль Юнга сплавів системи AlCrCoCuFeNi_x обернено пропорційні вмісту ніколу і, відповідно, масовій частці твердого розчину на основі фази з ГЦК-структурою (рис. 3.8).

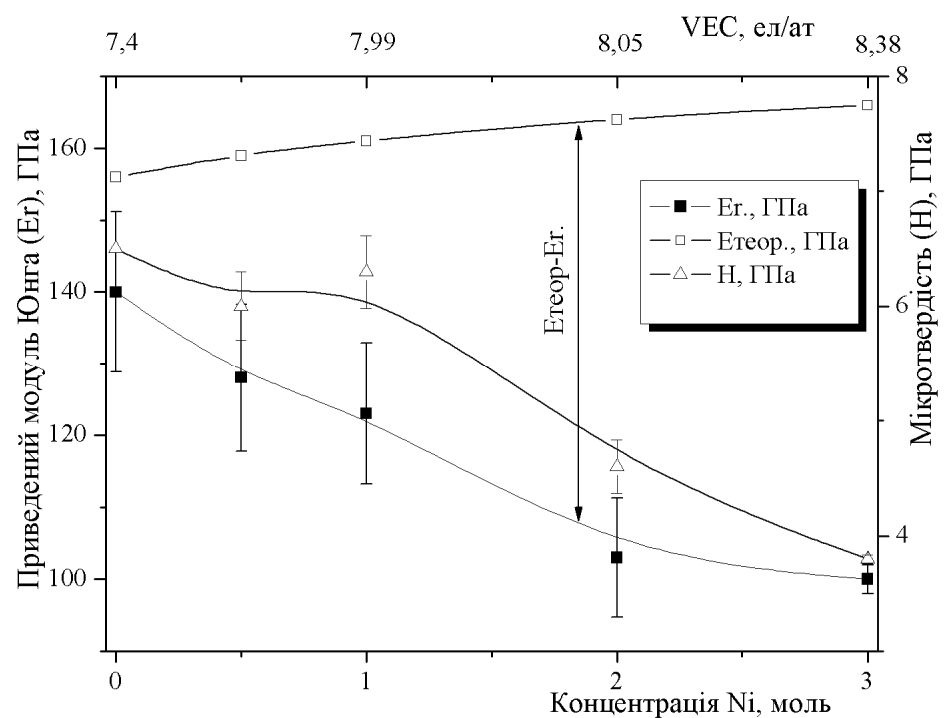


Рис. 3.8 – Концентраційна залежність мікротвердості та приведенного модуля пружності для сплавів системи AlCrFeCoCuNi_x .

Сплав AlCrCoCuFeNi_3 має значення мікротвердості 3,8 ГПа та приведенного модуля Юнга 100 ГПа, які найменші серед досліджуваних в даній системі. Така мала твердість пояснюється саме тим, що цей сплав повністю

складається з твердого розчину на основі фази з ГЦК-структурою, в той час як інші сплави, крім ГЦК фазової складової, мають ще й твердий розчин на основі фази з ОЦК- структурою. Цим також пояснюється найбільша різниця, в даній системі, між теоретично розрахованим та експериментально виміряним модулем пружності [107-108].

Найвищі значення характеристики пружної деформації та межі плинності має сплав $\text{AlCrCoCuFeNi}_{0,5}$ (табл. 3.8), що пояснюється високим вмістом в ньому твердого розчину на основі фази з ОЦК-структурою та його малим періодом, у порівнянні зі сплавом AlCrCoCuFe , в якому кількість ОЦК фазової складової максимальна.

Таблиця 3.8 – Показники пружних властивостей сплавів системи AlCrFeCoCuNi_x

Пружні властивості	Ni_0	$\text{Ni}_{0,5}$	Ni_1	Ni_2	Ni_3
$\varepsilon_{\text{es}}, \%$	1.68	1.81	1.68	1.59	1.58
$\sigma_{\text{es}}, \text{ГПа}$	1.780	1.872	1.780	1.289	1.043

3.3. Вплив кобальту

Кобальт має 9 електронів на зовнішній орбіталі і подібно до ніколу від’ємні попарні ентальпії змішування з усіма елементами сплаву, крім купруму. На рисунку 3.9 приведено дифрактограми, отримані на сплавах системи AlCrFeNiCuCo_x . Додавання кобальту значно впливає на фазовий склад даного ВЕСу. Вихідний сплав AlCrFeNiCu має в своєму складі 30 % мас. ГЦК і 70 % мас. ОЦК фазових складових (табл. 3.9). По мірі збільшення концентрації кобальту кількість твердого розчину на основі фази з ГЦК-структурою збільшується, а, відповідно, ОЦК зменшується. Також варто відмітити сліди впорядкування в твердому розчині на основі фази з ОЦК-структурою на дифрактограмах зразків $x = 0-1$ (пік малої інтенсивності на куті $2\Theta = 31^\circ$).

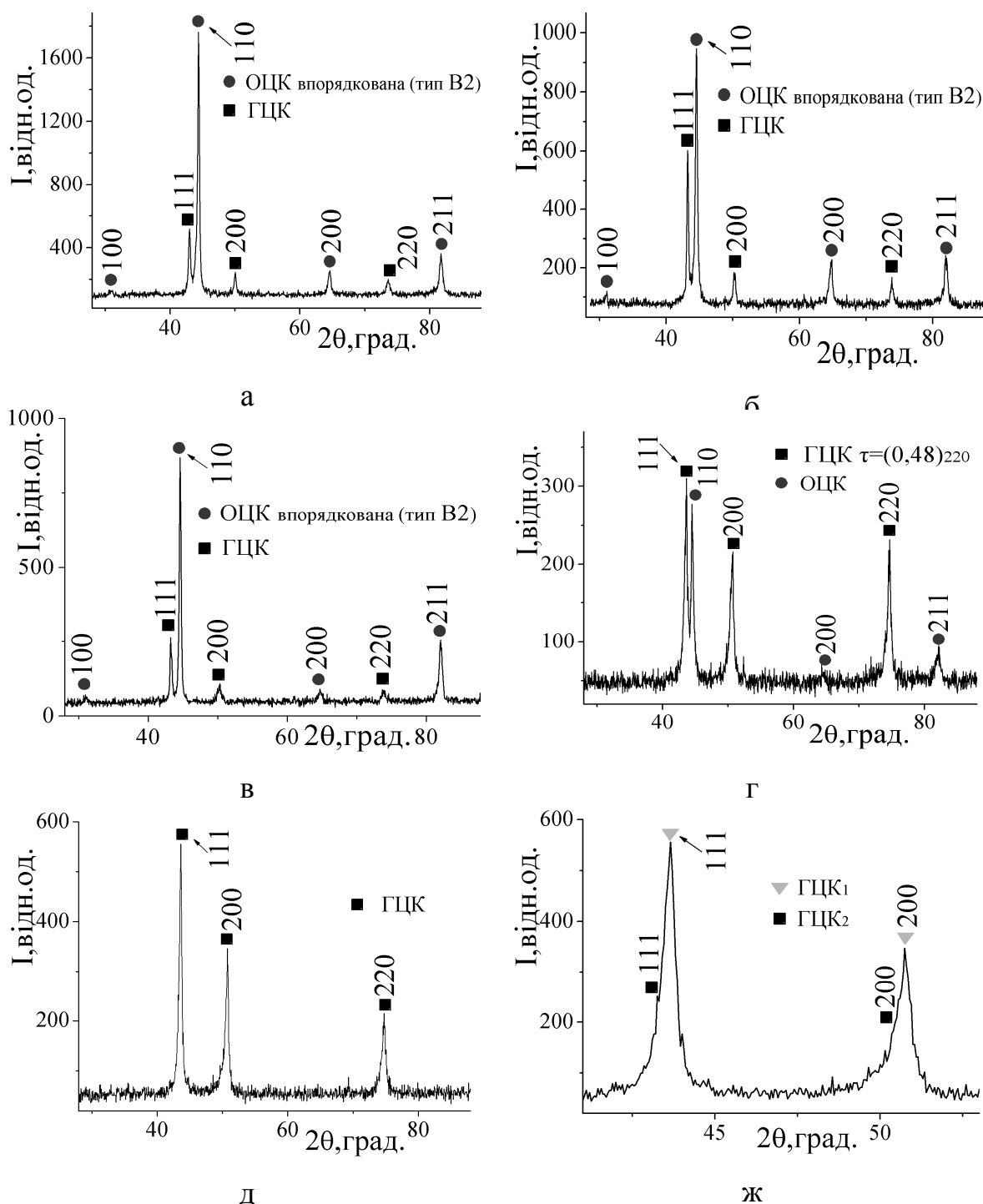


Рис. 3.9 – Дифрактограми сплавів системи AlCrFeNiCuCo_x , в залежності від вмісту Co: а) $x = 0$; б) $x = 0.5$; в) $x = 1.0$; г) $x = 2.0$; д-ж) $x = 3.0$ (монохроматичне $\text{Cu-K}\alpha$ випромінювання)

В сплаві AlCrFeNiCuCo_3 твердого розчину на основі фази з ОЦК-структурою не спостерігається (на рис. 3.9 ж приведено збільшений фрагмент цієї дифрактограми), але тут присутній ще один твердий розчин на основі фази з ГЦК-структурою. З фрагменту дифрактограми

AlCrFeNiCuCo_3 (рис. 3.9 ж) видно, що ГЦК_1 і ГЦК_2 тверді розчини відрізняються один від одного лише невеликою розбіжністю в періодах ґраток $a = 0,3590(4)$ нм та $a = 0,3611(9)$ нм відповідно і чіткого розділення їх піків немає навіть на великих кутах дифрактограми.

В таблиці 3.9 показана залежність періодів ґраток твердих розчинів на основі фаз з ОЦК- і ГЦК-структурою для сплавів системи AlCrFeNiCuCo_x , які були розраховані за даними рентгеноструктурного аналізу. Періоди ґраток усіх фаз зменшуються зі збільшенням вмісту кобальту в сплавах. Це пов'язано з тим, що з введенням більшої кількості кобальту в систему зменшується кількість алюмінію (елемента, що має найбільший атомний радіус табл. 3.1).

Таблиця 3.9 – Результати фазового аналізу та теоретичні періоди ґраток фаз сплавів системи AlCrFeNiCuCo_x

Сплав	Фазовий склад		$a_{\text{експ}}$, нм	$a_{\text{теор}}$, нм	Коефіцієнт текстури
	Структура	% мас.			
AlCrFeNiCu	ОЦК	71	0,2887(2)	0,2912	-
	ГЦК	29	0,3643(2)	0,3615	-
$\text{AlCrFeNiCuCo}_{0,5}$	ОЦК	65	0,2879(2)	0,2895	-
	ГЦК	35	0,3629(2)	0,3612	-
AlCrFeNiCuCo	ОЦК	61	0,2878(2)	0,2892	-
	ГЦК	39	0,3625(2)	0,3603	-
AlCrFeNiCuCo_2	ОЦК	14	0,2877(4)	0,2869	-
	ГЦК	86	0,3602(2)	0,3583	$(0,48)_{220}$
AlCrFeNiCuCo_3	ГЦК_1	67	0,3590(4)	0,3572	-
	ГЦК_2	33	0,3611(9)		-

Оскільки хімічний аналіз фазових складових зразків даної системи не проводився, то теоретичний період розраховано за складом шихти (табл. 3.9), що звісно, збільшує похибку обчислення (оскільки не всі елементи рівномірно входять в кристалічні ґратки утворених фаз). Проте розрахований вказаним способом теоретичний період підтверджує думку,

що введення кобальту до даної системи зменшує періоди утворених кристалічних ґраток (з введенням кобальту теоретично розрахований період зменшується). В сплавi AlCrFeNiCuCo_3 період ґратки фази з ГЦК-структурою зменшується настільки, що атоми деяких елементів не в змозі увійти в неї і тому кристалізуються окремо в аналогічну ГЦК₂-структуру з більшим періодом ґратки.

На рисунку 3.10 приведено мікроструктури сплаву AlCrFeNiCu . На даних мікроструктурах спостерігається дендритний характер кристалізації. Дендрити мають переважно пелюсткову форму і не містять включень інших фаз. Не дивлячись на те, що дослідження велось на не травлених шліфах, на мікроструктурах даного зразка спостерігаються межі зерен (GB) (рис. 3.10 а-б). Аналіз даного зразка в рентгенівському випромінюванні показав, що дендрити збагачені хромом та залізом і збіднені ніколом та міддю. В міждендритній області цього сплаву спостерігається зворотна картина: вона збіднена найбільш тугоплавкими металами (хромом, залізом) і збагачена менш тугоплавкими (ніколом, міддю) (рис. 3.10 в-ж). Алюміній, не зважаючи на його великий атомний радіус та низьку температуру плавлення (табл. 3.1), відносно рівномірно входить як в дендрит, так і в міждендритну область (рис. 3.10 з). Підвищений вміст найбільш тугоплавких компонентів сплаву в тілі дендриту, а менш тугоплавких в міждендритній області, є свідченням того, що при кристалізації даного сплаву в першу чергу кристалізується твердий розчин, збагачений більш тугоплавкими елементами. Решта розплаву поступово насичується менш тугоплавкими елементами і їх підвищений вміст спостерігається в міждендритному просторі, який кристалізується при більш низькій температурі.

Під час рентгеноструктурного аналізу (рис. 3.9 а) фази яка б відповідала межам зерен не спостерігаються, ймовірно, внаслідок малої їх частки в загальному об'ємі матеріалу ($1\% \leq$). Детальний аналіз області стику меж зерен при збільшенні 6000 раз (рис. 3.10 к-л) показав, що вони сильно збагачені міддю і збіднені рештою елементів.

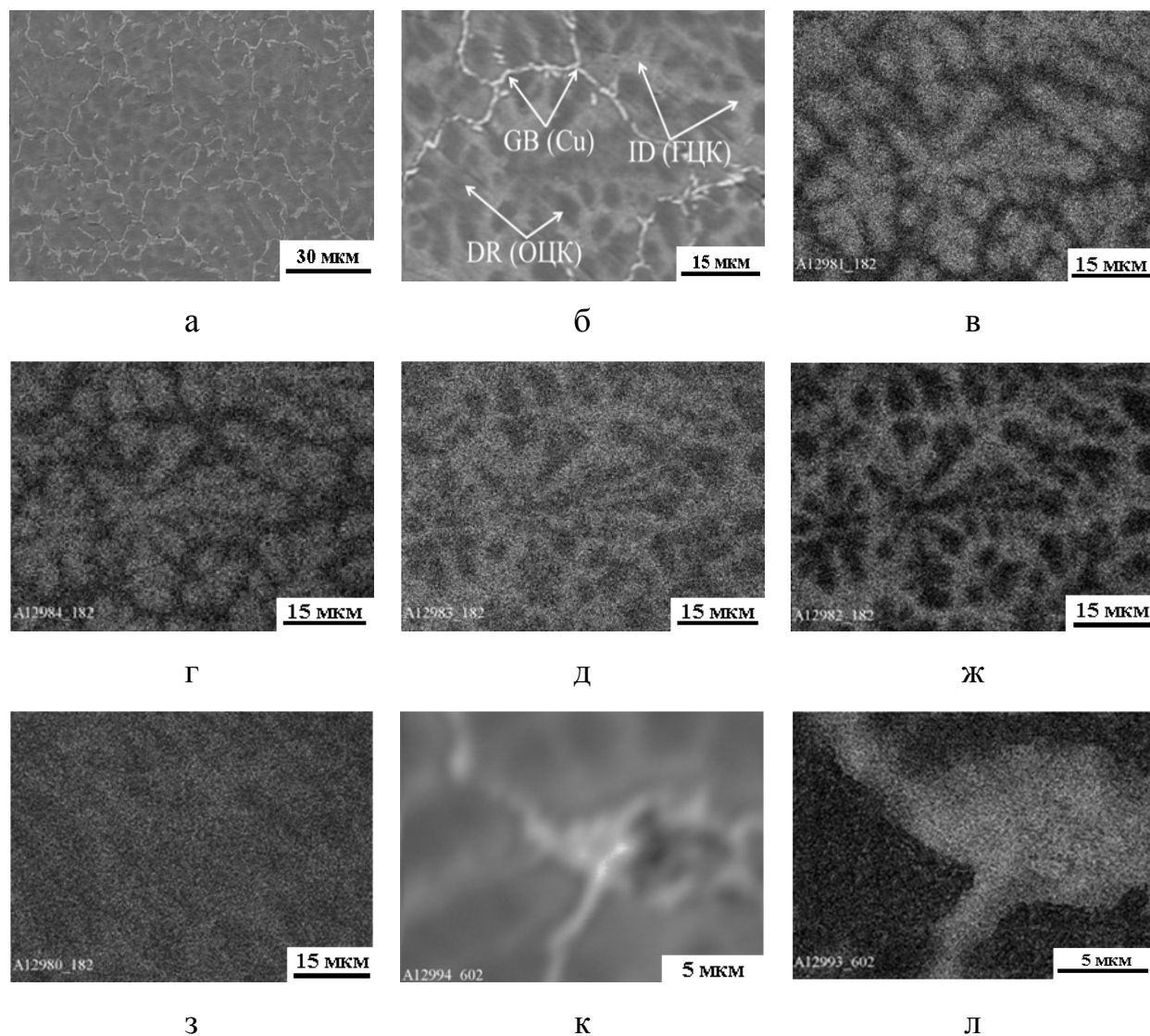


Рис. 3.10 – Мікроструктури сплаву AlCrFeNiCu у відбитих електронах (а-б, к) та в характеристичному випромінюванні: Cr- $K\alpha$ (в), Fe- $K\alpha$ (г), Ni- $K\alpha$ (д), Cu- $K\alpha$ (ж, л), Al- $K\alpha$ (з)

Отже, беручи до уваги результати рентгеноструктурного аналізу та РЕМ, можна зробити висновок, що в зразку AlCrFeNiCu присутні три фазові складові: твердий розчин на основі фази з ОЦК-структурою та періодом ґратки $a = 0,2887(2)$ нм (дендрит), твердий розчин на основі фази з ГЦК-структурою та періодом ґратки $a = 0,3643(2)$ нм (міждендритна область), фаза збагачена міддю і збіднена рештою елементів (границі зерен).

Зразки AlCrFeNiCuCo_{0,5} та AlCrFeNiCuCo також мають дендритний характер кристалізації, але на відміну від сплаву AlCrFeNiCu, в них інша

морфологія фаз (рис. 3.11. а-б). Так, в дендритах сплаву $\text{AlCrFeNiCuCo}_{0,5}$ утворюються коагульовані включення міждендритної фази, що асоціюється з твердим розчином на основі фази з ГЦК-структурою. В сплаві AlCrFeNiCuCo цих включень стає ще більше (рис. 3.11 в-г). Включення світлого кольору рівномірно розподілені по досліджуваній площі шліфа у виді плям та замкнутих контурів.

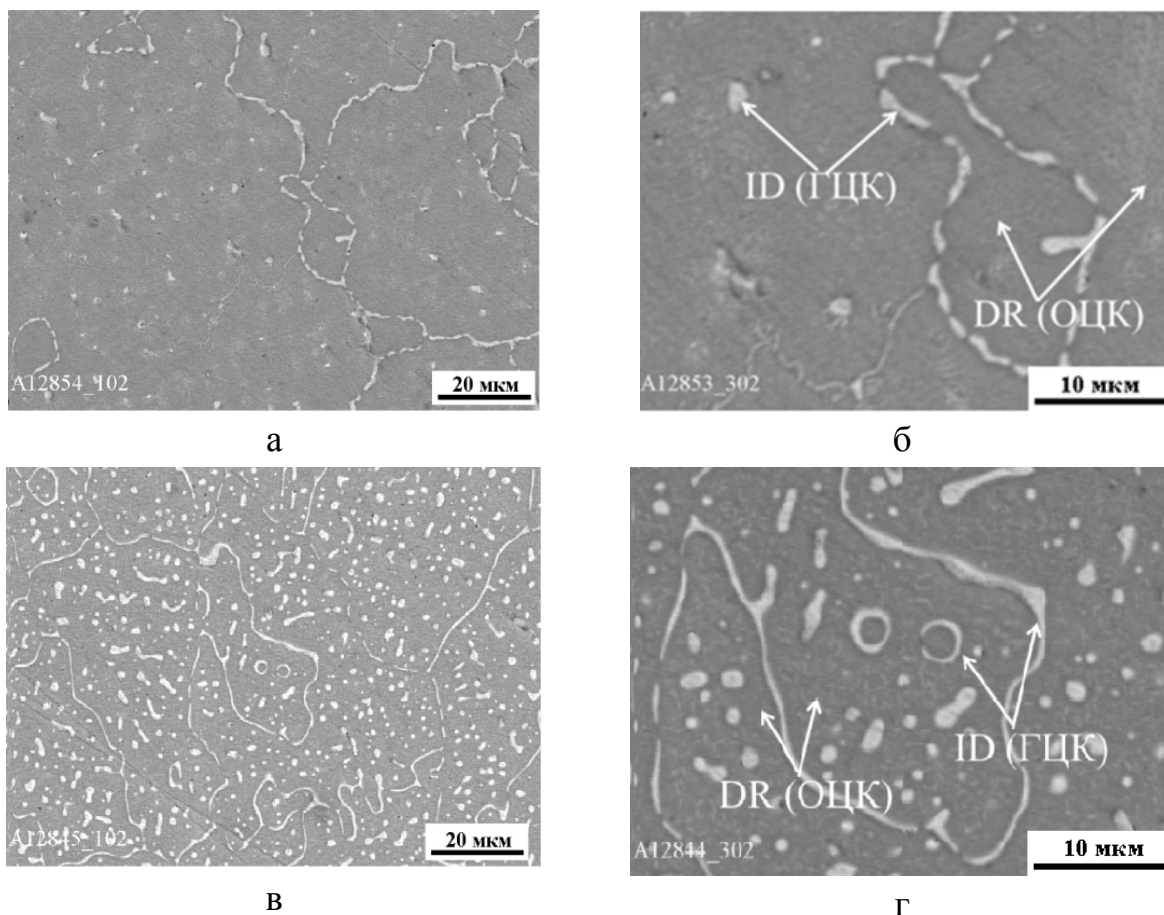


Рис. 3.11 – Мікроструктури литих високоентропійних сплавів системи AlCrFeNiCuCo_x у відбитих електронах в залежності від вмісту кобальту: а-б) $x = 0,5$; в-г) $x = 1$

Отримані мікроструктури сплавів з $x = 0-1,0$ добре узгоджуються з результатами структурного аналізу: зі збільшенням вмісту кобальту в сплавах зростає кількість твердого розчину на основі фази з ГЦК-структурою, що на мікроструктурах має вигляд областей сірого кольору.

Мікроструктура та розподіл елементів в сплаві AlCrFeNiCuCo_2 суттєво відрізняється від попередніх (дендрити тут виділяються в виді

пластівців, що мають сірий колір, а міждендритна область – темний (рис. 3.12.а-в).

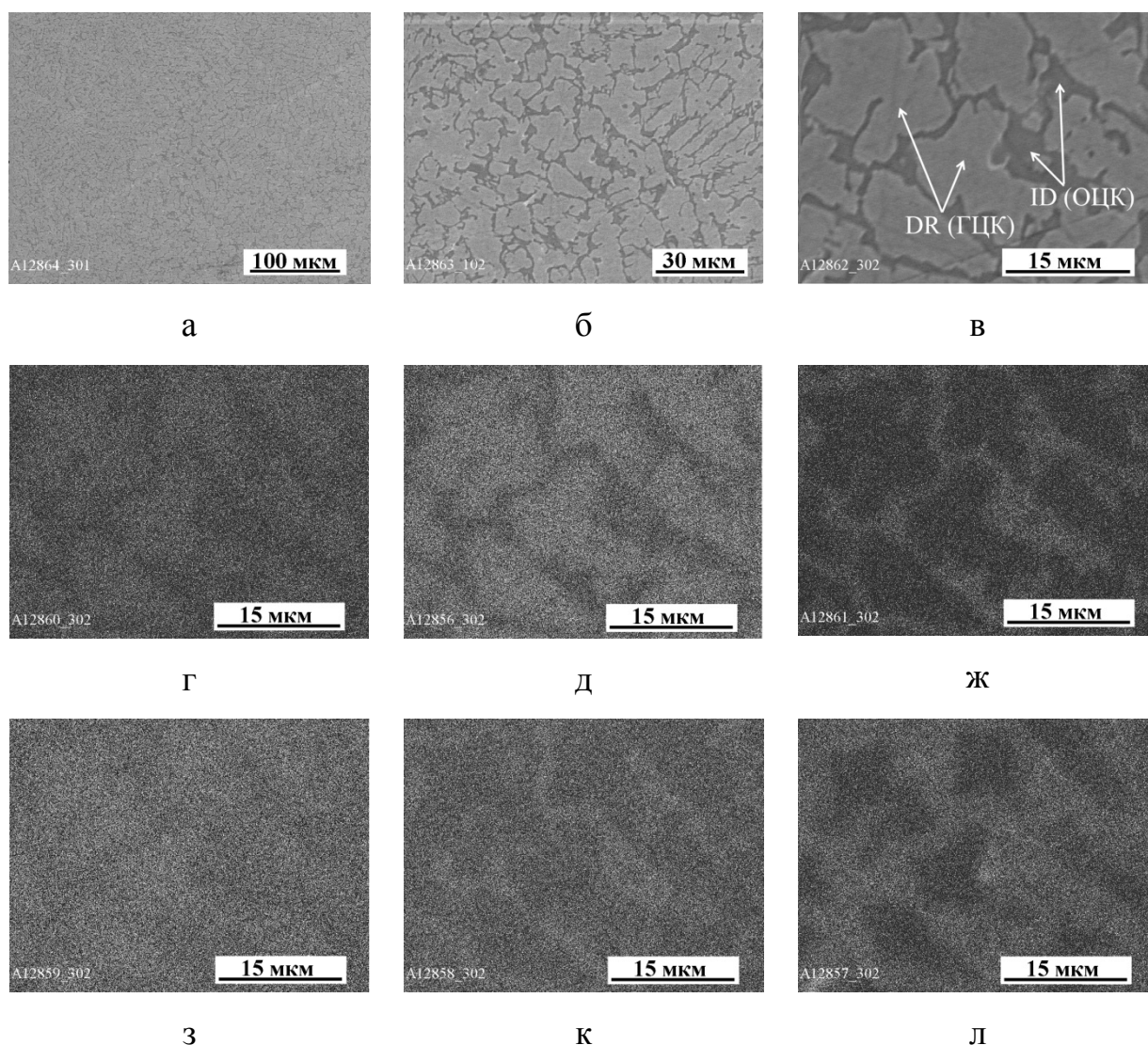


Рис. 3.12 – Мікроструктури сплаву AlCrFeNiCuCo₂ у відбитих електронах (а; б; в) та в характеристичному випромінюванні: Fe- $K\alpha$ (г); Cr- $K\alpha$ (д); Al- $K\alpha$ (ж); Co- $K\alpha$ (з); Ni- $K\alpha$ (к); Cu- $K\alpha$ (л)

Аналіз даного зразка в характеристичному випромінюванні показав, що дендрити суттєво збагачені хромом і збіднені алюмінієм та міддю. В міждендритній області цього сплаву спостерігається зворотна картина: вона збіднена тугоплавким хромом і збагачена менш тугоплавкими елементами – алюмінієм, міддю (рис. 3.12 г-л). Ймовірно висока концентрація алюмінію в міждендритній області і призвела до її кристалізації в фазу на основі твердого розчину з ОЦК-структурою.

Кристалізація сплаву AlCrFeNiCuCo_3 відбувається по іншому механізму, що відрізняється від попередніх. Його мікроструктура (рис. 3.13 а-б) представляє собою матрицю з дендритів, в якій знаходиться в вигляді сірих плям, включення міждендритної фази. Результати рентгеноструктурного аналізу показали, що дендрити і міждендритна область зразка AlCrFeNiCuCo_3 мають однаковий тип кристалічної ґратки і відрізняються лише періодами. Отже, під час кристалізації матричної фази даного зразка (твердий розчин на основі фази з ГЦК-структурою), відбувається відтиснення та нагромадження фронтом кристалізації розплаву, збагаченого елементами, що не в змозі увійти в її кристалічну ґратку з подальшою кристалізацією цього розплаву в аналогічну структуру (ГЦК_2) з більшим періодом ґратки.

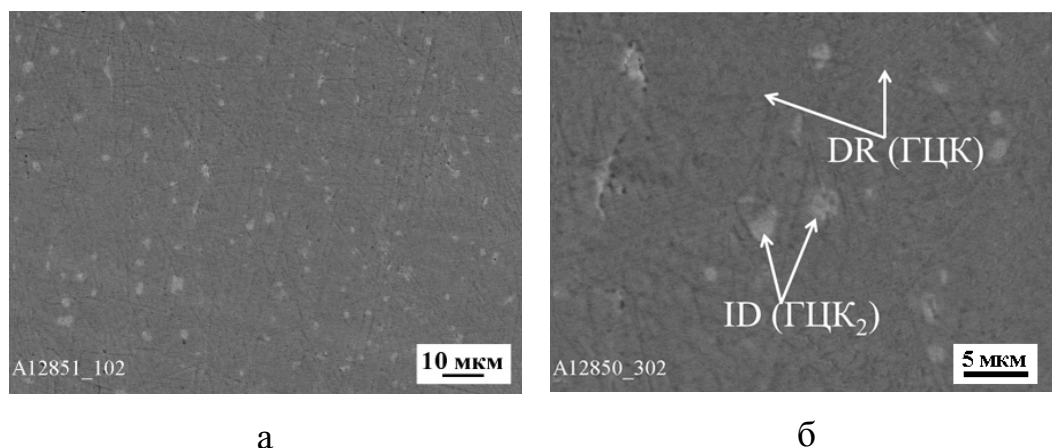


Рис. 3.13 – Мікроструктури литого високоентропійного сплаву AlCrFeNiCuCo_3 у відбитих електронах

На рисунку 3.14 представлено експериментальні значення виміру мікротвердості у всьому інтервалі зміни концентрації кобальту. Зміна мікротвердості має лінійний характер і досягає свого мінімуму при вмісті кобальту $x = 3$. Очевидно, це є наслідком того, що при даній концентрації кобальту сплав повністю кристалізується з утворенням твердого розчину на основі фази з ГЦК-структурою. Зміна експериментально виміряного приведенного модуля Юнга не носить лінійного характеру, ймовірно, це є наслідком двох протилежних тенденцій. Перша – підвищення модуля за

рахунок зменшення періоду ґраток та зниження, внаслідок збільшення кількості твердого розчину на основі фази з ГЦК-структурою, що звичайно характеризується низьким модулем. Як і в системі, що приведена в попередньому підрозділі, найменша різниці між теоретичним і експериментальним модулем пружності спостерігається в п'ятикомпонентному сплаві [109].

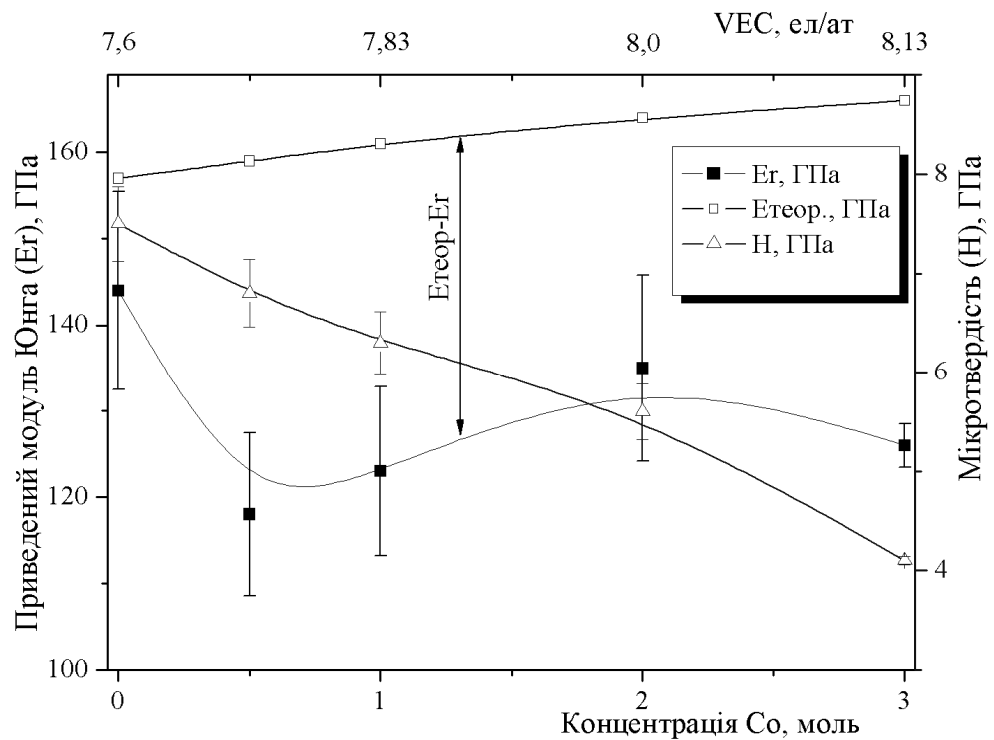


Рис. 3.14 – Концентраційна залежність мікротвердості та приведеного модуля пружності для сплавів системи AlCrFeNiCuCo_x .

Зі збільшенням вмісту кобальту в сплавах відбувається зменшення характеристик пружної деформації та величини межі плинності (табл. 3.10), що пов'язано з ситуацією, коли існують дві протилежні тенденції. Перша – це підвищення цих показників за рахунок зменшення періодів ґраток утворених фаз і друга – їх зниження за рахунок зменшення кількості ОЦК фазової складової.

Таблиця 3.10 – Показники пружних властивостей сплавів системи AlCrFeNiCuCo_x

Пружні властивості	Co ₀	Co _{0,5}	Co ₁	Co ₂	Co ₃
ε_{es} , %	1.28	1.87	1.48	1.28	1.06
σ_{es} , ГПа	1.718	2.087	1.841	1.718	1.258

3.4. Вплив алюмінію

На відміну від купруму, ніколу і кобальту алюміній має 3 електрони на зовнішній орбіталі (табл. 3.1) та інтенсивно знижує середню електронну концентрацію даної системи. На рисунку 3.15 приведено дифрактограми, отримані на сплавах системи CrFeNiCuCoAl_x. Вихідний сплав AlCrFeCoNi має середню електронну концентрацію, розраховану за шихтовим складом VEC = 8,8 ел/ат та кристалізується з утворенням двох твердих розчинів на основі фаз з ГЦК-структурою, які незначно відрізняються один від одного періодом ґратки $a = 0,3584(8)$ нм та $a = 0,3608(8)$ нм (табл. 3.8) і чітке розділення їх піків відбувається на кутах дифрактограм $2\Theta > 70^\circ$. При введенні алюмінію в розплав (рис. 3.15 б), разом з двома твердими розчинами на основі фаз з ГЦК-структурою також з'являється ОЦК фазова складова.

Еквіатомний сплав CrFeNiCuCoAl вже досить детально вивчений у вищенаведених підрозділах даної роботи та ряду статей [10, 91, 102, 110-112]. Результати рентгеноструктурного аналізу приведені на рисунку 3.15 та таблиці 3.8 узгоджуються з публікаціями [10,102, 110]. Але згідно даних таблиць 3.2, 3.6, 3.9, рисунків 3.2 в, 3.7 в, 3.11 в-г та робіт [91, 111-112] в даному еквіатомному сплаві дифрактометричними дослідженнями та електронною мікроскопією реєструється тільки один, а не два твердих розчина на основі фази з ГЦК-структурою. На нашу думку, це може бути як наслідком різної швидкості кристалізації розплаву (висока швидкість кристалізації запобігає утворенню вторинних структур), так і впливом

домішок. Оскільки ми та інші дослідники працюємо на різній по чистоті сировині, то процеси ліквідації і зародкоутворення, а значить і формування фаз можуть в деякій мірі відрізнятися від плавки до плавки.

При $x = 2$ і більших концентраціях алюмінію в системі CrFeNiCuCoAl_x , у твердому розчині на основі фази з ОЦК-структурою спостерігається пік (100) від впорядкування по структурному типу B2.

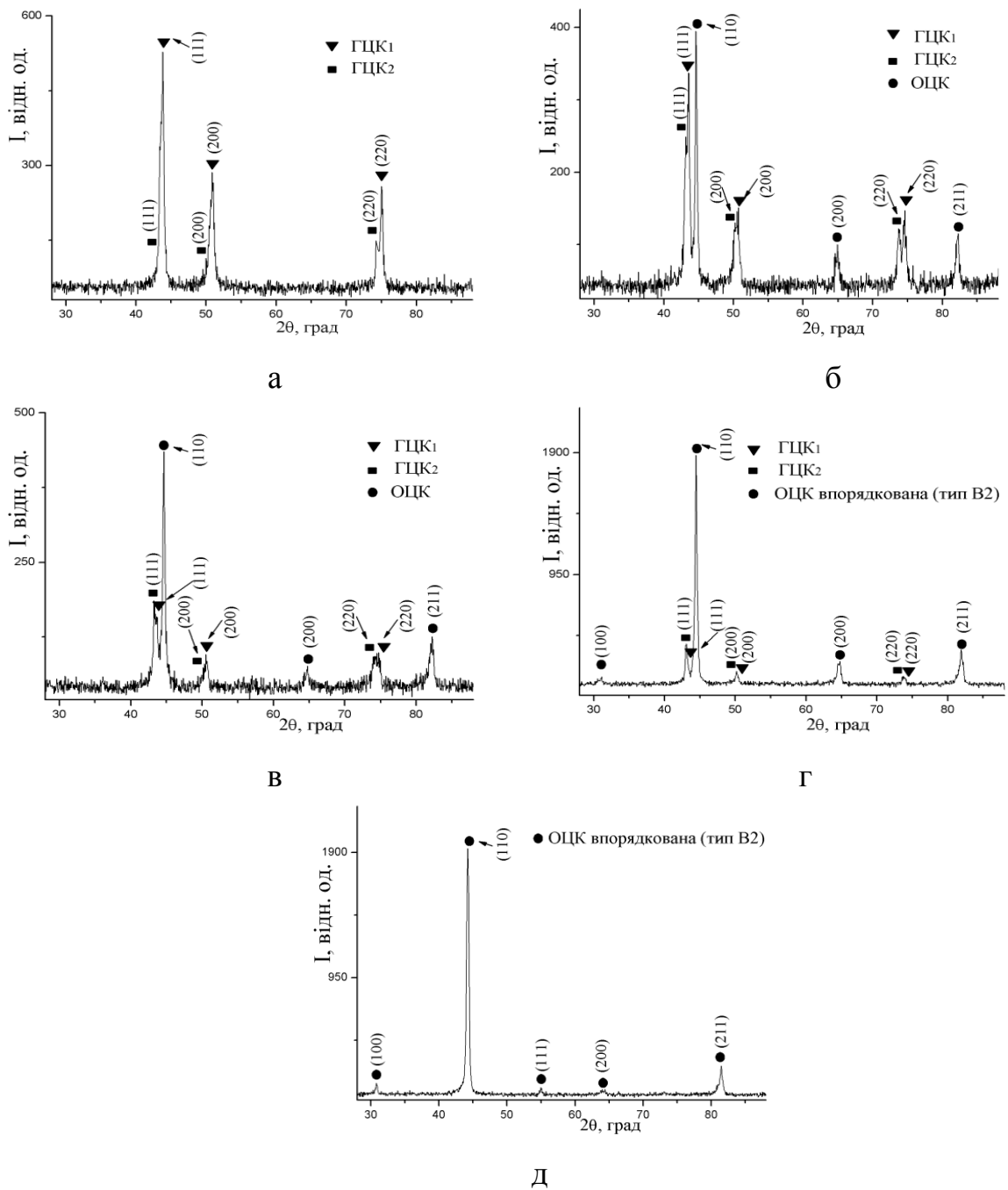


Рис. 3. 15 – Дифрактограми сплавів системи CrFeNiCuCoAl_x , в залежності від вмісту Al: а) $x = 0$; б) $x = 0.5$; в) $x = 1$; г) $x = 2$; д) $x = 3$ (монохроматичне $\text{Cu-K}\alpha$ випромінювання)

На дифрактограмі сплаву CrFeNiCuCoAl_3 реєструється тільки твердий розчин на основі фази з ОЦК-структурою. Зміна масового співвідношення фаз в залежності від вмісту алюмінію у сплавах системи CrFeNiCuCoAl_x представлена в таблиці 3.11. Таким чином, зі збільшенням вмісту алюмінію фазовий склад змінюється від двох твердих розчинів на основі фази з ГЦК-структурою до одного з ОЦК-структурою. Отже, на основі даних кількісного рентгеноструктурного аналізу (табл. 3.11) можна сказати про те, що алюміній активно сприяє утворенню в системі CrFeNiCuCoAl_x твердого розчину на основі фази з ОЦК-структурою.

Таблиця 3.11 – Результати фазового аналізу та теоретичні періоди ґраток фаз сплавів системи CrFeNiCuCoAl_x

Сплав	Фазовий склад		$a_{\text{експ}}$, нм	$a_{\text{теор}}$, нм
	Структура	% мас.		
CrFeNiCuCo	ГЦК ₁	65,5	0,3584(8)	0,3496
	ГЦК ₂	34,5	0,3608(8)	0,3585
$\text{CrFeNiCuCoAl}_{0,5}$	ГЦК ₁	38	0,3600(8)	0,3537
	ГЦК ₂	33	0,3629(8)	0,3601
	ОЦК	29	0,2873(3)	0,2853
CrFeNiCuCoAl	ГЦК ₁	16,5	0,3602(8)	0,3577
	ГЦК ₂	30	0,3630(8)	0,3628
	ОЦК	53,5	0,2876(3)	0,2893
CrFeNiCuCoAl_2	ГЦК ₁	6	0,3617(9)	0,3644
	ГЦК ₂	17	0,3634(9)	0,3675
	ОЦК	77	0,2881(2)	0,2932
CrFeNiCuCoAl_3	ОЦК	100	0,2898(2)	0,2961

Крім кількісної та якісної зміни фазового складу в системі відбувається також зміна періодів ґраток фаз, що утворюються (табл. 3.11). Ця зміна теж має залежність від концентрації алюмінію. Зі збільшенням вмісту алюмінію в розплаві періоди ґраток усіх фаз зростають. Очевидно цьому сприяє те, що алюміній серед усіх елементів сплаву має найбільший атомний радіус (табл. 3.1), і, відповідно, величини теоретично розрахованих

періодів зростають. Отже, на основі цього можна судити про те, що алюміній входить в усі фазові складові даної системи сплавів у всьому досліджуваному концентраційному інтервалі. Але зростання періодів ґраток фаз не носить лінійний характер. Це може бути пояснено тим, що при додаванні алюмінію відбувається утворення і подальше збільшення твердого розчину на основі фази з ОЦК-структурою, до того ж при $x = 2$ та $x = 3$ проходять процеси його впорядкування. Все це призводить до перерозподілу елементів в фазах та між ними.

Мікроструктури сплавів і хімічний склад фаз приведено на рисунку 3.16 та таблиці 3.12. Як і фазовий склад, мікроструктури сплавів суттєво змінюються по мірі збільшення вмісту алюмінію. Вихідний сплав CrFeNiCuCo має дендритний характер кристалізації, причому дендрити та міждендритна область (згідно з результатами структурного аналізу) мають однаковий тип кристалічної ґратки. Згідно даних таблиці 3.12, міждендритна область цього сплаву сильно ($> 70\%$ мас.) збагачена міддю. При зіставленні результатів кількісного рентгеноструктурного аналізу (табл. 3.11) з мікроструктурою (рис. 3.16 а), приходимо до висновку, що дендрити і міждендритна область це тверді розчини на основі фаз з ГЦК₁- та ГЦК₂-структурами відповідно.

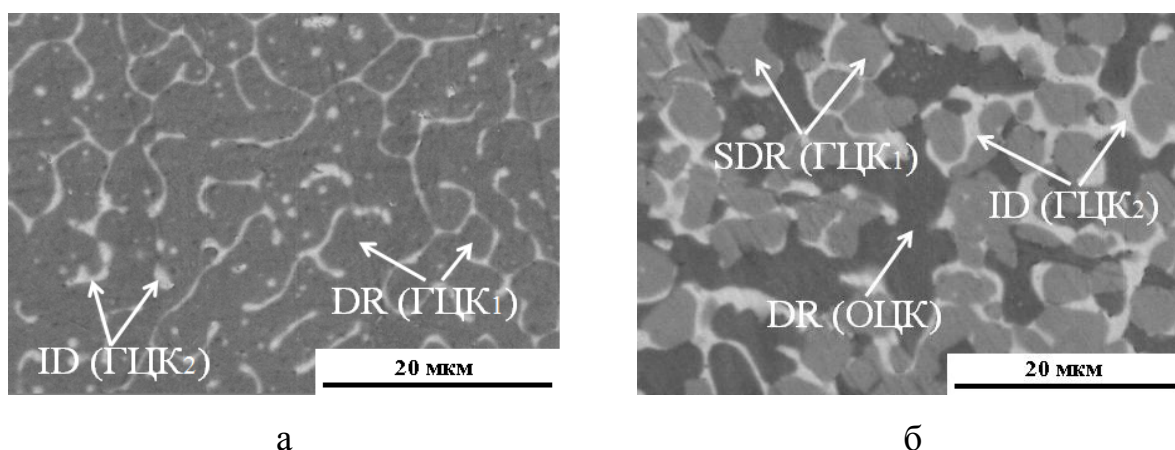
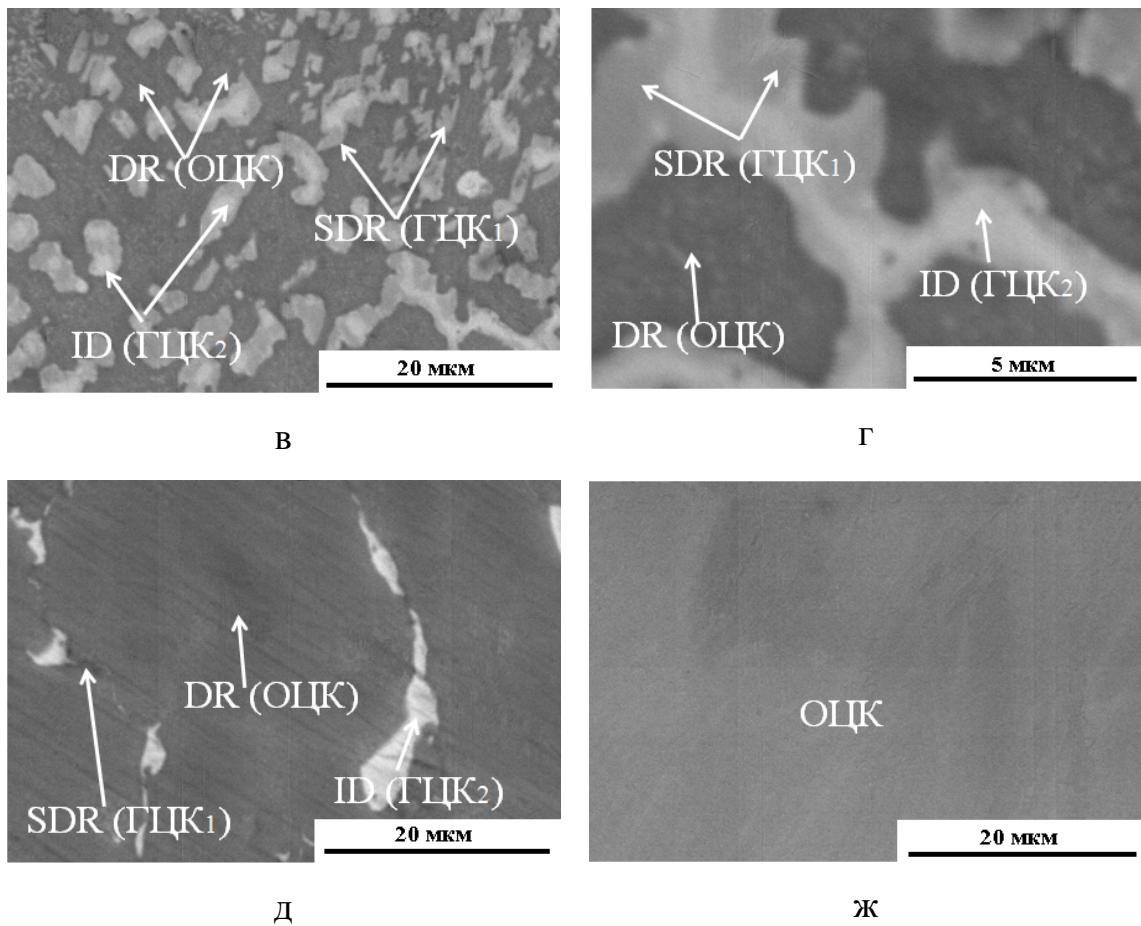


Рис. 3.16 – Мікроструктури литих високоентропійних сплавів системи CrFeNiCuCoAl_x у відбитих електронах в залежності від вмісту алюмінію: а) $x = 0$; б) $x = 0,5$; аркуш 1



в-г) $x = 1$; д) $x = 2$; ж) $x = 3$;

Рис. 3.16, аркуш 2

Введення 0,5 моль алюмінію в сплав CrFeNiCuCoAl_{0.5} призводить до появи ще одної складової – вторинних дендритів. Аналіз хімічного складу темної області мікроструктури показує, що вона збагачена залізом, кобальтом, хромом та збіднена міддю (табл. 3.12). Оскільки в даній області домінують найбільш тугоплавкі елементи, ми її асоціюємо з дендритом. Хімічний аналіз світлої області мікроструктури (рис. 3.16 б) показує, що вона збіднена всіма компонентами, крім міді (табл. 3.12). На основі цього можна припустити, що саме ця область є міждендритною, оскільки вона буде кристалізуватися останньою. Варто відмітити, що вміст в міждендритній області самого легкоплавкого елементу алюмінію є найнижчим. Сірою фазою на даній мікроструктурі буде відповідно

вторинний дендрит, який судячи з мікроструктури кристалізується самостійно з рідкої фази.

Таблиця 3.12 – Хімічний склад (% ат.), середня електронна концентрація фазових складових системи BeCrFeNiCuCoAl_x

Сплав	Місце Аналізу	Al	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	VEC, ел/ат
Al_0	NC	0	20	20	20	20	20	8,8
	DR	0	20	22.5	23.3	22	12.2	8,63
	ID	0	5	4.6	3.8	9.6	77	10,44
$\text{Al}_{0,5}$	NC	9	18,2	18,2	18,2	18,2	18,2	8,27
	DR	8	19	23	22	18	10	8,1
	SDR	7	14	23	24	19	13	8,38
	ID	6	4	7	5	16	62	9,85
Al_1	NC	16,7	16,7	16,7	16,7	16,7	16,7	7,83
	DR	17	25	21	18	12	7	7,28
	SDR	15	20	20	19	14	12	7,68
	ID	14	7	8	9	12	50	8,99
Al_2	NC	28.6	14,3	14,3	14,3	14,3	14,3	7,14
	DR	29	17.5	15.5	14.5	13.5	10	6,91
	SDR	20	12	11	9	8	40	8,21
	ID	18	1,5	3	3	5	69.5	9,28
Al_3	NC	37.5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	6,63

Хімічний аналіз світлої області мікроструктури (рис. 3.16 б) показує, що вона збіднена всіма компонентами, крім міді (табл. 3.12). На основі цього можна припустити, що саме ця область є міждендритною, оскільки вона буде кристалізуватися останньою. Варто відмітити, що вміст в міждендритній області самого легкоплавкого елементу алюмінію є найнижчим. Сірою фазою на даній мікроструктурі буде відповідно вторинний дендрит, який судячи з мікроструктури кристалізується самостійно з рідкої фази.

Мікроструктура та розподіл елементів між дендритом та міждендритною областю еквіатомного сплаву мають схожу морфологію та закономірність, як і в випадку з попереднім сплавом, але є певні відмінності. Так зменшення загального вмісту міді в сплаві робить контраст

між вторинними дендритами та міждендритною областю ледь помітним (рис. 3.16 в-г). Кристалізація цього зразку відрізняється від попереднього ще й тим, що зародження вторинного дендриту відбувається гетерогенно на поверхні первинного та наслідує його геометрію, хоча той і має іншу ґратку.

На мікроструктурі сплаву CrFeNiCuCoAl_2 вторинні дендрити виділяються у вигляді тонкого прикордонного шару між первинними дендритами та міждендритною областю (рис. 3.16 д). Оскільки хімічний аналіз здійснювався з площі $\sim 1 \text{ мкм}^2$, куди одночасно потрапляє первинний і вторинний дендрити, то точність визначення хімічного складу вторинного дендриту має значно менше значення в порівнянні з іншими структурними складовими. Мікроструктура сплаву CrFeNiCuCoAl_3 не містить слідів вторинних фаз (рис. 3.16 ж).

Зіставивши результати структурного аналізу (тип кристалічної ґратки фази, її кількість і період) з локальним хімічним аналізом та мікроструктурами, приходимо до висновків: первинні дендрити (DR) на рисунку 3.16 б-д це ОЦК, вторинні дендрити (SDR) – ГЦК₁, міждендритна область (ID) – ГЦК₂ фазові складові дифрактограм (рис. 3.15).

На рисунку 3.17 представлено експериментальні значення мікротвердості і приведенного модуля Юнга для досліджуваних сплавів у всьому інтервалі зміни концентрації алюмінію. Зміна мікротвердості носить монотонний характер і досягає свого максимуму, коли сплав повністю складається з твердого розчину на основі фази з ОЦК-структурою. Закономірність зміни мікротвердості співпадає з характером зміни масового співвідношення твердих розчинів на основі фаз з ОЦК- і ГЦК-структурами.

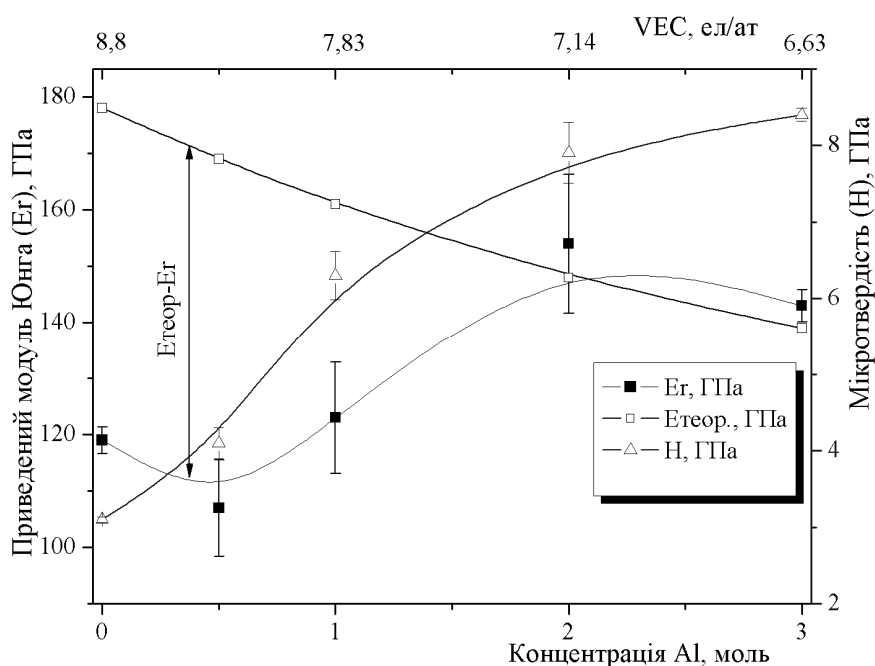


Рис. 3.17 – Концентраційна залежність мікротвердості та приведенного модуля пружності для сплавів системи CrFeNiCuCoAl_x .

Зміна приведенного модуля Юнга не носить монотонного характеру, а має максимум при $x = 2$. Утворення даного максимуму на кривій приведенного модуля Юнга можна пояснити двома протилежними тенденціями. Перша – це підвищення модуля пружності за рахунок ініціювання появи твердого розчину на основі фази з ОЦК-структурою і друга – зниження модуля внаслідок збільшення періоду ґраток. При вмісті алюмінію 2 моль друга тенденція перемагає. Також при вмісті алюмінію 2 моль і більше, експериментально виміряний модуль пружності (E_r) приймає значення близькі до теоретичного розрахованого модулю ($E_{\text{теор}}$). Це пояснюється тим, що маючи малий приведений модуль $E = 73$ ГПа (табл. 2.2) алюміній вніс помітний вклад в зниження розрахункової величини $E_{\text{теор}}$ модуля сплаву (крива теоретично розрахованого модуля пружності знижується). В той же час знаходячись в складі 6-ти компонентного сплаву він активно сприяв утворенню ОЦК-структури (яка характеризується вищим модулем ніж ГЦК) і вніс незначний вклад в ослаблення сил зв'язку

між атомами сплаву. В результаті розраховане значення модуля пружності виявилось близьким до експериментального [113].

Показники пружної деформації та межі плинності в сплавах даної системи зростають пропорційно збільшенню в них вмісту алюмінію (табл. 3.13).

Таблиця 3.13 – Показники пружних властивостей сплавів системи CrFeNiCuCoAl_x

Пружні властивості	Al_0	$\text{Al}_{0,5}$	Al_1	Al_2	Al_3
$\varepsilon_{\text{es}}, \%$	0.84	1.23	1.48	1.71	1.95
$\sigma_{\text{es}}, \text{ГПа}$	0.951	1.258	1.841	2.424	2.578

3.5. Вплив заліза

Для вихідного сплаву AlCrCoNiCu середня електронна концентрація становить $\text{VEC} = 7.8$ ел/ат. Завдяки тому, що ферум має 8 ел/ат на зовнішній орбіталі (табл. 3.1) середня електронна концентрація системи AlCrCoNiCuFe_x залишається майже не змінною у всьому досліджуваному концентраційному інтервалі зміни вмісту феруму і становить $\text{VEC} \approx 7.9$ ел/ат. Це свідчить про те, що кожен сплав має складатися з суміші твердих розчинів на основі фаз з ГЦК- і ОЦК-структурами, причому співвідношення фаз, а також мікроструктури та відповідно механічні властивості, не повинні суттєво відрізнятися. Рентгеноструктурний аналіз частково підтверджує цю думку. Дійсно, жоден з досліджуваних сплавів не містить більше двох фаз (рис. 3.18), фазовий склад кожного з них – тверді розчини на основі фаз з ОЦК-структурою (з впорядкуванням по типу B2) та ГЦК, крім сплаву AlCrCoNiCuFe_2 та AlCrCoNiCuFe_3 , де впорядкування в твердому розчині на основі фази з ОЦК-структурою вже не спостерігається (рис. 3.18 г-д).

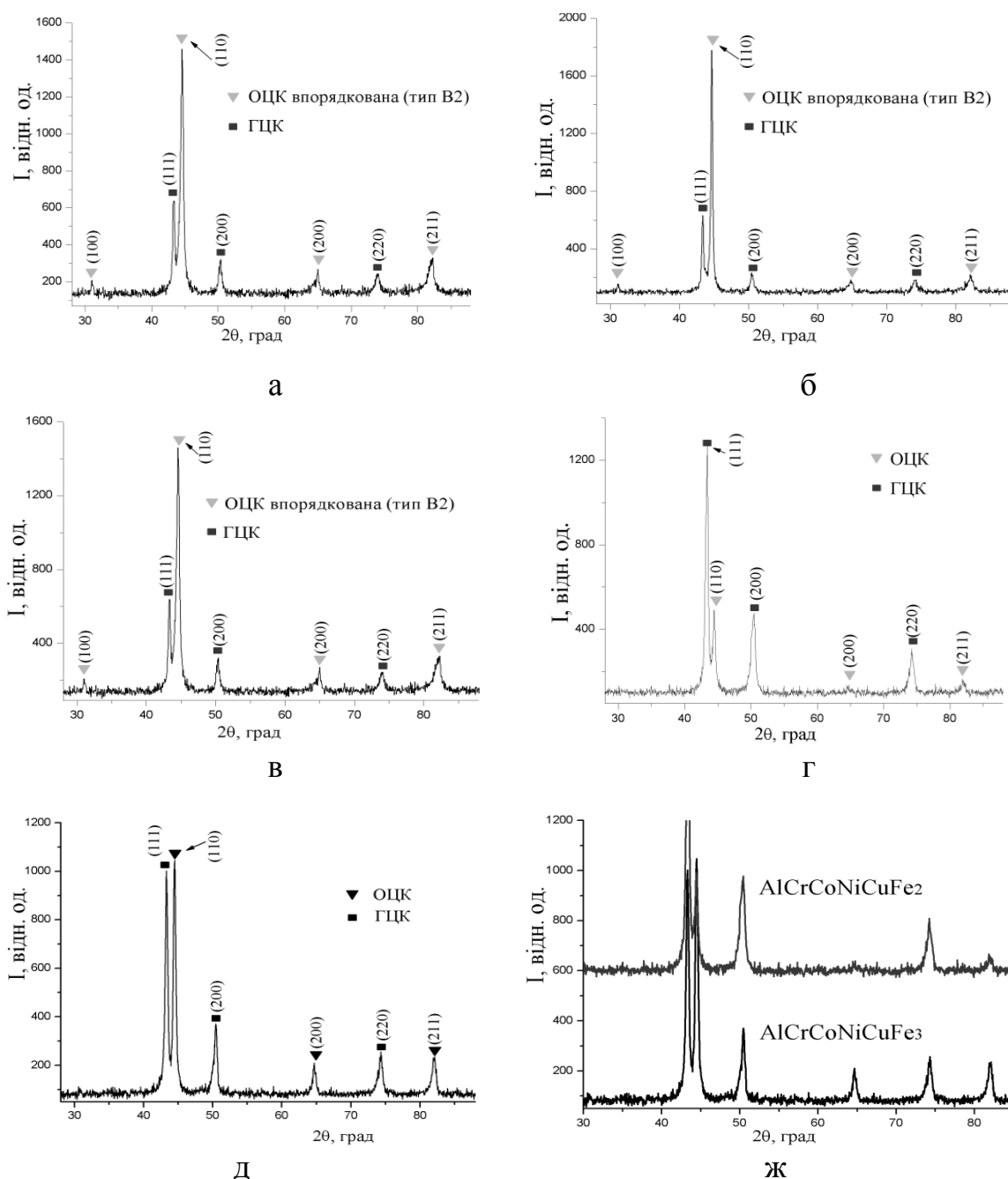


Рис. 3. 18 – Дифрактограми сплавів системи AlCrCoNiCuFe_x , в залежності від вмісту заліза: а) $x = 0$; б) $x = 0.5$; в) $x = 1$; г) $x = 2$ д) $x = 3$ ж) $x = 2-3$ (монохроматичне $\text{Cu-K}\alpha$ випромінювання)

Але не існує залежності між кількісним співвідношенням фаз та вмістом феруму в системі (таб. 3.10). При $x = 0$ і $x = 0.5$ кількість твердого розчину на основі фази з ОЦК-структурою складає 66 і 61 % мас., відповідно, при $x = 1$ кількість твердого розчину на основі фази з ОЦК-структурою максимальна – 72,5 % мас., коли $x = 2$ в сплаві реєструється

мінімум ОЦК фазової складової – 13.5 % мас., при $x = 3$ кількість твердого розчину з ОЦК-структурою зростає до 37 % мас.

Однією з причин, яка викликає таку різницю в співвідношенні фаз може бути зональна ліквідація. Подібне явище спостерігалось в роботах [114-115]. Для перевірки цієї гіпотези був проведений загальний хімічний аналіз кожного злитку зі сторони контакту сплаву з подиною і на протилежній їй стороні. Хімічний склад протилежних поверхонь злитків співпадає між собою і відповідає заявленому. Це свідчить про відсутність в даній системі сплавів зональної ліквідації.

Звертає на себе увагу той факт, що додавання феруму, атомний радіус якого є одним з найменших серед елементів даного сплаву, призводить до послідовного зниження періодів ґраток твердих розчинів (табл. 3. 14). Так, період твердого розчину на основі фази з ОЦК-структурою знизився зі значення 0,2890(2) нм для сплаву AlCrCoNiCu до 0,2877(2) нм у сплаві AlCrCoNiCuFe₃ і для твердого розчину на основі фази з ГЦК-структурою з 0,3638(2) до 0,3612(2) нм відповідно. Причому в сплавах AlCrCoNiCuFe₂ та AlCrCoNiCuFe₃ ідентичні фазові складові мають однакові періоди ґраток (рис. 3.18 ж).

Таблиця 3.14 – Результати фазового аналізу та теоретичні періоди ґраток фаз сплавів системи AlCrCoNiCuFe_x

Сплав	Фазовий склад		a _{експ} , нм	a _{теор} , нм
	Структура	% мас.		
AlCrCoNiCu	ОЦК	66	0,2890(2)	0,2890
	ГЦК	34	0,3638(2)	0,3638
AlCrCoNiCuFe _{0,5}	ОЦК	61	0,2885(2)	0,2907
	ГЦК	39	0,3637(2)	0,3618
AlCrCoNiCuFe	ОЦК	72,5	0,2878(2)	0,2885
	ГЦК	27,5	0,3627(2)	0,3628
AlCrCoNiCuFe ₂	ОЦК	13,5	0,2877(2)	0,2761
	ГЦК	86,5	0,3612(2)	0,3553
AlCrCoNiCuFe ₃	ОЦК	37	0,2877(2)	0,2898
	ГЦК	63	0,3612(2)	0,3517

На рисунку 3.19 приведено мікроструктури литих сплавів AlCrCoNiCuFe_x з різним вмістом заліза. Сплави мають типові для литва дендритні структури. Морфологія і розміри дендритів і міждендритної області в цій системі сплавів, як видно з рисунку 3.19 різноманітні. Якщо на мікроструктурах рисунку 3.19 а-в та д дендрити мають темний колір, а міждендритна область сірий, то в сплаві AlCrCoNiCuFe_2 (рис. 3.19 г) дендрити мають сірий колір, а відповідно міждендритна область – темний.

В таблиці 3.15 представлено хімічний склад дендритів та міждендритних областей сплавів даної системи, отриманий за допомогою мікрорентгеноспектрального аналізу. В цій системі, як і в інших приведених вище, також спостерігається суттєва ліквідація міді між фазовими складовими сплаву.

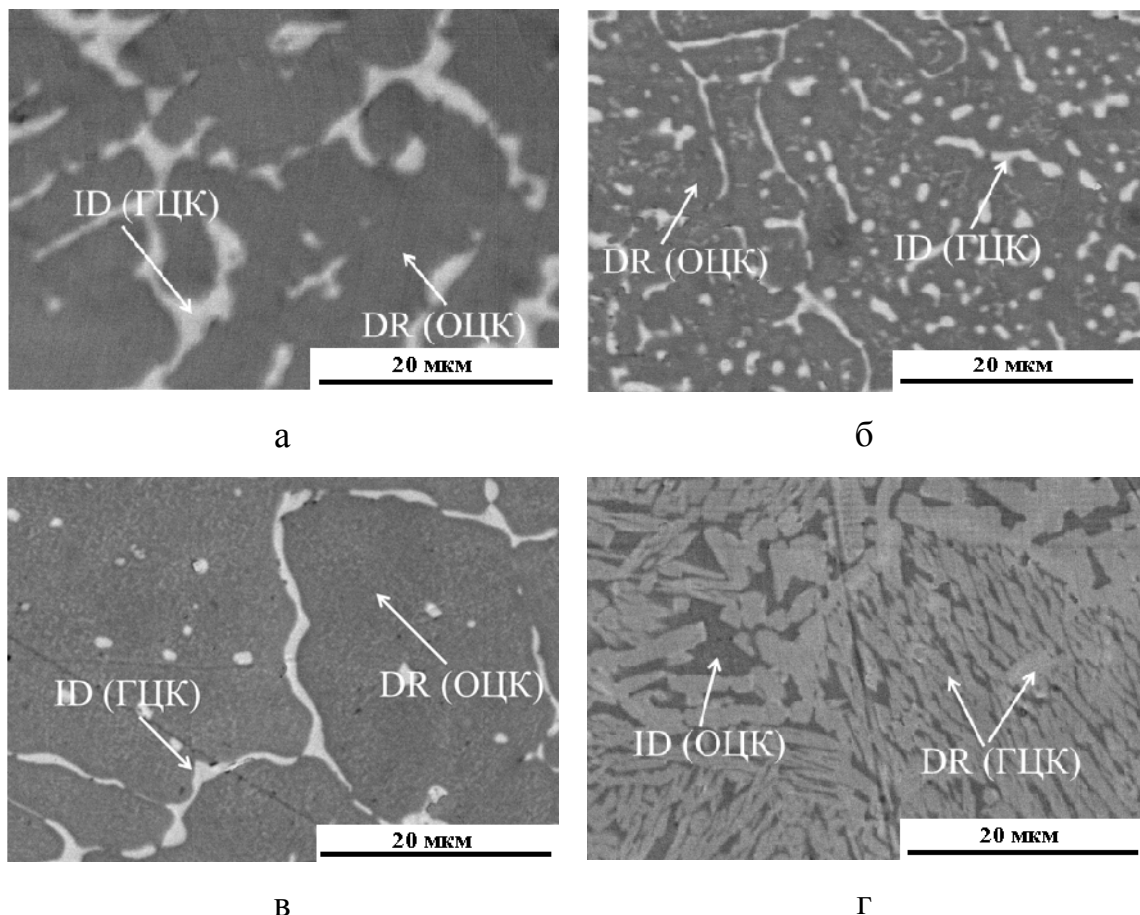
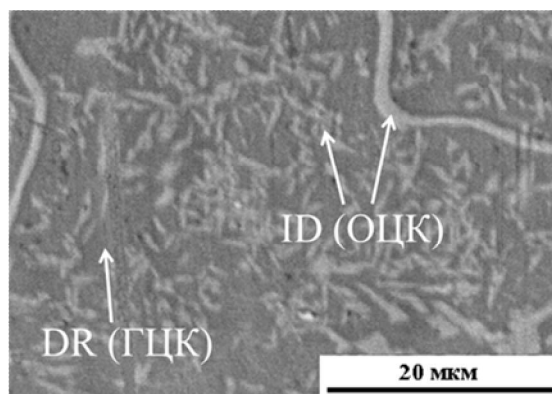


Рис. 3.19 – Мікроструктури литих високоентропійних сплавів системи AlCrCoNiCuFe_x у відбитих електронах ($\times 2500$) в залежності від вмісту заліза: а) $x = 0$; б) $x = 0.5$; в) $x = 1$; г) $x = 2$; аркуш 1



Д

д) $x = 3$;

Рис. 3.19, аркуш 2

Таблиця 3.15 – Хімічний склад (% ат.), середня електронна концентрація фазових складових системи ВЕСів AlCrCoNiCuFe_x

Сплав	Місце аналізу	Al	Co	Cr	Cu	Fe	Ni	VEC, ел./ат
AlCrCoNiCu	NC	20	20	20	20	0	20	7,8
	DR	22	20	25	11	0	22	7,2
	ID	13	8	6	58	0	15	9,35
$\text{AlCrCoNiCuFe}_{0,5}$	NC	18,2	18,2	18,2	18,2	9	18,2	7,82
	DR	24	16	16	14	9	21	6,76
	ID	17	18	15	27	5	18	7,8
AlCrCoNiCuFe	NC	16,7	16,7	16,7	16,7	16,7	16,7	7,83
	DR	15	20	25	7	21	12	5,72
	ID	14	9	7	50	8	12	8,35
AlCrCoNiCuFe_2	NC	14,3	14,3	14,3	14,3	28,6	14,3	7,86
	DR	10	10	14	18	31	17	8,20
	ID	15	12	17	8	35	13	7,58
AlCrCoNiCuFe_3	NC	12,5	12,5	12,5	12,5	37,5	12,5	7,88
	DR	11	14	14	12	37	12	7,91
	ID	18	12	11	13	33	13	7,65

Значення мікротвердості (рис. 3.20) добре узгоджуються з результатами рентгеноструктурного аналізу – чим більша кількість в сплаві твердого розчину на основі фази з ОЦК-структурою, тим вища його мікротвердість. Сплав AlCrCoNiCuFe_2 має найвищий вміст твердого

розчину на основі фази з ГЦК-структурою і, відповідно, найнижчу мікротвердість. Приведений модуль Юнга такої закономірності не має [116].

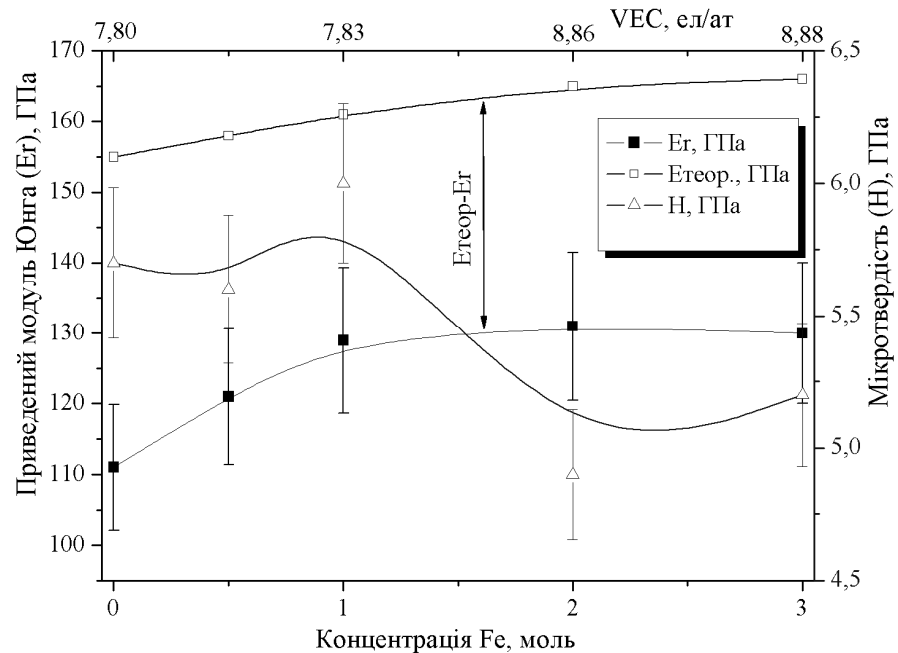


Рис. 3.20 – Концентраційна залежність мікротвердості та приведенного модуля пружності для сплавів системи AlCrCoNiCuFe_x .

Показники пружної деформації та межі плинності в сплавах даної системи пропорційної залежності від збільшення в них вмісту заліза не мають (табл. 3.16).

Таблиця 3.16 – Показники пружних властивостей сплавів системи AlCrCoNiCuFe_x

Пружні властивості	Fe_0	$\text{Fe}_{0,5}$	Fe_1	Fe_2	Fe_3
$\varepsilon_{\text{es}}, \%$	1.66	1.28	1.48	1.16	1.63
$\sigma_{\text{es}}, \text{ГПа}$	2.056	1.596	1.841	1.381	2.455

3.6. Вплив хрому

На рис. 3.21 приведено дифрактограми отримані на сплавах системи FeNiCuCoAlCr_x . Згідно цих даних всі сплави кристалізуються у виді твердих розчинів на основі фаз з ОЦК- та ГЦК-структурами. Варто відмітити, що в

еквіатомному сплаві у твердому розчині на основі ОЦК фазової складової фіксується впорядкування по структурному типу В2.

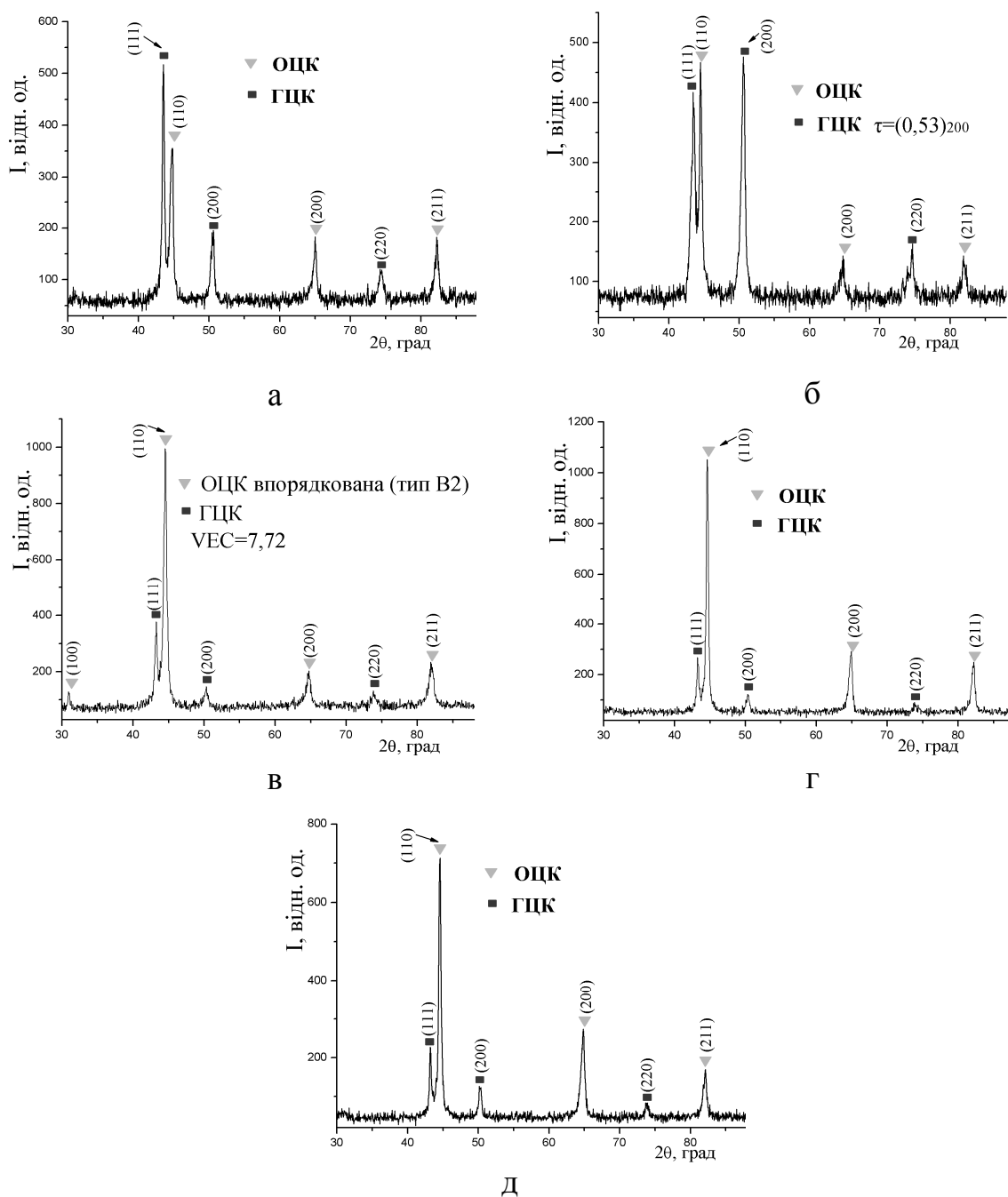


Рис. 3. 21 – Дифрактограми сплавів системи FeNiCuCoAlCr_x , в залежності від вмісту заліза: а) $x = 0$; б) $x = 0.5$; в) $x = 1$; г) $x = 2$ д) $x = 3$ ж) $x = 2-3$ (монохроматичне $\text{Cu-K}\alpha$ випромінювання)

Оскільки хром має 6 електронів на зовнішній орбіталі то нами постійно фіксувалося збільшення кількості ОЦК фазової складової. В таблиці 3.17 представлено результати кількісного рентгеноструктурного

аналізу. З даних таблиці видно, що при зміні вмісту хрому від 0 до 3 моль кількість твердого розчину на основі фази з ОЦК-структурою збільшується від 37 до 80 % мас. і ймовірно при більш високій концентрації хрому сплави можуть бути однофазними. В таблиці 3.17 також представлена залежність періодів ґраток твердих розчинів сплавів досліджуваної системи, які були розраховані за допомогою повнопрофільного аналізу. У даних сплавах функціональної залежності між періодами ґраток та кількістю хрому в системі не виявлено. Оскільки хімічний аналіз фазових складових сплавів даної системи не проводився, то теоретичний період розраховано за шихтовим складом.

Таблиця 3.17 – Результати фазового аналізу та теоретичні періоди ґраток фаз сплавів системи FeNiCuCoAlCr_x

Сплав	Фазовий склад		$a_{\text{експ}}$, нм	$a_{\text{теор}}$, нм
	Структура	% мас.		
FeNiCuCoAl	ОЦК	37	0,2872(3)	0,2887
	ГЦК	63	0,3611(2)	0,3623
FeNiCuCoAlCr _{0,5}	ОЦК	40	0,2873(3)	0,2887
	ГЦК	60	0,3609(3)	0,3609
FeNiCuCoAlCr	ОЦК	65	0,2875(2)	0,2892
	ГЦК	35	0,3620(3)	0,3603
FeNiCuCoAlCr ₂	ОЦК	75	0,2864(2)	0,2889
	ГЦК	25	0,3606(3)	0,3580
FeNiCuCoAlCr ₃	ОЦК	80	0,2864(2)	0,2886
	ГЦК	20	0,3610(5)	0,3562

На рисунку 3.22 представлено експериментальні значення виміру мікротвердості та модуля пружності. Ці величини прямо пропорційно залежать від вмісту хрому в сплавах та досягають свого максимуму при його вмісті $x = 3$ моль.

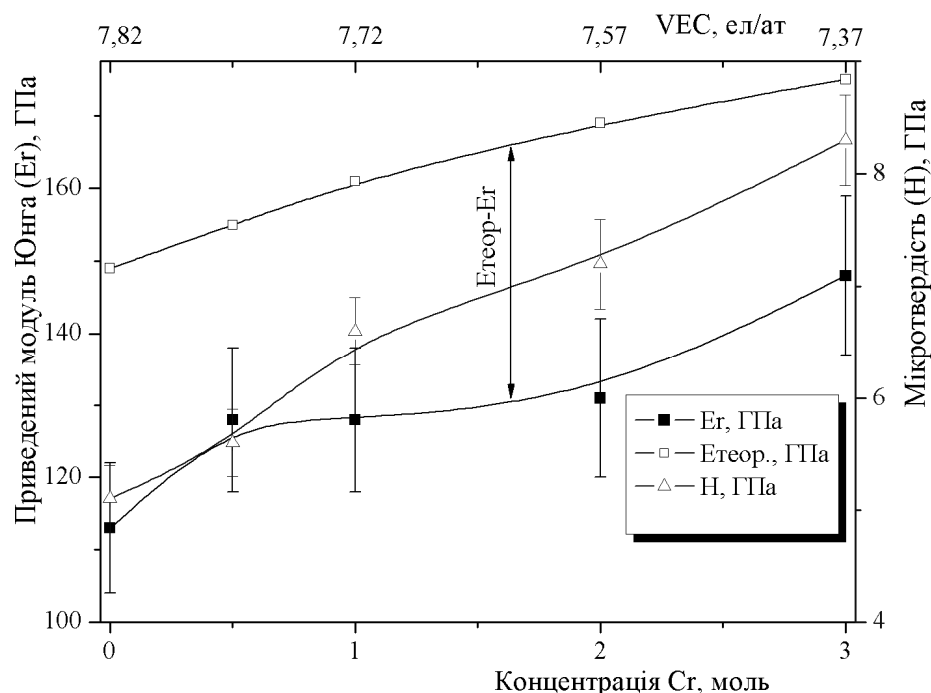


Рис. 3.22 – Концентраційна залежність мікротвердості та приведенного модуля пружності для сплавів системи FeNiCuCoAlCr_x .

Показники пружної деформації та межі плинності в сплавах даної системи прямо пропорційно залежать від збільшення в них вмісту хрому і відповідно досягають свого максимуму при $x = 3$ табл. 3.18.

Таблиця 3.18 – Показники пружних властивостей сплавів системи FeNiCuCoAlCr_x

Пружні властивості	Cr_0	$\text{Cr}_{0,5}$	Cr_1	Cr_2	Cr_3
$\varepsilon_{\text{es}}, \%$	1.38	1.34	1.48	1.68	1.71
$\sigma_{\text{es}}, \text{ГПа}$	1.565	1.718	1.841	2.209	2.547

3.7 Висновки

1. Результати рентгеноструктурного аналізу показали наступне:

- Вперше показано, що в даній системі в досліджуваному діапазоні концентрацій елементів існують тільки тверді розчини на основі фаз з ГЦК-, ОЦК-структурами, та впорядкована ОЦК по типу B2.

- Тип твердого розчину в системі передбачається на основі даних про середню електронну концентрацію за складом шихти та наявністю елементу схильного до ліквації (купрум).

- Такі елементи як купрум, нікол, та кобальт в системі Cr-Ni-Co-Fe-Cu-Al сприяють утворенню твердого розчину на основі фази з ГЦК-структурою. При збільшенні вмісту купруму та ніколу зміна періодів ґраток утворених фаз не має функціональної залежності, підвищення концентрації кобальту призводить до зменшення періодів ґраток.

- Алюміній та хром в даній системі сприяють утворенню твердого розчину на основі фази з ОЦК-структурою. Введення алюмінію також збільшує періоди ґраток утворених фаз.

- Ферум в даній системі не є фазоутворюючим елементом і тому немає залежності між кількістю твердого розчину на основі фаз з ОЦК- чи ГЦК-структурою від його концентрації в сплаві. Збільшення концентрації феруму, в даній системі, призводить до зменшення періодів ґраток утворених фаз.

- Теоретичний період ґратки в більшості випадків відрізняється від експериментального, тобто закон Вегарда для сплавів даної системи не виконується.

- Низька інтенсивність, розширення ліній дифракційних максимумів та відсутність на всіх отриманих дифрактограмах K_{α} -дублету свідчить про сильне спотворення кристалічної ґратки, із-за розмірної невідповідності атомів.

2. Растровою електронною мікроскопією та локальним хімічним аналізом встановлено наступне:

- Купрум в кількості менше половини від еквіатомного рівномірно розподіляється між фазовими складовими системи AlCrFeCoNiCu_x. При вищих концентраціях даний елемент схильний до ліквації. Так, в сплаві AlCrFeCoNiCu₃ вміст міді в міждендритній області становить 73 % ат. З рештою елементів мікроскопічної ліквації не спостерігається.

- У всіх досліджених сплавах даної системи відсутня макроскопічна ліквіація, отримані злитки хімічно однорідні по перерізу.

- Хімічний склад у різних точках мікроструктур, однофазних сплавів (AlCrFeCoNi , AlCrFeCoCuNi_3 , CrFeNiCuCoAl_3), з області порядку одного мкм^2 , має однакове значення, що відповідає заявленому.

- Показано основні фактори, які визначають вміст елементів у дендриті (первинній фазі): попарна ентальпія змішування конкретного елементу з рештою елементів сплаву; температура плавлення елементу і температура кристалізації розплаву; розміри атомів елементів сплаву.

- Тип кристалічної структури дендриту та міждендритної області визначає середня електронна концентрація обчислена за їх хімічним складом.

- На більшості мікроструктур з дендритним характером кристалізації спостерігається включення в тілі дендриту, фрагментів фази збагаченої міддю.

3. Автоматичним індентуванням встановлено наступне:

- Утворення та збільшення кількості твердого розчину на основі фази з ОЦК-структурою в системі Cr-Ni-Co-Fe-Cu-Al сприяє зростанню мікротвердості.

- Введення міді в кількості 0,5 моль до сплаву AlCrFeCoNi призводить до зростання його мікротвердості за рахунок зменшення розміру зерен від 320 до 30 мкм .

- Приведений модуль Юнга сплавів системи Cr-Ni-Co-Fe-Cu-Al у всьому досліджуваному концентраційному інтервалі зміни вмісту елементів відрізняється від модуля всіх компонентів, що входять до сплаву.

- Значення приведенного модуля Юнга, характеристики пружності та межі плинності конкретного ВЕСу визначаються взаємодією таких основних факторів, як тип кристалічної ґратки сплаву та її період.

- В більшості випадків величина розрахованого значення приведенного модуля пружності вище від експериментального, так як при

його розрахунку не враховувався ефект ослаблення сил зв'язку між атомами різнорідних металів, що входять до кристалічної ґратки, коли атоми металів з сильними зв'язками заміщаються атомами з менш сильними зв'язками. Але в сплавах, що містять в значній кількості алюміній (р-метал) можлива і протилежна тенденція, внаслідок утворення структури типу В2 з елементами родини феруму.

РОЗДІЛ 4

ВПЛИВ ДЕФОРМАЦІЇ НА ФАЗОВИЙ СКЛАД, ТЕКСТУРУ, СТРУКТУРУ ТА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВЕСу $\text{CrMnFeCoNi}_2\text{Cu}$

Проаналізувавши літературний огляд та результати рентгеноструктурного аналізу, які представлені в розділах 1 та 3 зроблено припущення, що ВЕСи будуть володіти не тільки високими механічними властивостями, а й деформованістю, оскільки прості тверді розчини є більш технологічними в порівнянні з карбідами, інтерметалідами та іншими складними фазами, що виникають в легованих сталях та сплавах.

4.1 Фазовий склад та текстура деформованого сплаву $\text{CrMnFeCoNi}_2\text{Cu}$

При виборі складу ВЕСа для деформування ми виходили з того, що найбільшою здатністю до деформування володіють метали, а відповідно і тверді розчини на основі ГЦК ґратки. Значна пластична деформація металів з ГЦК-структурою (Al, Cu, Ni, Ag) пояснюється великим числом систем можливого ковзання з урахуванням ненаправленості сил [117-118].

Як було показано вище, твердий розчин з ГЦК-структурою є стабільним в ВЕСах при середній електронній концентрації сплаву $\text{VEC} > 8,2$ ел/ат. Отже, при розробці сплаву обиралися елементи з великою кількістю електронів на зовнішній оболонці – кобальт, нікол, купрум, цинк та ті, які мають близькі до них атомні радіуси і подібну будову енергетичних підрівнів (розміщені в одному періоді періодичної системи Д.І. Менделєєва) – хром, манган, ферум, ванадій.

Ванадій нами було виключено зі складу сплаву, оскільки він має 5 ел/ат і, відповідно, буде знижувати середню електронну концентрацію сплаву. Крім того, ванадій, в бінарних сплавах, з такими елементами як манган, кобальт, нікол та залізо утворює σ -фазу, отже існує ризик, що можуть утворитися інтерметалічні фази даного типу. Також виключено

цинк, оскільки цей елемент, при даному способі виготовлення, не можливо ввести до сплаву (внаслідок його високого тиску парів при температурі плавлення і вище). Ніколу було вирішено ввести в сплав у кількості в 2 рази більше від еквіатомного, оскільки він, як було показано в розділі 3, суттєво підвищує середню електронну концентрацію сплаву, а отже і сприяє утворенню твердого розчину з ГЦК-структурою. Крім того він не має високих позитивних попарних ентальпій змішування з рештою елементів сплаву (табл. 3.4), що не повинно призвести до дендритної ліквідації. Хром, манган та ферум сприяють підвищенню конфігураційної ентропії сплаву, що забезпечить стійкість утворених твердих розчинів. Манган серед цих елементів має найбільший атомний радіус (табл. 3.1), що повинно викликати спотворення решітки і, відповідно, підвищити міцність сплаву. Всі наведені вище факти дають нам підстави, що система $\text{CrMnFeCoNi}_2\text{Cu}$ буде складатися з твердого розчину з ГЦК-структурою, який деформуватиметься на високі ступені деформації.

Холодна пластична деформація сплаву $\text{CrMnFeCoNi}_2\text{Cu}$ відбувалася за допомогою прокатки. Вихідний злиток мав розміри $25 \times 80 \times 25$ мм та за допомогою електроіскрової різки був порізаний вздовж на пластини товщиною 5 мм в площині перпендикулярній до сторони, яка контактувала з подиною печі. Початкова деформація відбувалася на прокатному стані ДУО-500, де за 3 проходи товщина зразка зменшилася від 5 до 2,5 мм. Наступним був прокатний стан ДУО-300, після 7 проходів на ньому товщина зразка дорівнювала 1,2 мм. Завершальний етап деформації від 1,2 до 0,07 мм відбувався на стані КВАРТО-100.

В таблиці 4.1 наведені дані щодо середньої електронної концентрації та теоретично розрахованих періоду ґратки, конфігураційної ентропії і модуля пружності. Згідно цієї таблиці середня електронна концентрація сплаву становить $VEC = 8,71$ ел/ат., тобто знаходиться далеко від межі існування твердого розчину на основі фази з ОЦК-структурою ($VEC = 4,25-7,2$ ел/ат)). Конфігураційна ентропія є досить високою ($14,5 \text{ Дж} \times \text{моль}^{-1} \times \text{K}^{-1}$),

а значить у відповідності до рівняння Гіббса – сплав матиме понижене значення вільної енергії, тобто буде стійким. Варто відмітити, що теоретично розрахований період та модуль пружності твердого розчину на основі фази з ГЦК-структурою для сплаву CrMnFeCoNi₂Cu, близькі до періоду та модулю такого компоненту як нікол, який теж має ГЦК-структуру.

Таблиця 4.1 – Середня електронна концентрація за складом шихти, конфігураційна ентропія, теоретично розраховані період та модуль пружності сплаву CrMnFeCoNi₂Cu.

Сплав	VEC, ел/ат	$S_{\text{mix}}, \text{Дж} \times \text{моль}^{-1} \times \text{K}^{-1}$	$a_{\text{теор}}, \text{нм}$	$E_{\text{теор}}, \text{ГПа}$
CrMnFeCoNi ₂ Cu	8,71	14.5	0.3505	205

На рисунку 4.1 представлено результати рентгеноструктурного аналізу сплаву CrMnFeCoNi₂Cu після плавки та прокатки на різні ступені деформації. Лінійний коефіцієнт поглинання для даного сплаву (μ), який обчислено на основі даних про хімічний склад зразка та масові коефіцієнти поглинання $\text{CuK}\alpha$ випромінювання у відповідних елементах (таблиця 3.1), склав 148100 м^{-1} . Залежність величини поглинання інтенсивності падаючого рентгенівського випромінювання (I_0) від товщини матеріалу (d) і кута падіння (Θ) описується формулою:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-2\mu d} \times \sin \Theta. \quad (4.1)$$

Глибина проникнення рентгенівського випромінювання при умові його 95 % поглинання (тобто $I = 0,05I_0$), в сплаві CrMnFeCoNi₂Cu, буде складати:

$$d = (2.9957 / 2\mu) \times \sin \Theta. \quad (4.2)$$

В даному випадку вона дорівнює – 2,3-6,9 мкм (в залежності від кута дифракції ($\Theta = 15-40^\circ$)), а товщина прокату на кінцевому етапі деформування дорівнювала 70 мкм, що на порядок перевищує вищевказану

глибину проникнення. Тому спотворенням дифракційної картини за рахунок глибини проникнення рентгенівських променів можна знехтувати.

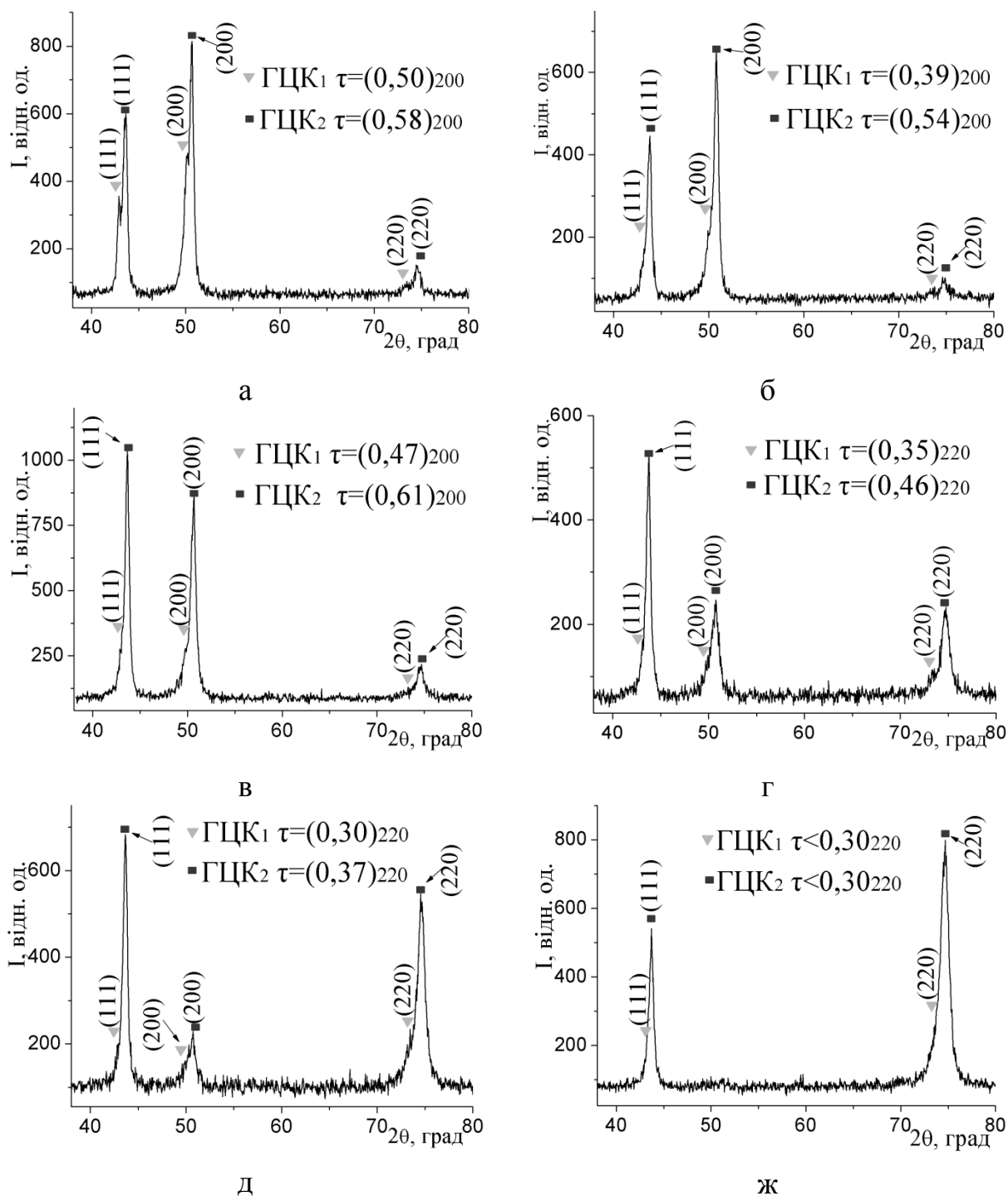


Рис. 4.1 – Дифрактограми сплаву CrMnFeCoNi₂Cu, в залежності від ступеня деформації: а) литий стан; б) 50 %; в) 70 %; г) 80 %; д) 90 %; ж) 98 % (монохроматичне Cu-K α випромінювання)

Фазовий склад сплаву в литому стані – це два твердих розчини на основі фази з ГЦК-структурою, які відрізняються один від одного лише

періодом ґратки. Чітке розділення їх піків спостерігається навіть на малих кутах, що дозволяє нам з високою точністю визначити період ґратки.

Даний злиток сплаву (як і всі решта приведені в цій роботі) не подрібнювався в порошок, тому ми мали змогу зафіксувати текстуру росту. Експериментальні дифракційні максимуми (200) обох фаз мають значно більшу інтенсивність в порівнянні з теоретичними, що є свідченням текстури в цьому напрямі.

В процесі прокатки матеріалу фазовий склад якісно залишається незмінним (тверді розчини на основі фаз з ГЦК₁- та ГЦК₂-структурами), змінюється лише співвідношення фаз та періоди кристалічних ґраток (табл. 4.2). Також деформація призводить до зміни текстури росту на текстуру прокатки.

З дифрактограм (рис. 4 б-ж), ми бачимо, що по мірі збільшення ступеня деформації дифракційні максимуми обох твердих розчинів зливаються. На дифрактограмах рисунка 4 д-ж вже досить складно описати профілі піків і, відповідно, точність визначення періодів ґраток знижується. Розмиття дифракційних максимумів на даних зразках можна пояснити зростанням кількості дислокацій та дефектів упаковки при пластичній деформації. Особливістю дифракційної картини, що зображена на рисунку 4ж, є відсутність інтерференційних максимумів з індексами (200). Цей факт обумовлений сильною текстурованістю даного зразка з віссю текстури [220] ($\tau < 0,30$) після його прокатки на ступінь деформації 98 %. Такий вид дифрактограми також знижує точність визначення співвідношення фаз і їх періодів ґраток методами рентгенівської дифрактометрії. Згідно даних таблиці 4.2 залежності між періодами ґраток утворених фаз та ступенем деформації не спостерігається.

Інтенсивність дифракційних максимумів твердого розчину на основі фази з ГЦК₁-структурою зі збільшенням величини деформації помітно знижується, в порівнянні з рефlekсами від твердого розчину на основі фази з ГЦК₂-структурою. В таблиці 4.2 також приведено дані кількісного

рентгеноструктурного аналізу. Згідно експериментальних даних, зі збільшенням величини деформації збільшується кількість твердого розчину на основі фази з ГЦК₂-структурою, який має менший період ґратки. Отже, під час деформації відбувається ущільнення початкових «розрихлених» кристалічних ґраток сплаву і домінуючим стає твердий розчин на основі фази з ГЦК₂-структурою, період якого більш близький до теоретично розрахованого ($a_{\text{теор}} = 0.3505$).

В деформованих сплавах інтенсивність дифракційних максимумів (200) спадає, а (220) зростає, що є свідченням переходу текстури росту в текстуру прокатки. При ступені деформації 80 % і більше експериментальні дифракційні максимуми (220) вже вищі від теоретичних, тобто при даній деформації відбувається зміна переважної орієнтації.

Таблиця 4.2 – Результати рентгеноструктурного аналізу сплаву CrMnFeCoNi₂Cu в залежності від ступеня деформації

Стан зразка	ГЦК ₁			ГЦК ₂		
	% мас.	$a_{\text{експ.}}, \text{нм}$	τ^*	% мас.	$a_{\text{експ.}}, \text{нм}$	τ^*
литий	36,5	0,3633(4)	(0,50) ₂₀₀	63,5	0,3597(3)	(0,58) ₂₀₀
деф. 50 %	12,6	0,3635(5)	(0,39) ₂₀₀	87,4	0,3589(4)	(0,54) ₂₀₀
деф. 70 %	12,4	0,3641(6)	(0,47) ₂₀₀	87,6	0,3598(4)	(0,61) ₂₀₀
деф. 80 %	11,6	0,3635(7)	(0,35) ₂₂₀	88,4	0,3586(5)	(0,46) ₂₂₀
деф. 90 %	11,4	0,3634(8)	(0,30) ₂₂₀	88,6	0,3595(6)	(0,37) ₂₂₀
деф. 98 %	10.0	0.3633(9)	(<0,30) ₂₂₀	90.0	0.3596(8)	(<0,30) ₂₂₀

* коефіцієнт та вісь текстури

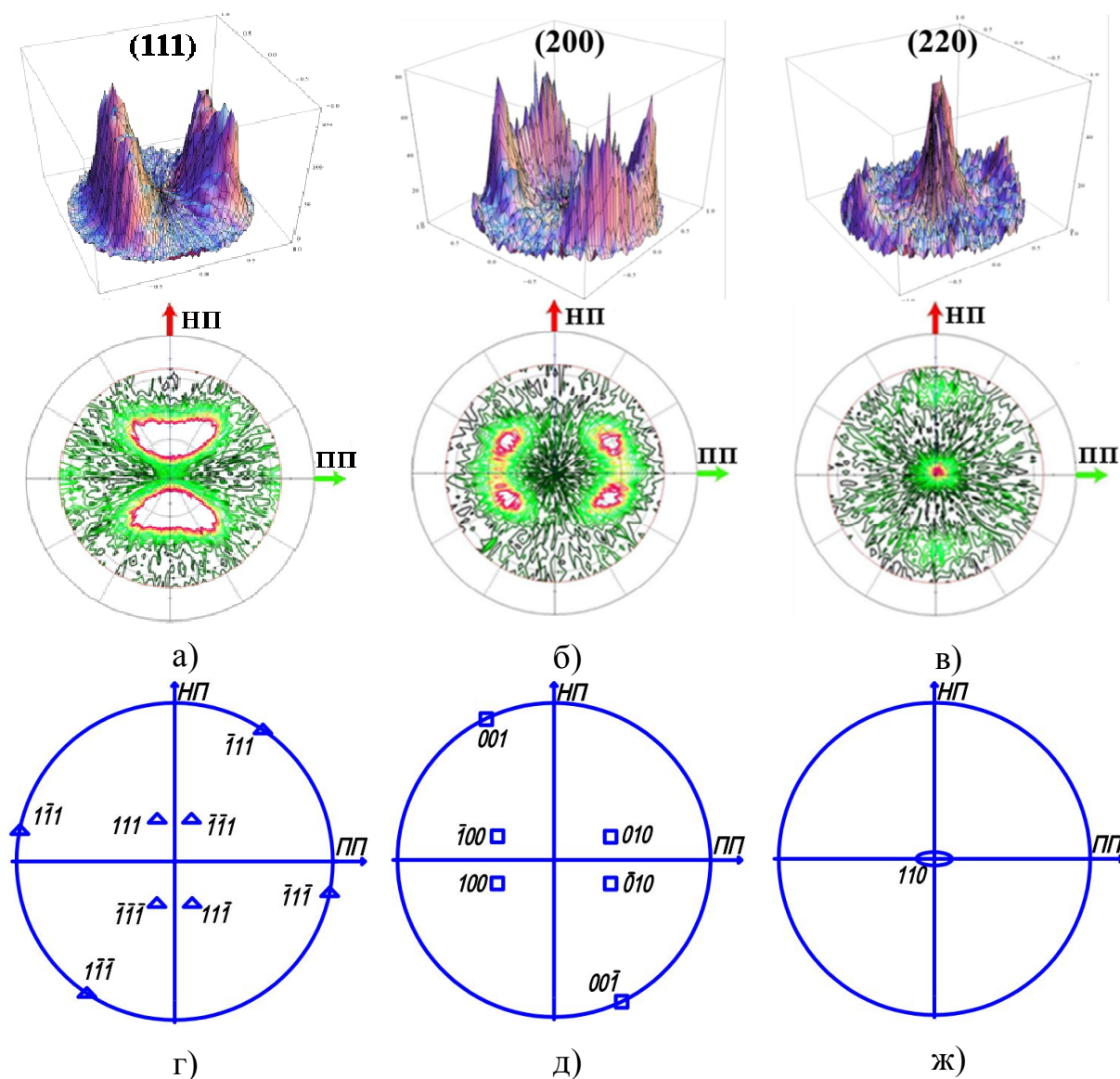
Вивченню текстур, тобто закономірних орієнтацій кристалітів в матеріалі, присвячена велика кількість експериментальних і теоретичних досліджень. Велика увага до цього явища пояснюється тим, що поява в полікристалі металу переважної орієнтації кристалітів призводить до анізотропії фізичних і механічних властивостей. Так, трансформаторна

сталь з текстурою «ребра кубу [100] в напрямі прокатки і діагональною площиною (110), що співпадає з площиною прокатки, володіє високими магнітними властивостями. В такій сталі магнітна проникність в 8-10 разів вища, а втрати при перемагнічуванні на 15-20 % нижчі, чим в сталі з невідповідною орієнтацією зерен. Але анізотропія може бути і негативним явищем, наприклад, при глибокій витяжці листового металу, штамповці і так далі. З сказаного вище стає зрозуміло, чому робиться так багато спроб встановити зв'язок переважної орієнтації кристалітів з технологічними факторами та знайти закономірності утворення текстур.

В літературі нами не було знайдено даних щодо текстури ВЕСів, тому ми вирішили провести більш детальне дослідження цього питання з використанням прямих полюсних фігур. Згідно літератури [119] монокристали та полікристалічні метали і сплави з ГЦК ґраткою, переважно мають досить просту головну текстуру прокатки $\{110\} \langle 112 \rangle$ з площиною $\{110\}$, паралельною площині прокатки, і напрямом $\langle 112 \rangle$, паралельним напрямку прокатки. Рідше зустрічається компонента $\{112\} \langle 111 \rangle$, ще рідше слабка кубічна компонента $\{100\} \langle 001 \rangle$. Нами було зроблено прямі полюсні фігури (рис. 4.2) для стрічки сплаву $\text{CrMnFeCoNi}_2\text{Cu}$, що деформувалася на 98 %. Для визначення текстур деформації використовували рентгенівську зйомку полюсних фігур «на відбиття» від 15 до 90° . Зйомку дифракційних максимумів (111), (200), та (220) виконували з кроком 5° у випромінюванні $\text{CuK}\alpha$ на рентгенівському дифрактометрі Ultima IV з використанням автоматичної текстурної приставки MPA- IV.

Згідно полюсних фігур, що зображені на рисунку 4.2 а-в, максимум полюсної щільності співпадає з площиною (220), тобто площина зразка з індексами (110) паралельна площині прокатки. Ймовірно, що кристалографічним напрямом, який співпадає з напрямом прокатки буде напрям із сукупності непаралельних кристалографічно еквівалентних напрямів $\langle 112 \rangle$. Побудувавши теоретичні гномостереографічні проекції (110) для сімейства напрямів $\langle 112 \rangle$, та порівнявши їх з

експериментальними полюсними фігурами, ми прийшли до висновку, що тільки для напрямку $[\bar{2}11]$ та йому паралельних ($[2\bar{1}\bar{1}]$, $[\bar{1}21]$, $[\bar{1}2\bar{1}]$) всі полюси теоретичної гномостереографічної проекції повністю співпадають з їм відповідними на експериментальній полюсній фігурі (рис. 4.2 а-ж) [120].



НП – напрям прокатки $[\bar{2}11]$

ПП – нормаль до НП, що лежить в площині прокатки

Рис. 4.2 – Експериментальні прямі полюсні фігури (а-в) сплаву $\text{CrMnFeCoNi}_2\text{Cu}$, деформованого на 98 % та їх відповідна теоретична гномостереографічна проекція (110) при напрямі $[\bar{2}11]$ (г-ж).

Варто відмітити, що прямі полюсні фігури робилися на полікристалічному зразку, кристали якого не є строго паралельними між собою, а знаходяться під певним кутом, даним явищем і обумовлено злиття проекції напрямів

$[111]$ з $[\bar{1}\bar{1}1]$ та $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ з $[11\bar{1}]$ полюсної фігури рефлексу (111) (рис.4.2 а).

Отже, при холодній прокатці ВЕСу $\text{CrMnFeCoNi}_2\text{Cu}$ кристаліти переважно орієнтуються так, що в площині прокату встановлюється діагональна площина кубу (110), а кристалографічний напрям $\langle\bar{2}11\rangle$ співпадає з напрямом прокатки. Відповідно досліджений ВЕС, фазовий склад якого складається з двох твердих розчинів з ГЦК-структурою, під час прокатки, підпорядковується тим же закономірностям утворення текстур (утворення текстури з основними компонентами $\{110\} \langle 112 \rangle$), що й інші метали та сплави з ГЦК-структурою.

4.2 Вплив деформації на мікроструктуру та механічні характеристики ВЕСу $\text{CrMnFeCoNi}_2\text{Cu}$.

На рисунку 4.3 представлені мікроструктури деформованого сплаву. Для їх отримання зразки даного ВЕСу затискалися в струбціні, ретельно шліфувалися, полірувалися та в подальшому досліджувалися за допомогою РЕМ. Сплав в литому стані (рис. 4.3 а) має світлі області з розмірами від 5 до 10 мкм на темному фоні, тобто даний зразок є двофазним, що добре узгоджується з результатами якісного рентгеноструктурного аналізу. Беручи до уваги результати кількісного структурного аналізу, можна припустити, що світла фаза відповідає ГЦК₁, а темна – ГЦК₂ фазовій складові.

Оскільки детектор мікроскопу фіксував відбиті електрони (режим ВЕІ), то контраст на приведених мікроструктурах залежав від середнього атомного номеру Z елементів з яких складається фаза (чим вище середній атомний номер Z фази, тим світліший її колір). Так як найвищий атомний номер серед усіх елементів сплаву має купрум, то можна припустити, що світлі області мікроструктури збагачені саме цим елементом. Оскільки купрум має досить великий атомний радіус, в порівнянні з іншими

елементами сплаву, тому і період твердого розчину на основі фази з ГЦК₁-структурою (світлі області мікроструктур рисунку 4.3) є завжди більшим від періоду твердого розчину на основі фази з ГЦК₂-структурою (табл. 4.2).

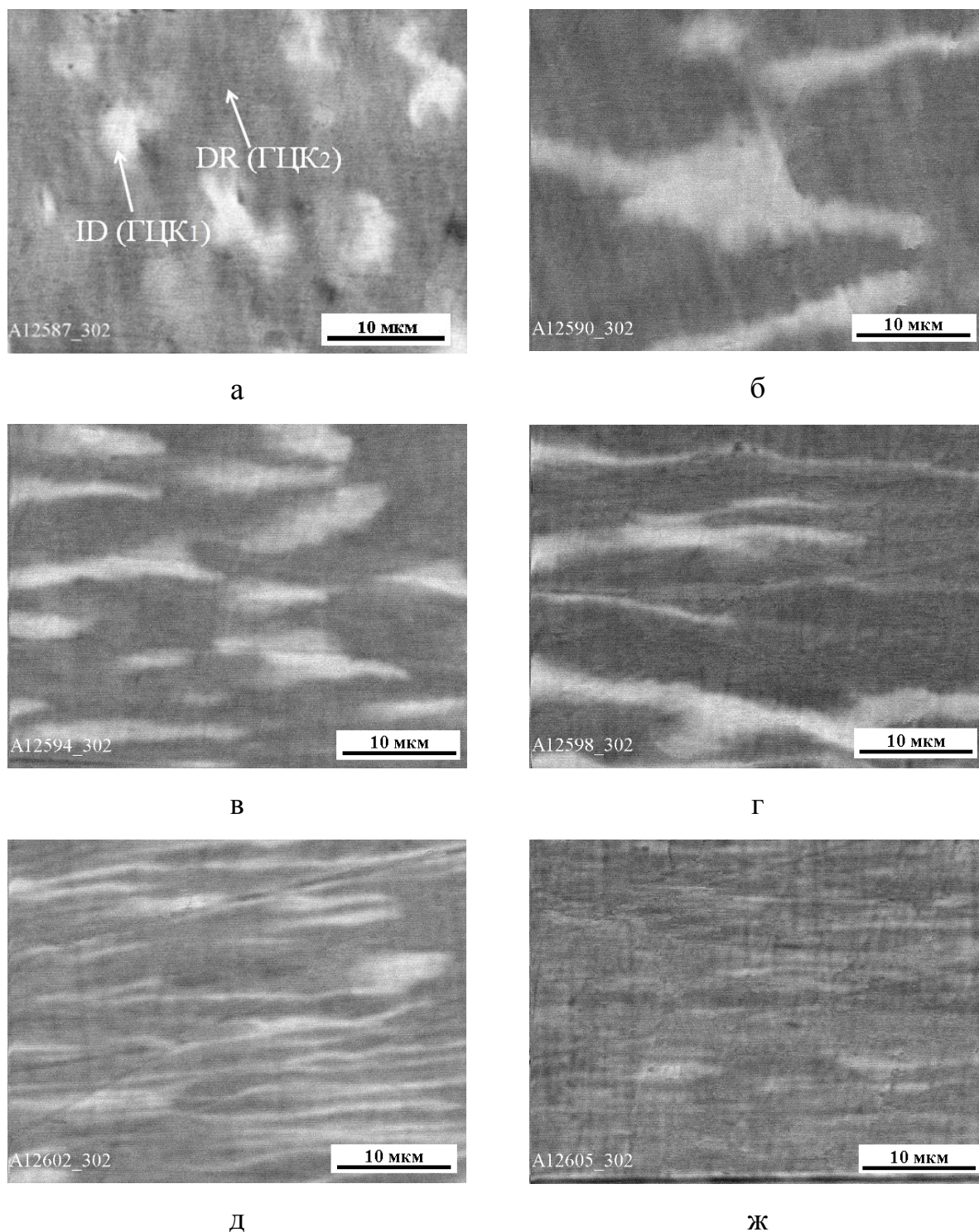


Рис. 4.3 – Мікроструктура литого високоентропійного сплаву CrMnFeCoNi₂Cu у відбитих електронах ($\times 3000$), в залежності від ступеня деформації: а) литий стан; б) 50 %; в) 70 %; г) 80 %; д) 90 %; ж) 98 %

Отже і в даній системі мідь внаслідок високих попарних ентальпій змішування з рештою елементів сплаву відтісняється фронтом кристалізації в міждендритну область, тобто ліквує. Таким чином на основі міді утворюється другий твердий розчин з ГЦК₁- структурою, з більшим періодом ґратки через досить великий розмір атомів купруму.

По мірі збільшення ступеня деформації світла фаза витягується вздовж напрямку прокатки і утворюється типова волокниста структура (рис. 4.3 г-д). На мікроструктурі сплаву, деформованого на 98 % (рис. 4.3 ж) вже не спостерігається чітких меж поділу фаз. Тобто прокатка даного сплаву призводить до дифузії між структурними складовими і сприяє утворенню однорідної структури [121].

Вимірювання показників мікроіндентування відбувалося після затиснення прокатаних зразків в струбцину та ретельної шліфовки з наступною поліровкою їх торцевих поверхонь. Мікроіндентуванням встановлено, що показники фізико-механічних властивостей перпендикулярної та паралельної, відносно прокатки, торцевих поверхонь не відрізняються. Мікротвердість та приведений модуль пружності сплаву CrMnFeCoNi₂Cu наведено в таблиці 4.3. Як видно з даної таблиці, деформація на 50 % майже в двічі підвищила мікротвердість сплаву. Подальше деформування матеріалу до 98 % супроводжувалося ростом мікротвердості до рівня 6,1 ГПа. Модуль пружності під час деформування майже не змінюється. Згідно даних рентгеноструктурного аналізу та електронної мікроскопії на усіх етапах деформування не фіксувалося появи нових фазових складових, отже основною причиною зміцнення може бути подрібнення структури та деформаційне зміцнення.

Автори в роботі [122] за допомогою просвічуючої електронної мікроскопії на сплаві даного складу після деформації прокаткою на 98% спостерігали стан близький до наноструктурного (рис.4.4). Відношення твердості до приведенного модуля пружності (H/E_T) для сплаву деформованого на 90 та 98% складає 0,044, що згідно робіт [83, 123],

характерно для нанокристалічного стану чистих металів і низьколегованих сплавів. Варто відмітити, що таке високе значення твердості характерне для металів, які входять в склад еквіатомного сплаву тільки в наноструктурному стані.

Таблиця 4.3 – Механічні властивості сплаву $\text{CrMnFeCoNi}_2\text{Cu}$ в залежності від ступеню деформації

Механічні характеристики	Литий	Ступінь деформації зразка.				
		50 %	70 %	80 %	90 %	98 %
Мікротвердість (H), ГПа	2,6±0,10	4,5±0,11	4,6±0,11	5,5±0,11	6±0,12	6,1±0,12
Модуль Юнга (E_T), ГПа	122±3	135±5	138±5	138±5	137±5	138±5
H/E_T	0,021	0,033	0,033	0,040	0,044	0,044
ϵ_{es} , %	0,70	0,91	1,01	1,17	1,19	1,25
σ_{es} , ГПа	0,934	1,331	1,511	1,588	1,611	1,672

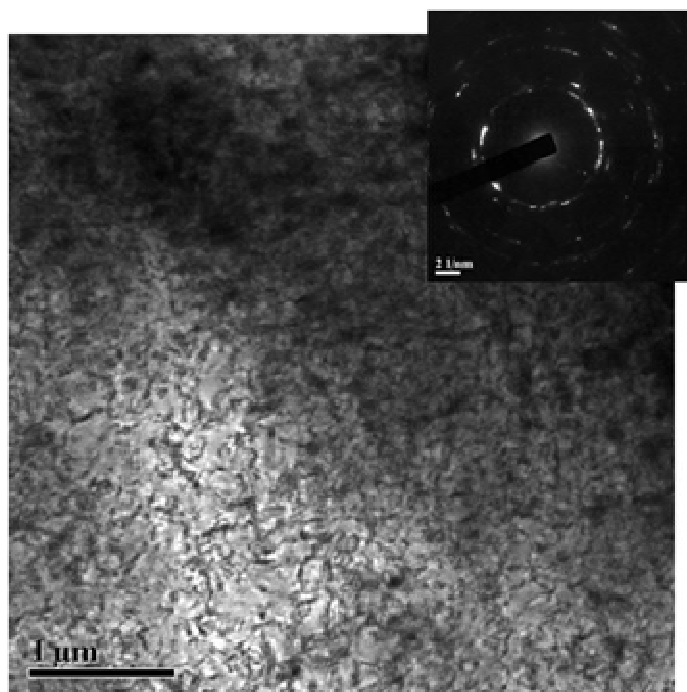


Рис. 4.4 – Структура сплаву $\text{CrMnFeCoNi}_2\text{Cu}$ після деформації на 99% [122]

4.3 Термічна стабільність фазового складу, структури та фізико-механічних властивостей ВЕСу $\text{CrMnFeCoNi}_2\text{Cu}$

Як уже згадувалося в літературному огляді, ВЕСи володіють високими показниками гарячої твердості. Одним з основних пояснень високої твердості при підвищених температурах є «ефект сповільненої дифузії» («sluggish diffusion effect») атомів у спотвореній ґратці ВЕСу. Низькими значеннями коефіцієнтів дифузії атомів в багатокомпонентних системах також обумовлені такі їх властивості, як формування наноструктур, жаростійкість та термостабільність [124-128].

З метою дослідження термічної стабільності нами був проведений двохгодинний відпал у вакуумі при температурах 1073, 1173, 1273, 1373, 1473 К сплаву, деформованого на 98 %. Ми обрали сплав після максимального ступеня деформації саме тому, що даний матеріал має перспективу використання в шаруватих композитах [129]. Ці композити також виготовляють прокаткою у гарячому стані, тому дослідження властивостей даного прокату при відпалі є особливо актуальним.

При відпалі 1473 К зразок змінив свою вихідну геометрію і прийняв форму керамічної підкладки – це є свідченням того, що дана температура близька до температури солідуса. В роботі [130] методом диференціального термічного аналізу визначено солідус (1562 К) та ліквідус (1612 К) сплаву CoCrFeMnNi , хімічний склад якого близький до досліджуваного нами. Врахувавши зміну геометрії досліджуваного зразка при відпалі 1473 К та інтервал плавлення сплаву CoCrFeMnNi , робимо припущення, що солідус сплаву $\text{CrMnFeCoNi}_2\text{Cu}$ складає близько 1520 К. Вказану температуру (1520 К) і будемо вважати температурою початку плавлення сплаву $\text{CrMnFeCoNi}_2\text{Cu}$.

Також нами був проведений відпал досліджуваного сплаву в литому стані протягом двох годин при температурі 1273 К. Рентгеноструктурним аналізом зафіксовано наявність одного твердого розчину на основі фази з

ГЦК₂-структурою та періодом ґратки $a = 0,3574(1)$ нм. Дана термічна обробка не вплинула на фізико-механічні властивості матеріалу. Так, мікротвердість підвищилася з $2,6 \pm 0,10$ до $2,8 \pm 0,10$ ГПа, а модуль пружності змінився з 122 ± 3 до 128 ± 3 ГПа, що знаходиться в межах розкиду вимірювання. Подальший відпал зразка при температурі 1373 К протягом ще двох годин не призвів до зміни дифрактограми (рис. 4.5) та фізико-механічних властивостей, тому структуру даного сплаву можна вважати близькою до рівноважної.

Відпал у вакуумі забезпечив термічне травлення прокату, тому він перед дослідженням мікроструктури поверхні прокатки не полірувався. Спроба виявити мікроструктуру досліджуваного прокату після зняття поверхневого шару не вдалася, оскільки жоден з травників, які ми застосовували (царська горілка, реактив Муракамі, суміш плавикової та соляної кислот, спиртові розчини азотної, пікринової та сульфітної кислот) не дала бажаного результату.

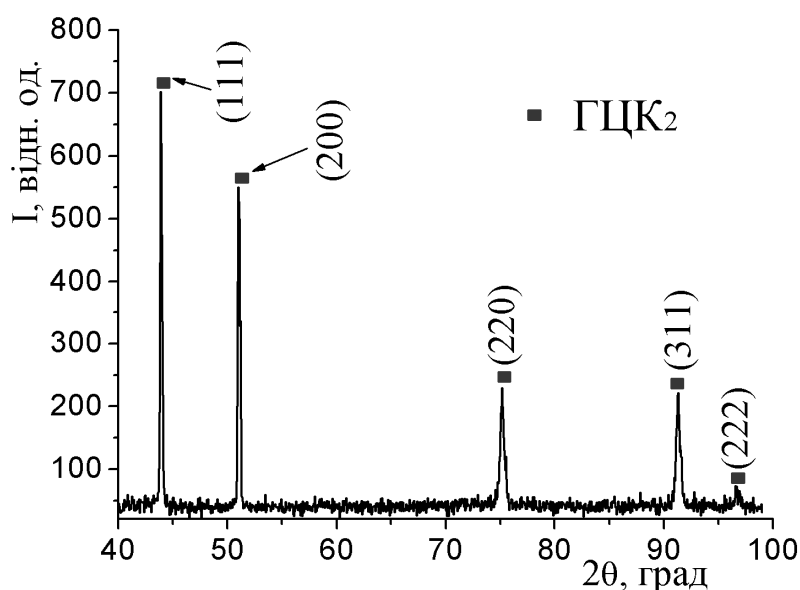


Рис. 4.5 – Дифрактограма литого сплаву $\text{CrMnFeCoNi}_2\text{Cu}$, після відпалів 1273 та 1373 К протягом двох годин кожен.

На рисунку 4.6 приведена мікроструктура та дифрактограма сплаву $\text{CrMnFeCoNi}_2\text{Cu}$, деформованого на 98% після двохгодинного відпалу у вакуумі при температурі 1073 К, що складає близько $0,7 T_{\text{плав}}$. На

мікроструктурі спостерігається характерна для сильно деформованого металу волокниста структура. Оскільки розмір зерна виявився меншим роздільної здатності даного оптичного мікроскопу, то, відповідно, воно має розміри менше 1 мкм.

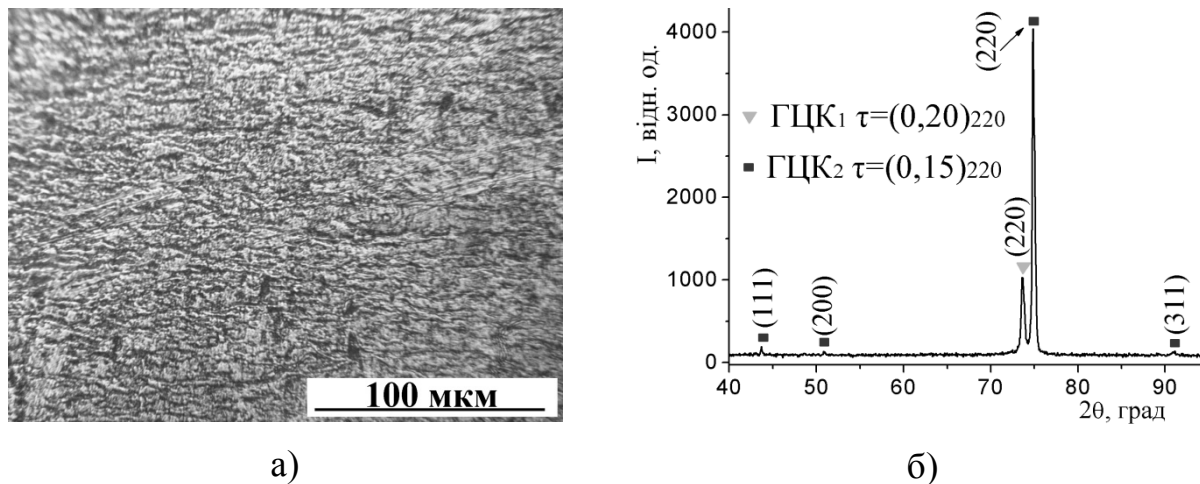


Рис. 4.6 – Світлова мікроскопія (а) та дифрактограма (б) сплаву $\text{CrMnFeCoNi}_2\text{Cu}$ після відпалу 1073 К

Мікротвердість має близьке значення як і до відпалу $H = 5,8 \pm 0,11$ ГПа, а модуль пружності 130 ± 5 ГПа. Варто відмітити, що відпал деформованого зразка не змінив характеристики нормованої твердості $H/E_T = 0,045$. Тобто, стан близький до наноструктурного зберігається в даному зразку навіть при температурі, що дорівнює $0,7 T_{\text{плав}}$.

Згідно даних рентгеноструктурного аналізу (рис. 4.6 б), після відпалу 1073 К зберігається текстура прокатки, але майже зникає дифракційний максимум (111) та зростає інтенсивність рефлексу (220) до 4000 імпульсів. Це свідчить про збільшення коефіцієнту текстурованості зразка. Також відбувається розділення дифракційних максимумів (220) твердих розчинів на основі фаз з ГЦК₁- та ГЦК₂-структурами внаслідок зменшення їх періодів ґраток ($a = 0,3638(6)$ та $a = 0,3587(5)$ відповідно). Це може бути обумовлено зниженням внутрішніх напружень і перерозподілом елементів між фазовими складовими. Відбувається зміна і кількості твердих розчинів на основі фаз з ГЦК₁- і ГЦК₂-структурами, так кількість ГЦК₁ фазової

складової зростає до 17 % мас. На основі вищенаведених даних можна зробити висновок, що в досліджуваному зразку при температурі 1073 К проходять процеси повернення, а не рекристалізації, як в більшості сталей.

При температурі відпалу 1173 К ($0,77 T_{\text{плав}}$) витягнутих зерен вже не спостерігається (рис. 4.7 а-б), всі вони мають форму близьку до сферичної. Дана мікроструктура свідчить про завершення процесів первинної та початок збиральної рекристалізації. Зерна мають розмір від 0,5 до 2 мкм, середній розмір зерна складає близько 1,3 мкм (визначений за методом випадкових січних). Мікротвердість становить $5,6 \pm 0,11$ ГПа, модуль пружності 127 ± 4 ГПа.

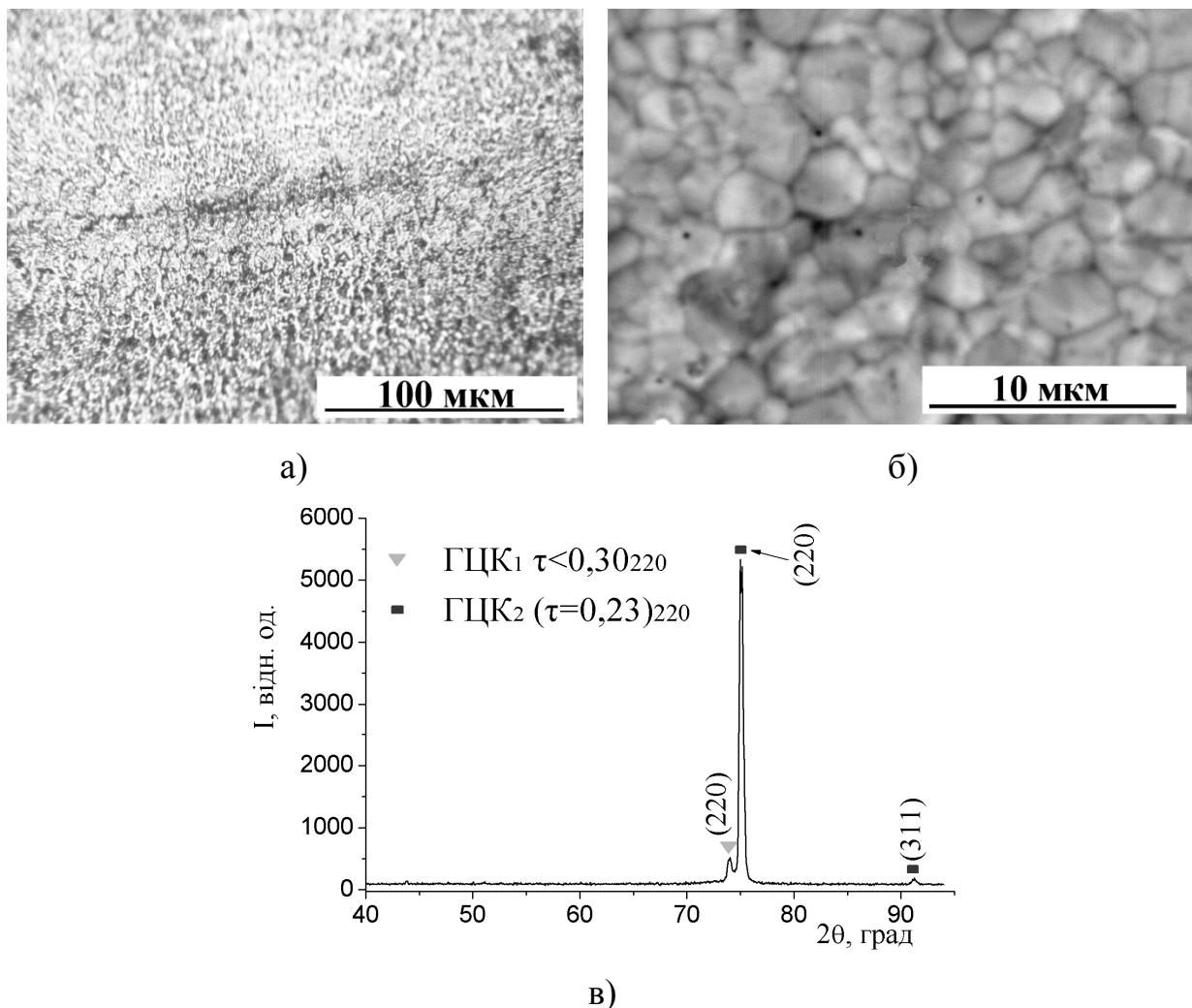


Рис. 4.7 – Світлова (а) і РЕМ мікроскопія у відбитих електронах (б) та дифрактограма (в) сплаву $\text{CrMnFeCoNi}_2\text{Cu}$ після відпалу 1173 К

На дифрактограмі досліджуваного сплаву (рис 4.7 в) спостерігається зменшення кількості ГЦК₁ фази до 7 % мас., зростання коефіцієнта текстури ГЦК₂ фази (дифракційний максимум (220) має інтенсивність п'ять з половиною тисяч імпульсів). Періоди ґраток утворених фаз продовжують зменшуватися та мають наступні значення $a = 0,3623(9)$ нм та $a = 0,3577(8)$ нм для ГЦК₁ та ГЦК₂ відповідно.

Відпал 1273 К (0,84 $T_{\text{плавл}}$) призводить до суттєвої зміни мікроструктури (рис. 4.8 а-б). Форма зерен вже не округла, а більш подібна до багатокутників. Зерна збільшуються на порядок та мають середній розмір близько 10 мкм. Все це починає викликати і зміни в фізико-механічних властивостях. Так мікротвердість знижується з $5,6 \pm 0,11$ ГПа до $5,2 \pm 0,10$ ГПа, а модуль пружності залишається на тому ж рівні (128 ± 4 ГПа).

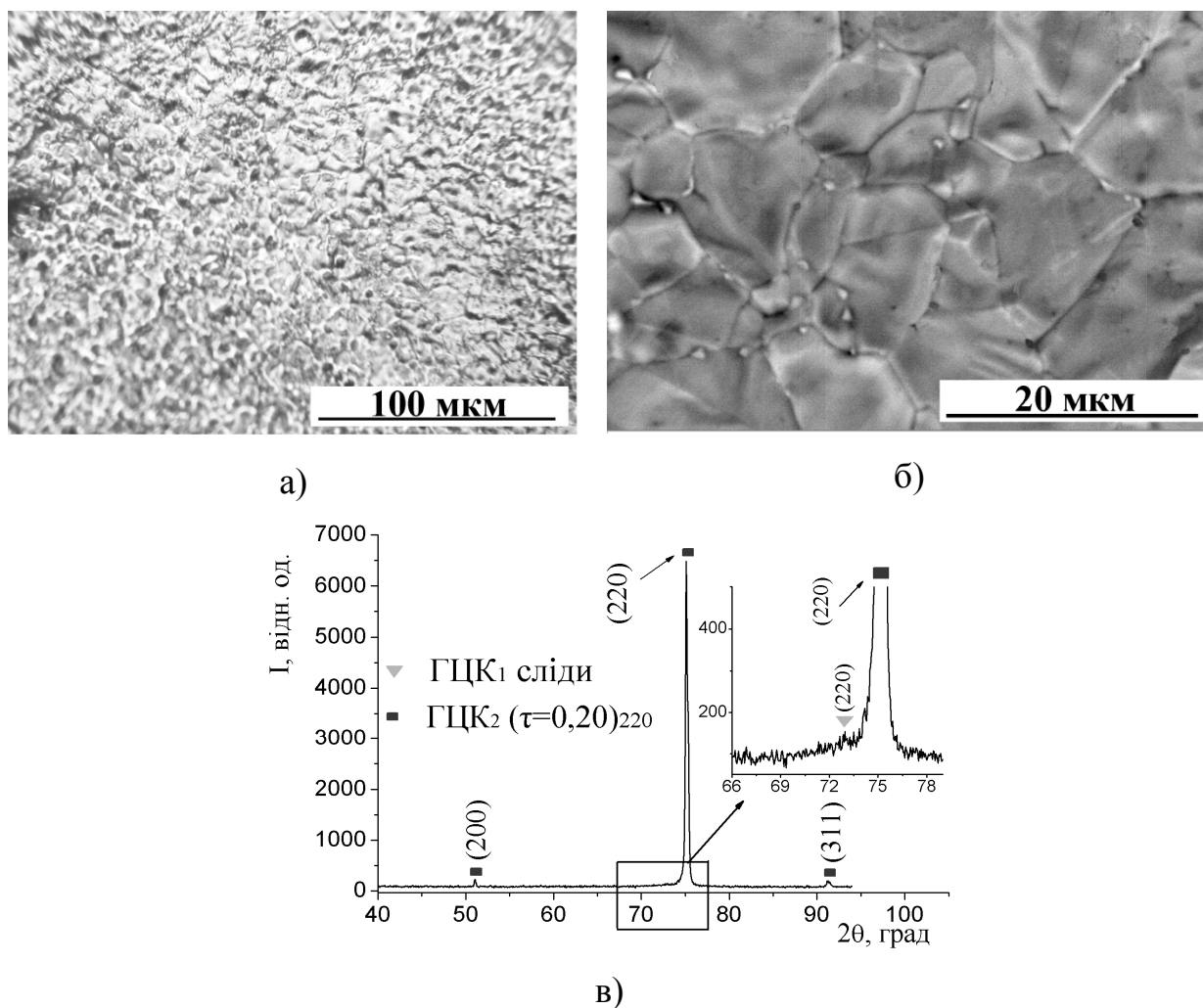


Рис. 4.8 – Світлова (а) і РЕМ мікроскопія у відбитих електронах (б) та дифрактограма (в) сплаву $\text{CrMnFeCoNi}_2\text{Cu}$ після відпалу 1273 К

Варто відмітити, що повна рекристалізація більшості холоднодеформованих сталей проходить при $0,6-0,7 T_{\text{плавл}}$ та та часу витримки $0,5-3,0$ години.

Згідно даних рентгеноструктурного аналізу (рис. 4.8 в), рекристалізація відбувається вздовж осі (110) перпендикулярній до площини зйомки. На даній дифрактограмі фіксуються чіткі дифракційні максимуми від твердого розчину на основі фази з ГЦК₂-структурою. Проте, при більш детальному аналізі виявляється деяке підвищення фону в області кутів $2\Theta = 72-74^\circ$, що на нашу думку можна ідентифікувати, як залишки ГЦК₁ фазової складової. Період ґратки твердого розчину на основі фази з ГЦК₂-структурою продовжує зменшуватися і становить $0,3575(4)$ нм. Дана температура та час витримки, подібно до прокатки після лиття, призводять до зростання швидкості дифузії атомів та розчинення фазових складових одна в одній і кількість фаз зменшується до одної.

Відпал при 1373 K ($0,90 T_{\text{плавл}}$) призводить до подальшого росту зерен (їх середній розмір близько 70 мкм) та виділення по їх границях іншої фази. Зерен округлої форми вже не спостерігається (рис. 4.9 а-б). Локальний хімічний аналіз даного зразка показав, що границі зерен збагачені міддю і манганом та збіднені рештою елементів, крім ніколу (табл. 4.4). Мікротвердість сплаву знижується до $3,6 \pm 0,10 \text{ ГПа}$, модуль пружності таких суттєвих змін не зазнає і має значення $122 \pm 4 \text{ ГПа}$.

Методом рентгеноструктурного аналізу (рис. 4.9 в) реєструється утворення твердого розчину на основі фази з ГЦК₁-структурою в кількості 35 \% мас. з періодом ґратки $a = 0,3638(9)$ та твердого розчину на основі фази з ГЦК₂-структурою в кількості 65 \% мас. і періодом ґратки $a = 0,3591(6)$. Інтенсивність дифракційного максимуму (220) ГЦК₂ фазової складової зменшується до п'ятсот імпульсів, що, ймовірно, обумовлено утворенням другої фазової складової та жолобленням прокату під час відпалу. Наявності інших дифракційних максимумів, крім (220), нам зафіксувати не вдалося, тобто при рекристалізації зберігається текстура деформації.

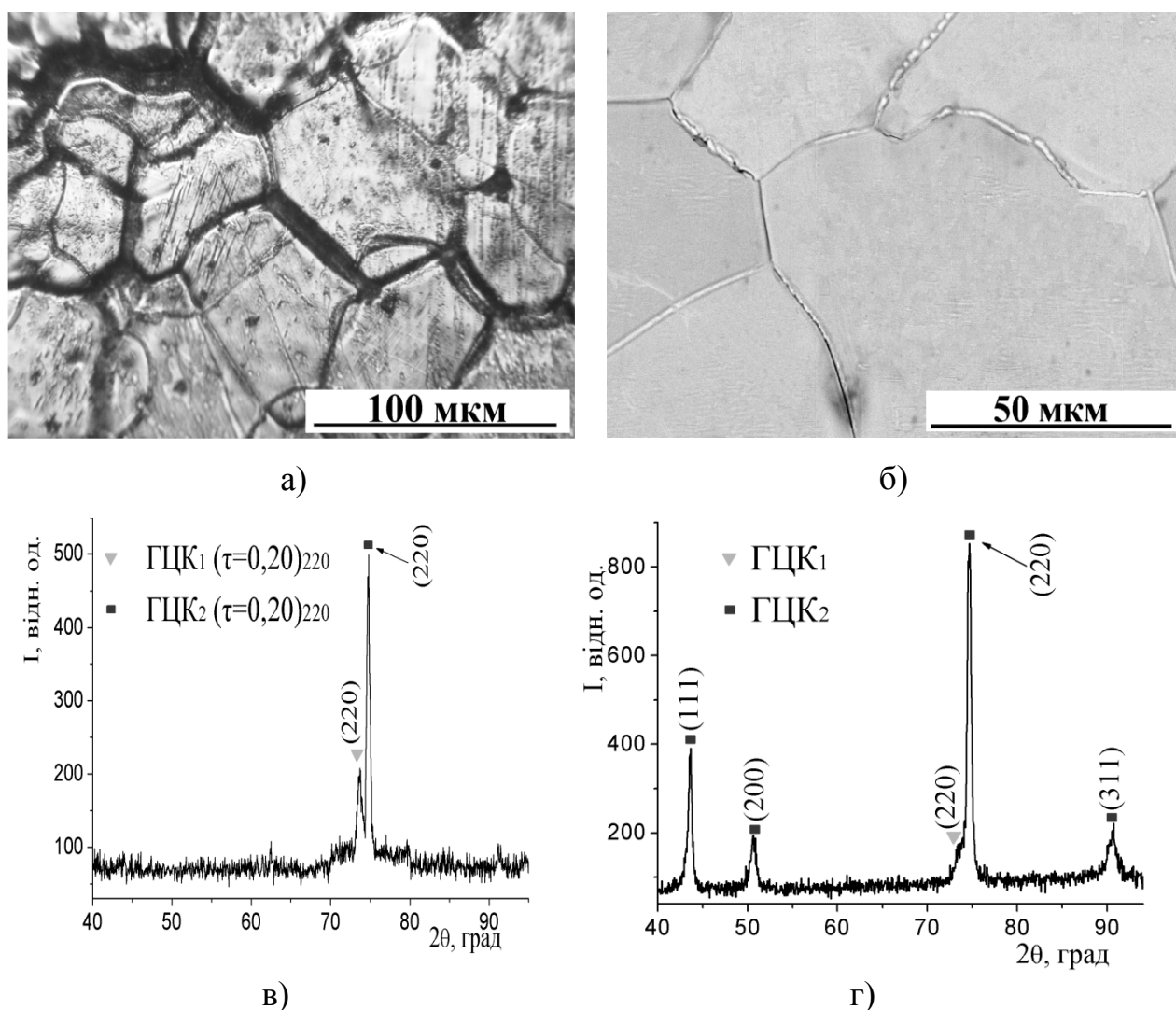


Рис. 4.9 – Світлова (а) і РЕМ мікроскопія у відбитих електронах (б) та дифрактограма сплаву $\text{CrMnFeCoNi}_2\text{Cu}$ після відпалу 1373 К (в), та зняття поверхневого шару товщиною 10 мкм (г)

В зв'язку з утворенням ГЦК₁ фазової складової після відпалу, деформованого на 98 % зразка, та її відсутності після відпалу в литому стані, нами було зроблено двохгодинний відпал при 1373 К досліджуваного сплаву, деформованого на 80 %. Його фазовий склад представляє собою твердий розчин на основі фази з ГЦК₂-структурою, що має період ґратки $a = 0,3579(4)$ нм. Наявність на даній дифрактограмі ГЦК₁ фазової складової зафіксовано не було. Тобто на сплаві даного хімічного складу та в аналогічних температурно-часових умовах відпалу але при меншій

деформації або її відсутності фіксується наявність тільки однієї фазової складової.

Таблиця 4.4 – Загальний та локальний хімічний аналіз деформованого сплаву $\text{CrMnFeCoNi}_2\text{Cu}$ після відпалу 1373 К, % ат

Елемент	Вміст елементу % атом.		
	З усієї площі	Границя зерен	Зерно
Cr	14.3	5.7	15.9
Mn	14.2	15.4	12.5
Fe	14.4	6.9	15.8
Co	14.3	5.9	15.1
Ni	28.2	26.1	28.7
Cu	14.6	40	12

Зі зразку деформованого на 98 % шліфуванням було знято поверхневий шар товщиною 10 мкм. Після цього структурним аналізом зафіксовано зменшення кількості твердого розчину на основі фази з ГЦК₁-структурою до кількості 4 % мас. та періодом ґратки $a = 0,3628(9)$ і, відповідно, збільшення кількості ГЦК₂ до 96 % мас. та періодом $a = 0,3590(2)$ (рис. 4.9 г). Оскільки в даному випадку середній розмір зерен такої ж величини, як і товщина зразка, то, ймовірно, ми будемо мати в поперечній, відносно прокатки, поверхні всі границі зерен перпендикулярні до поверхні.

На нашу думку, зменшення довжини границь зерен і є основною причиною концентрованого виділення ГЦК₁ фазової складової в міжзеренній області. Ймовірно, при даних умовах границі зерен переміщаються вже не так швидко і фронт рекристалізації встигає витіснити елементи входження яких не вигідно в дану кристалічну ґратку, ці елементи і утворюють твердий розчин на основі фази з ГЦК₁-структурою. Причому розподіл цього твердого розчину в поперечному перерізі прокату не буде

однорідним, оскільки термодинамічно вигідніше новій фазі формуватися на вільній поверхні. Переміщуючись фронт рекристалізації залишає на межах зерен в більшій кількості надлишки міді, яка переважно і утворює ГЦК₁ фазову складову. Схематично поперечну відносно прокатки поверхню даного зразка зображено на рисунку 4.10.

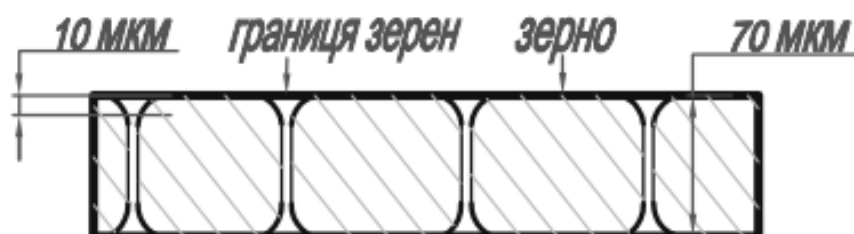


Рис. 4.10 – Схематичне зображення поперечної відносно прокатки поверхні сплаву CrMnFeCoNi₂Cu після відпалу 1373 К

Варто відмітити, що в роботі [131] фіксується утворення ρ -фази зі структурою типу $\text{Cr}_5\text{Fe}_6\text{Mn}_8$ на вільній поверхні масивного ВЕСу складу $\text{Al}_{0.3}\text{CrFe}_{1.5}\text{MnNi}_{0.5}$ під час відпалу 823 К протягом двох годин. Дослідивши дане явище, автори прийшли до висновку, що ρ -фаза виділяється тільки на вільній поверхні, оскільки саме на ній менші спотворення кристалічної ґратки та енергія утворення фази.

Відпал при 1473 К ($0,97 T_{\text{плавл}}$) до суттєвого збільшення розміру зерен не призвів (їх середній розмір складає близько 80 мкм) (рис. 4.11 а-б). А сама мікроструктура представляє собою мозаїку з п'яти- та шестикутників, що декоровані прошарком, який асоціюється в нас з твердим розчином на основі фази з ГЦК₁-структурою. Мікротвердість таведений модуль пружності сплаву мають такі ж значення, як і в литому стані $2,7 \pm 0,10$ та 122 ± 4 ГПа відповідно.

На дифрактограмі (рис. 4.11) в присутні дифракційні максимуми від ГЦК₁ та ГЦК₂ фазових складових. Після зняття шару товщиною 10 мкм на дифрактограмі фіксуються тільки сліди від твердого розчину на основі фази з ГЦК₁-структурою (дифракційний максимум (220) в області кутів $2\Theta = 73-$

74°). Період ґратки твердого розчину на основі фази з ГЦК₂-структурою становить $a = 0,3588(2)$ нм.

Тобто, ефект зміцнення холодною пластичною деформацією був усунений відпалом 1473 К протягом двох годин. Відновлення деформованого сплаву CrMnFeCoNi₂Cu до рівноважного стану відбувається більш повільно, ніж у традиційних сплавах.

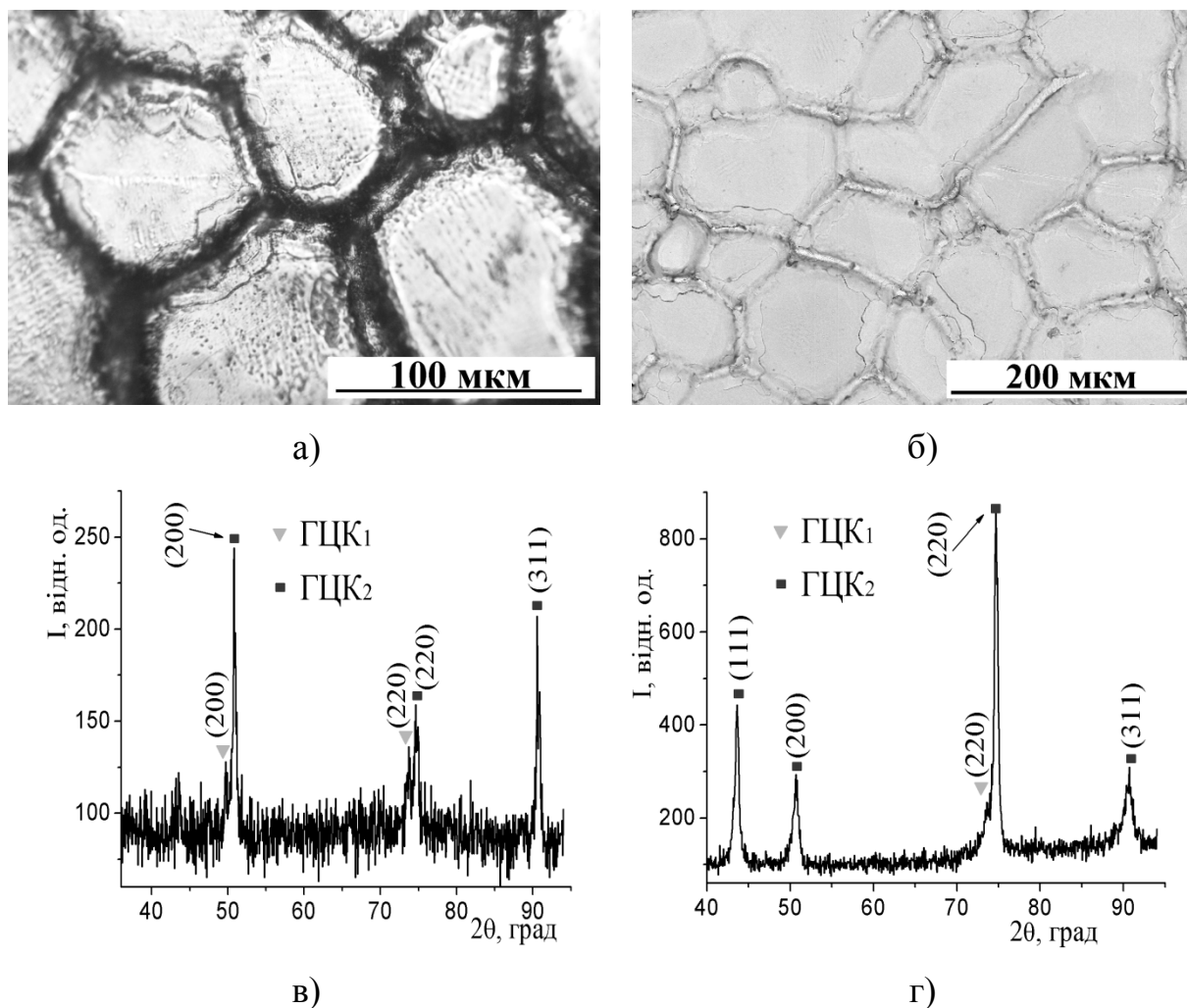


Рис. 4.11 – Світлова (а) і РЕМ мікроскопія у відбитих електронах (б) та дифрактограма (в) сплаву CrMnFeCoNi₂Cu після відпалу 1473 К, та зняття поверхневого шару товщиною 10 мкм (г)

Вплив відпалу на розмір зерен наглядно демонструє графік (рис. 4.12). Дану криву можна умовно розділити на дві ділянки: перша від 1073 до 1173 К, друга від 1173 К і вище. На першій ділянці кривої

проходять процеси повернення та первинної рекристалізації, на другій – збиральна рекристалізація.

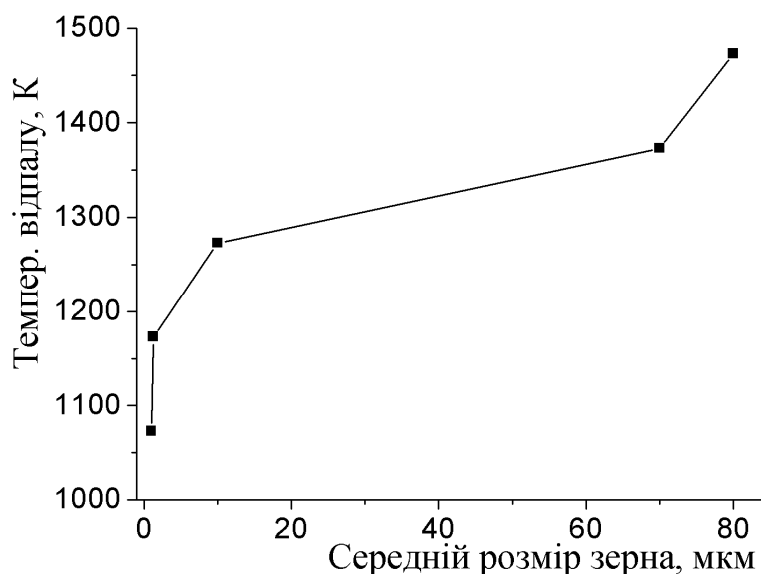


Рис. 4.12 – Графік залежності середнього розміру зерен від температури відпалу, деформованого на 98 % сплаву CrMnFeCoNi₂Cu

В роботі [104] повідомляється, що в деформованому на 70 % прокаткою та відпаленому при різних температурах ВЕСі складу FeCrNiCoMn існує лінійна залежність між твердістю та розміром зерен, тобто виконується співвідношення Холла-Петча:

$$H = H_0 + k \times d^{-1/2} \quad 4.3$$

де H – твердість досліджуваного сплаву, ГПа;

H_0 – твердість досліджуваного сплаву у монокристалічному стані, ГПа;

k – коефіцієнт пропорційності;

d – середній діаметр зерен, мкм.

Побудувавши графік залежності (рис. 4.13) мікротвердості від середнього розміру зерна для досліджуваного сплаву CrMnFeCoNi₂Cu, ми бачимо, що його експериментальні точки теж апроксимуються лінійною залежністю. Тобто, як і в роботі [104] співвідношення Холла-Петча виконується.

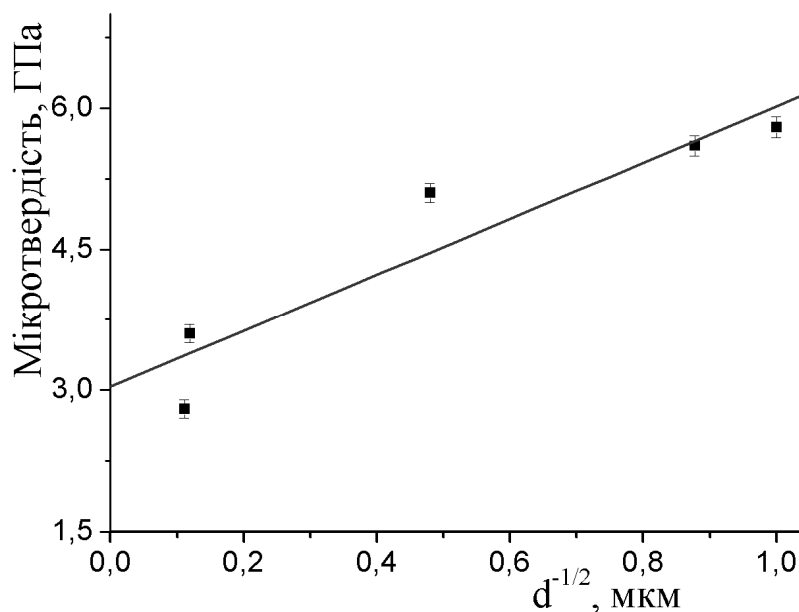


Рис. 4.13 – Графік залежності мікротвердості від середнього розміру зерен, деформованого на 98 % сплаву $\text{CrMnFeCoNi}_2\text{Cu}$

4.4 Висновки

- Розроблено ВЕС $\text{CrMnFeCoNi}_2\text{Cu}$, що містить всі передумови для високих показників деформованості.
- Показано, що досліджений сплав прокатується при кімнатній температурі на ступінь деформації 98 % без появи на утвореному прокаті тріщин чи надривів.
- Досліджено методами рентгеноструктурного аналізу та РЕМ фазовий склад і структуру розробленого сплаву на усіх етапах деформування.
- Показано, що холодна пластична деформація розробленого сплаву призводить до зміни текстури лиття в текстуру прокатки, яка подібна до текстури прокатки ГЦК металів та сплавів.
- Встановлено, що під час прокатки сплаву $\text{CrMnFeCoNi}_2\text{Cu}$ мікротвердість зростає від 2,6 ГПа в литому стані до 6,1 ГПа в деформованому на 98 %. Приведений модуль Юнга після деформації на 70 % залишається стабільним на рівні 135 ГПа.

- Виявлено, що рівень механічних властивостей, деформованого на 98 % сплаву зберігається при відпалі 1273 К ($0,84 T_{\text{плавл}}$) протягом двох годин, а ефект зміцнення від холодної пластичної деформації повністю усувається протягом відпалу 1473 К ($0,97 T_{\text{плавл}}$). Зміна мікротвердості від середнього розміру зерен підпорядковується співвідношенню Холла-Петча.
- Показано, що відпал сплаву в литому та деформованому на 80 % стані сприяє гомогенізації та утворенню одного твердого розчину на основі фази з ГЦК-структурою замість двох. Відпал сплаву, деформованого на 98 % до 1273 К сприяє гомогенізації і утворенню одного твердого розчину на основі фази з ГЦК-структурою замість двох. При відпалі вище 1273 К відбувається виділення по межах зерен, переважно на поверхні, ГЦК₁ фазової складової.

РОЗДІЛ 5

КОМПОЗИЦІЙНИЙ, ЗНОСОСТІЙКИЙ ВЕС CrMnFeCoNi_xV, ЗМІЩЕНИЙ ЧАСТИНКАМИ σ -ФАЗИ

Сукупний аналіз мікроструктур та розподілу елементів між фазами системи Cr-Ni-Co-Fe-Cu-Al (розділ 3) і сплаву CrMnFeCoNi₂Cu (розділ 4) приводить до висновку, що більшість сплавів з вищенаведених досліджень мають міждендритну область, сильно збагачену міддю. Міді термодинамічно не вигідно (внаслідок високої позитивної ентальпії змішування) входити в одну ґратку з більшістю хімічних елементів періодичної системи Д.І. Менделєєва (Cr, Fe, V, Mn, Co, Ni), тому вона відтісняється фронтом кристалізації і в подальшому кристалізується в міждендритних областях. Такі області, збагачені міддю, мають суттєво меншу твердість та температуру плавлення і, відповідно, знижують твердість та жароміцність сплаву. Також, як було показано в [132], наявність на мікроструктурах ВЕСів областей збагачених міддю, призводить до інтенсивної електрохімічної корозії внаслідок утворення на поверхні сплаву так званих гальванічних пар. В даному розділі приведені результати розробки системи ВЕСів, які не мають дендритної ліквідації та є зносостійкими при терті по нежорстко закріпленим абразивним частинкам.

5.1 Фазовий склад та мікроструктура системи VCrMnFeCoNi_x

Сплав CrMnFeCoNi₂Cu, що досліджується у розділі 4 даної роботи має високі показники деформованості та міцності. Але його структурний стан та рівень твердості не є сприятливими з точки зору зносостійкості. Нами було вирішено на основі сплаву CrMnFeCoNi₂Cu розробити систему ВЕСів, які б мали підвищену твердість і при цьому не містили на мікроструктурі областей суттєво збагачених певним елементом. Для

досягнення цієї мети з розгляду були виключені елементи, що мають позитивні ентальпії змішування (Cu, Ag, Sn) з більшістю металів, які використовували при виготовленні ВЕСів.

Одним із основних способів підвищення зносостійкості є армування матриці сплаву фазами з високою твердістю (інтерметалічними та карбідними). Причому матриця сплаву повинна мати високі показники пластичності, оскільки всі інтерметалічні фази, які можуть утворюватися у ВЕСах є досить крихкими. В зв'язку з тим, що процес отримання багатокомпонентних високоентропійних карбідів на даний момент нами не випробовувався, а інтерметалічні сполуки утворюються досить часто було вирішено шляхом зміни хімічного складу створити умови, сприятливі для утворення інтерметалічних сполук.

Відомо, що для утворення фази Лавеса потрібна значна (більше 12 %) різниця в атомних радіусах складових елементів та висока від'ємна попарна ентальпія їх змішування (менше -15 кДж/моль). Для того, щоб реалізувати дані умови до сплаву $\text{CrMnFeCoNi}_2\text{Cu}$ потрібно додати такі елементи, як Ti та Zr. Введення даних елементів призведе до подорожчання сплаву, а також може викликати ліквідацію спричинену розмірним фактором. Передумов для утворення в значній кількості μ - та R-фаз в сплаві $\text{CrMnFeCoNi}_2\text{Cu}$ теж не виявлено. На нашу думку, в досліджуваному сплаві найбільш легко викликати утворення та регулювати в широких межах кількість інтерметалічної фази зі структурою σ -фази.

Проаналізувавши хімічні склади ВЕСів, що містять σ -фазу (приведені в розділі 1), приходимо до того, що необхідною умовою формування багатокомпонентної σ -фази є наступні: кожен елемент сплаву має утворювати σ -фазу в двохкомпонентній системі з будь-яким іншим елементом сплаву. Купрум не утворює σ -фазу в жодній двокомпонентній системі, тому нами було вирішено замінити цей елемент на ванадій (σ -фаза присутня в системах Fe-V, Mn-V, Co-V). Ванадій також має близький атомний радіус і від'ємні попарні ентальпії змішування з рештою елементів

сплаву, що виключає його ліквідацію по розмірному та термодинамічному фактору.

З літератури відомо, що σ -фаза в двокомпонентних системах на основі металів (сполуки AlTa_2 та Co_2W_3) утворюється при середній електронній концентрації в межах $\text{VEC} = 4,33\text{--}7,2$ ел/ат, а твердий розчин на основі фази з ГЦК-структурою починає утворюватися у ВЕСах, які мають $\text{VEC} \geq 7,2$ ел/ат [47]. Середня електронна концентрація вихідного сплаву $\text{CrMnFeCoNi}_2\text{V}$ дорівнює 7,85 ел/ат. Отже, для пониження середньої електронної концентрації (і, відповідно, отримання сумісного існування σ і ГЦК фазових складових) було вирішено зменшувати концентрацію елементу, що містить велику кількість електронів на зовнішній орбіталі. Таким елементом є нікол. Варто відмітити, що нами не було знайдено жодної роботи, де був би приведений ВЕС, який би повністю кристалізувався з утворенням структури σ -фази. Отримання таких багатокомпонентних сплавів дозволило б провести порівняння їх характеристик з бінарними σ -фазами, що значно доповнило б розуміння фізичної природи ВЕСів.

На рисунку 5.1 а-д представлено дифрактограми системи ВЕСів $\text{CrMnFeCoNi}_x\text{V}$ з різним вмістом ніколу. Фазовий склад даного ВЕСу суттєво змінюється зі зменшенням вмісту ніколу. При $x = 2$ моль, як і очікувалося, фазовий склад сплаву представляє собою твердий розчин на основі фази з ГЦК-структурою (табл. 5.1). Спільне існування σ -фази та твердого розчину на основі фази з ГЦК-структурою спостерігається на дифрактограмах зразків $x = 1,5$ та $x = 1$ (рис. 5.1 б-в). Кількість твердого розчину на основі фази з ГЦК-структурою в цих зразках пропорційна вмісту ніколу (табл. 5.1). На дифрактограмі сплаву з $x = 1,5$ фіксуються лише найбільш інтенсивні дифракційні максимуми σ фази.

При $x = 0,5\text{--}0$ система повністю кристалізується з утворенням структури σ фази з періодами ґраток $a = 0,8853(4)$ $c = 0,4582(4)$ та $a = 0,8844(4)$ $c = 0,4570(4)$ нм, відповідно. Для них співвідношення c/a

знаходиться в інтервалі 0,517-0,518, що співпадає з співвідношенням с/а ($\sim 0,517$) для подвійних та потрійних σ -фаз. Для наочності на рисунку 5.1 ж та таблиці 5.1 приведена дифрактограма та дані рентгеноструктурного аналізу бінарного сплаву Ni-V, в якому реєструється тільки одна фазова складова – σ -фаза (Ni_2V_3).

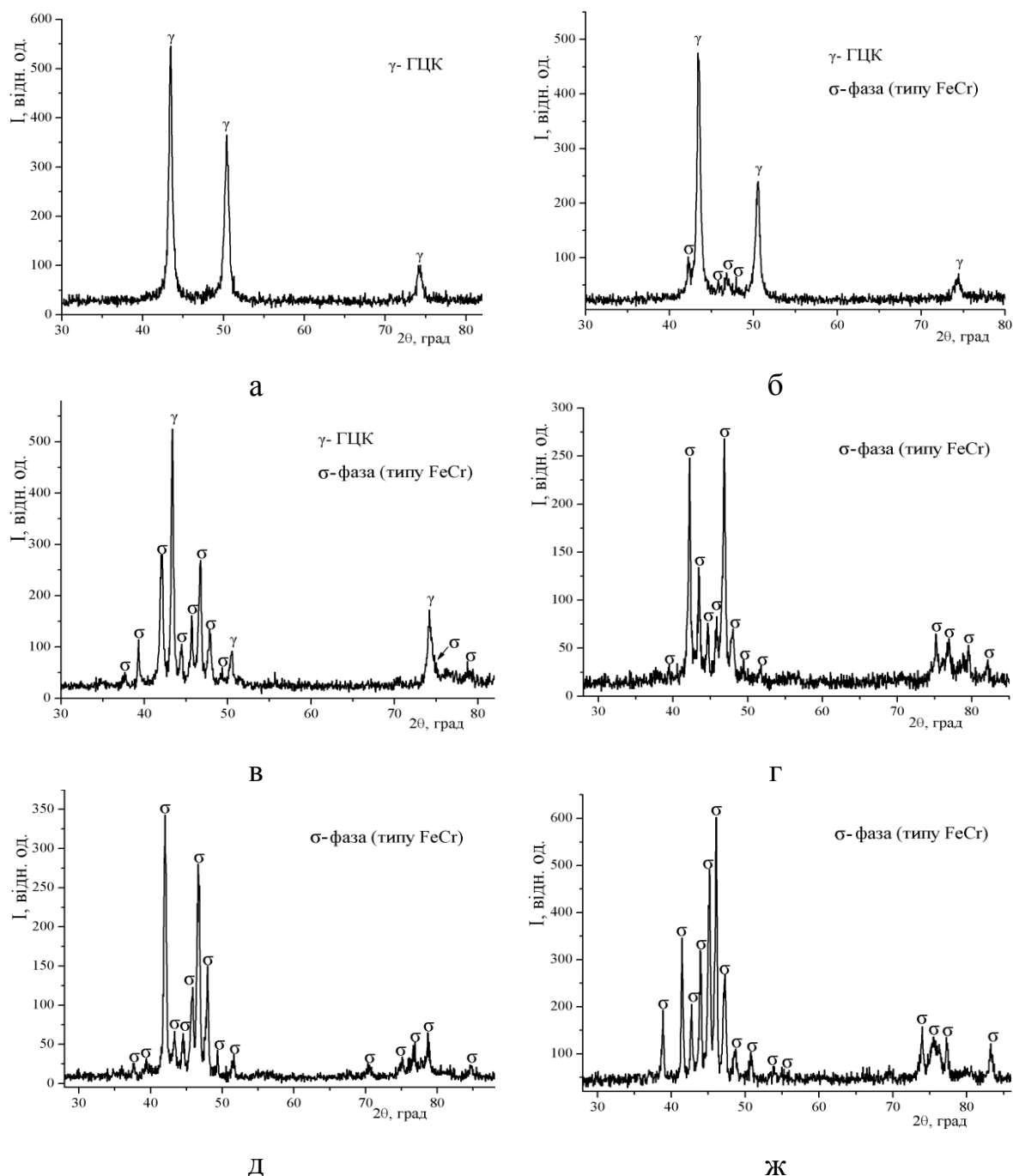


Рис. 5.1 – Дифрактограми сплавів системи $\text{CrMnFeCoNi}_x\text{V}$, в залежності від вмісту ніколу: а) $x = 2$; б) $x = 1.5$; в) $x = 1$; г) $x = 0.5$; д) $x = 0$; та бінарного сплаву Ni-V (ж) (монохроматичне $\text{Cu-K}\alpha$ випромінювання)

Таблиця 5.1 – Середня електронна концентрація (VEC) і результати рентгеноструктурного аналізу сплаву Ni_2V_3 та системи $\text{CrMnFeCoNi}_x\text{V}$

Сплав	VEC, ел/ат	Фазовий склад		Періоди ґраток, нм
		Структура	Вміст, % мас.	
$\text{CrMnFeCoNi}_2\text{V}$	7,85	ГЦК	100	$a = 0,3604(2)$
$\text{CrMnFeCoNi}_{1,5}\text{V}$	7,69	σ	16	$a = 0,8787(9)$ $c = 0,4664(9)$
		ГЦК	84	$a = 0,3599(2)$
CrMnFeCoNiV	7,47	σ	68	$a = 0,8885(6)$ $c = 0,4603(6)$
		ГЦК	32	$a = 0,3625(2)$
$\text{CrMnFeCoNi}_{0,5}\text{V}$	7,27	σ	100	$a = 0,8853(4)$ $c = 0,4582(4)$
CrMnFeCoV	7,00	σ	100	$a = 0,8844(4)$ $c = 0,4570(4)$
Ni_2V_3	7,0	σ	100	$a = 0,8942(4)$ $c = 0,4622(4)$

Мікроструктура сплаву $\text{CrMnFeCoNi}_2\text{V}$ (рис. 5.2 а) є однорідною без слідів вторинних фаз. На мікроструктурі сплаву $\text{CrMnFeCoNi}_{1,5}\text{V}$ (рис. 5.4 б-в) з'являється ледь помітний контраст між виділеннями σ -фази та матрицею, що асоціюється з твердим розчином на основі фази з ГЦК-структурою. Виділення σ -фази рівномірно розподілені в матриці сплаву та мають середній діаметр близько 5 мкм. Такі структури характерні для зносостійких матеріалів.

Локальний аналіз показав, що σ -фаза дещо збагачена хромом, в той час, як твердий розчин – ніколом (табл. 5.2). Це підтверджує наші припущення про те, що саме нікол, внаслідок великої кількості електронів на зовнішній орбіталі, сприяє утворенню в даній системі твердого розчину на основі фази з ГЦК-структурою. По границям зерен, даної мікроструктури, спостерігаються чорні включення. Оскільки локальний

аналіз не виявив різниці в хімічному складі між цими включеннями та матрицею, то, ймовірно, ці включення є порами.

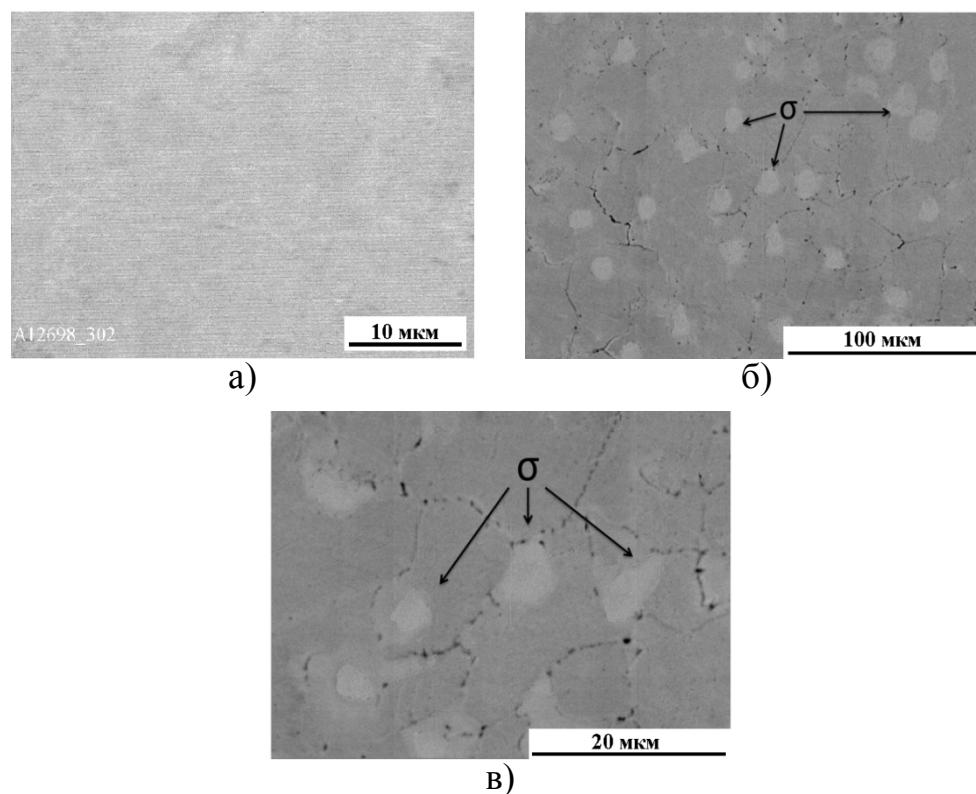


Рис. 5.2 – Мікроструктури литих високоентропійних сплавів системи $\text{CrMnFeCoNi}_x\text{V}$ в залежності від місту ніколу: а) $x = 2$; б-в) $x = 1,5$

Таблиця 5.2 – Шихтований склад сплаву $\text{CrMnFeCoNi}_{1,5}\text{V}$ та локальний аналіз його фаз.

Елемент	Вміст елементу, % ат.		
	Склад шихти	ГЦК фазова складова	σ-фаза
V	15,4	14,1	14,0
Cr	15,4	15,0	21,0
Mn	15,4	15,0	15,8
Fe	15,4	15,0	15,0
Co	15,4	15,9	15,2
Ni	23,0	25,0	19,0

Починаючи з розплавленого стану хімічних елементів, що закладені в шихтовий склад даного сплаву відбувається термодинамічно узгоджене

протікання двох процесів: формування інтерметалічної полікомпонентної σ -фази і твердого розчину на основі фази з ГЦК-структурою, ймовірно у виді кристалоподібних кластерів [133]. В результаті в багатокомпонентному двофазному ВЕСі всі елементи даного хімічного складу сплаву входять як в σ -фазу так і в твердий розчин на основі фази з ГЦК-структурою, формуючи їх кількісне співвідношення (табл. 5.1), яке залежить від електронної концентрації індивідуальних елементів і характеристик σ -утворюючих пар елементів.

Сплав CrMnFeCoNiV, за даними рентгеноструктурного аналізу, має в своєму складі дві фазові складові. Оскільки мікроструктури зняті у відбитих електронах (рис. 5.3 а-б) не надали інформації щодо морфології фаз, то було вирішено додатково дослідити даний зразок в характеристичному випромінюванні. Зйомка в характеристичному випромінюванні (рис. 5.3 в-к) показала, що всі елементи рівномірно розподілені в площині шліфа.

Додатковий EDS аналіз, який здійснювався в різних місцях, за допомогою енергоаналізатору мікроскопу REM-106I, підтвердив вищесказане – зразок однорідний по всій площині шліфа і його хімічний склад відповідає заявленому. Твердий розчин на основі фази з ГЦК-структурою та σ -фаза мають різну кристалічну будову, не дивлячись на це, усі елементи, що входять до даного сплаву в литому стані рівномірно розподіляються між даними фазовими складовими. І тільки комплексне дослідження з використанням методу оптичної мікроскопії дозволило чітко визначити морфологію зареєстрованих фаз (рис. 5.3 л).

Зменшення вмісту ніколу до еквіатомного, згідно даних оптичної мікроскопії, призводить до збільшення розмірів частинок σ -фази до декількох десятків мікрометрів. Також варто відмітити, що в середині частинок σ -фази спостерігається утворення твердого розчину на основі фази з ГЦК-структурою. Згідно мікроструктури (рис. 5.3 л) в даному сплаві матричною фазою можна вважати вже σ -фазу.

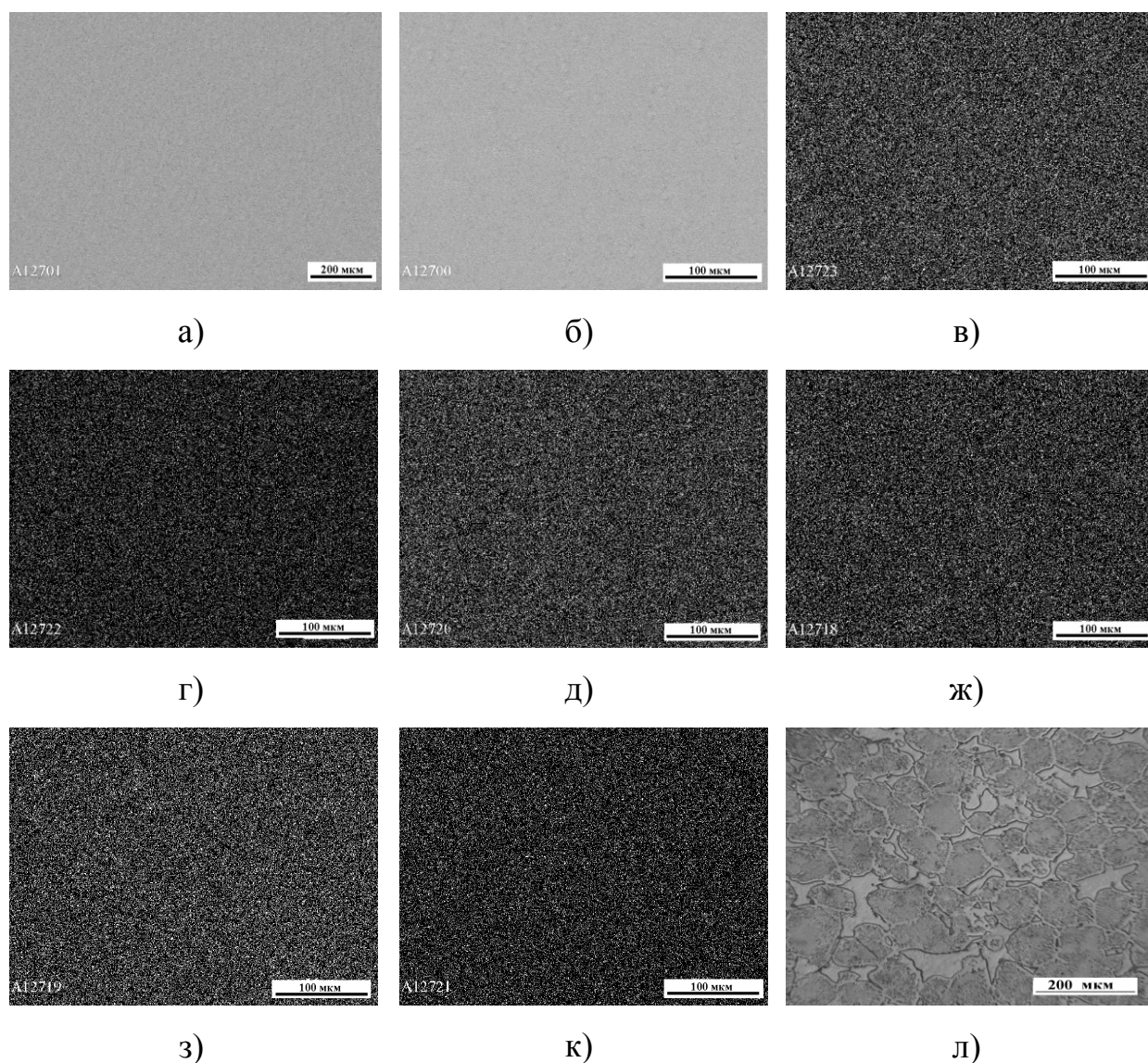


Рис. 5.3 – Мікроструктури сплаву CrMnFeCoNiV у відбитих електронах (а, б) та в характеристичному випромінюванні: V- $K\alpha$ (б); Fe- $K\alpha$ (г); Cr- $K\alpha$ (д); Ni- $K\alpha$ (ж); Mn- $K\alpha$ (з); Co- $K\alpha$ (к); світлова мікроскопія (л)

На рисунку 5.4 наведені мікроструктури сплавів даної системи з вмістом ніколу 0,5-0 моль в литому стані. Мікроструктури сплаву CrMnFeCoNi_{0,5}V та CrMnFeCoV складаються з рівновісних зерен, в них відсутні характерні для лиття дендрити. Не дивлячись на те, що дифрактометричний аналіз показав у цих зразках утворення σ -фази, на зображених мікроструктурах не спостерігається неоднорідностей. Це говорить про те, що при даних концентраціях в σ -фазі добре розчиняються та рівномірно розподіляються всі елементи, які входять до сплавів з вмістом

ніколу від 0,5 до 0 моль. На даних мікроструктурах при збільшенні $\times 300$ добре прослідковуються місця викришування (як буде показано нижче в п.п. 5.2, дані зразки виявилися крихкими).

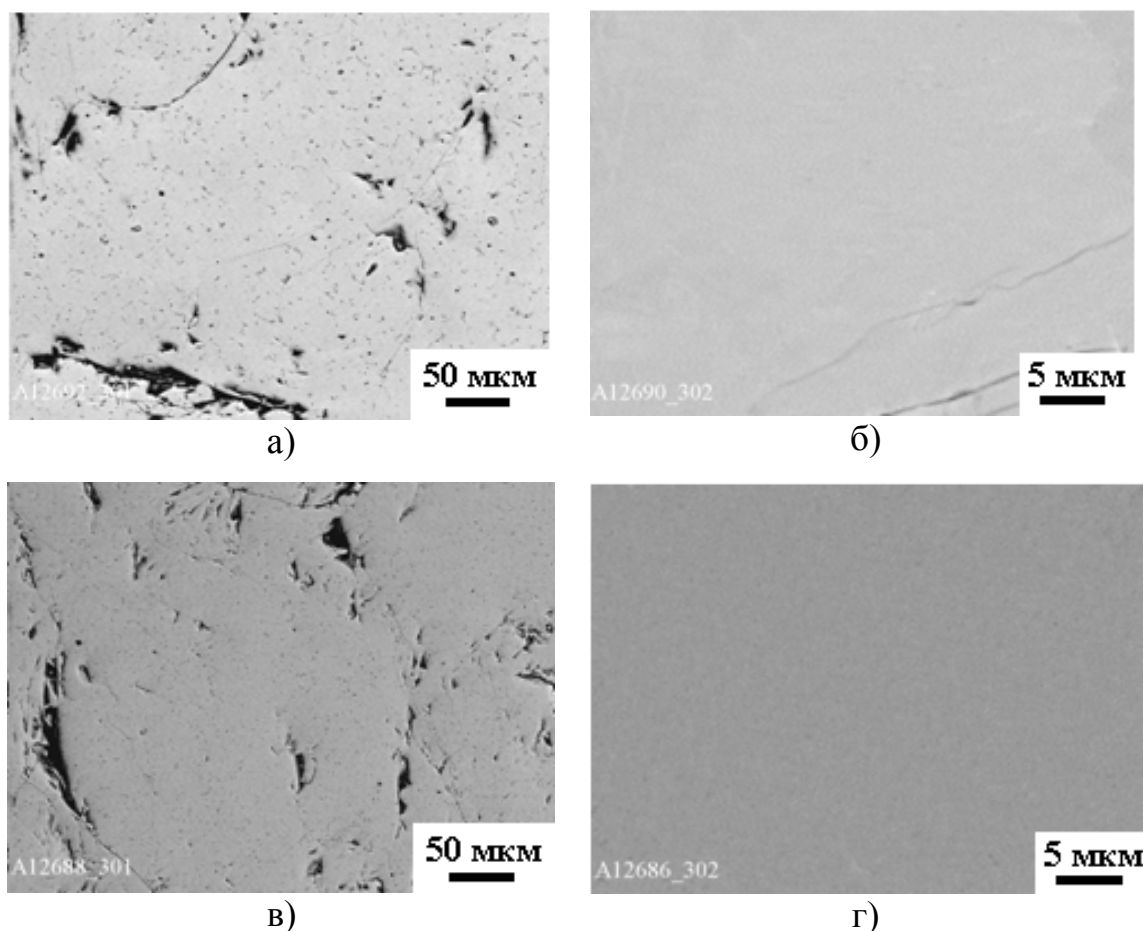


Рис. 5.4 – Мікроструктура литих високоентропійних сплавів системи $\text{CrMnFeCoNi}_x\text{V}$ у відбитих електронах в залежності від вмісту ніколу: а-б) $x = 0,5$; в-г) $x = 0$

5.2 Вплив σ -фази на механічні характеристики сплавів системи $\text{CrMnFeCoNi}_x\text{V}$ та їхню абразивну зносостійкість

Для первинної оцінки пластичних властивостей зразки після виплавки були протестовані молотковою пробою (англ. hammer test). По величині вм'ятини візуально оцінювали здатність матеріалу до пластичної деформації. Зразок $\text{CrMnFeCoNi}_2\text{V}$ показав високу здатність до пластичної деформації, на сплавах $\text{CrMnFeCoNi}_{1,5}\text{V}$ і CrMnFeCoNiV вм'ятин майже не

залишилося, $\text{CrMnFeCoNi}_{0,5}\text{V}$ та CrMnFeCoV розкололися (злам був подібним до зламу сірого чавуну). Шліфи із сплаву $\text{CrMnFeCoNi}_2\text{V}$ виготовлялися без ускладнень. Шліфування та полірування зразків $\text{CrMnFeCoNi}_x\text{V}$ (де $x = 1,5; 1$) відбувалося досить складно, сплави $\text{CrMnFeCoNi}_{0,5}\text{V}$ та CrMnFeCoV навіть після тривалого полірування мали матову поверхню.

В таблиці 5.3 представлені значення твердості за Роквелом (HRC), мікротвердості (H), приведенного модуля Юнга (E_r) і відношення мікротвердості до приведенного модуля досліджуваної системи та бінарного сплаву Ni_2V_3 . Твердість за Роквелом однофазних зразків зі структурою σ -фази виміряти не вдалося внаслідок їх високої крихкості. Мікротвердість та приведенний модуль Юнга сплавів $\text{CrMnFeCoNi}_{0,5}\text{V}$ та CrMnFeCoV мають близькі значення з бінарним сплавом Ni_2V_3 . Звертає на себе увагу той факт, що відношення H/E_r цих трьох сплавів має досить високе значення.

Таблиця 5.3 – Механічні властивості сплаву Ni_2V_3 , системи $\text{CrMnFeCoNi}_x\text{V}$ та наплавленого металу з використанням електродів T-590

Сплав	Механічні властивості				
	Твердість, HRC	Мікротвердість (H), ГПа	Модуль Юнга (E_r), ГПа	Модуль Юнга ($E_{\text{теор}}$), ГПа	H/E_r
$\text{CrMnFeCoNi}_2\text{V}$	14±2	3,6±0,2	131±3,93	182,0	0,027
$\text{CrMnFeCoNi}_{1,5}\text{V}$	23±1	5,4±0,3	134±4,02	179,5	0,040
CrMnFeCoNiV	53±1	9,1±0,5	140±4,20	179,5	0,065
$\text{CrMnFeCoNi}_{0,5}\text{V}$	-	11±0,5	148±4,44	179,0	0,074
CrMnFeCoV	-	12±0,5	145±4,35	178,0	0,082
T-590	64±1	11,4±2,2	175±9	-	0,065
Ni_2V_3	-	10±0,5	134±4,02	154,0	0,074

По мірі зменшення в системі $\text{CrMnFeCoNi}_x\text{V}$ твердого розчину на основі фази з ГЦК-структурою, зростає мікротвердість. Зміна експериментально виміряного приведенного модуля Юнга не носить монотонний характер, а має максимум при концентрації ніколу 0,5 моль. Різниця між експериментально визначеним та теоретично обраним модулем пружності складає близько 1,5 рази [134-136].

З литих сплавів з вмістом ніколу $x = 2; 1,5; 1$ моль за допомогою електроіскрової різки були вирізані зразки для дослідження зносостійкості при терті по нежорстко закріплених абразивних частинках. Результати по зносостійкості ВЕСів були порівняні з даними по зносостійкості металу, наплавленого штучними електродами Т-590, хімічний склад яких наведено в таблиці 5.4. Дана марка електродів спеціально розроблена для наплавлення деталей, які працюють в умовах абразивного зношування і на даний час широко використовується в промисловості. Структура металу, наплавленого електродами Т-590, представляє собою заевтектичний залізовуглецевий сплав, легований хромом і бором. Високий опір абразивному зносу, даного наплавочного сплаву, забезпечується наявністю в структурі карбідної евтектики, великої кількості первинних карбідів і карбоборидів та боридів хрому [137]. Товщина наплавленого металу з електродів Т-590 склала 10 мм (3 шари), для виключення перемішування наплавленого металу з основою (сталь 20).

Таблиця 5.4 – Хімічний склад в % мас. електродів Т-590

C	Cr	B	Si	Mn	S	P
					не більше	
3,2	25,0	1,0	2,3	1,25	0,035	0,040

Відносна зносостійкість сплавів з вмістом ніколу $x = 2; 1,5; 1$ моль, розрахована згідно формули 2.13, склала $K = 1,54; K = 1,69; K = 3,03$ відповідно. Даний експеримент показав, що сплав VCrMnFeCoNi має

найвищу абразивну зносостійкість серед досліджуваної системи ВЕСів. Відносна зносостійкість металу, наплавленого електродами Т-590 склала $K = 3,09$. [138]

Морфологія поверхонь тертя сплавів $\text{CrMnFeCoNi}_2\text{V}$ та CrMnFeCoNiV була досліджена за допомогою растрового електронного мікроскопу (рис. 5.5). В сплаві CrMnFeCoNiV утворюються інтенсивні повздовжні смуги, орієнтовані по напрямку обертання ролика. Варто відмітити, що часточок електрокорунду в указаних повздовжніх смугах не спостерігається. В сплаві $\text{CrMnFeCoNi}_2\text{V}$ відбуваються суттєві зміни на поверхні тертя. Вона має гладку поверхню з мілкими і хаотично розподіленими подряпинами.

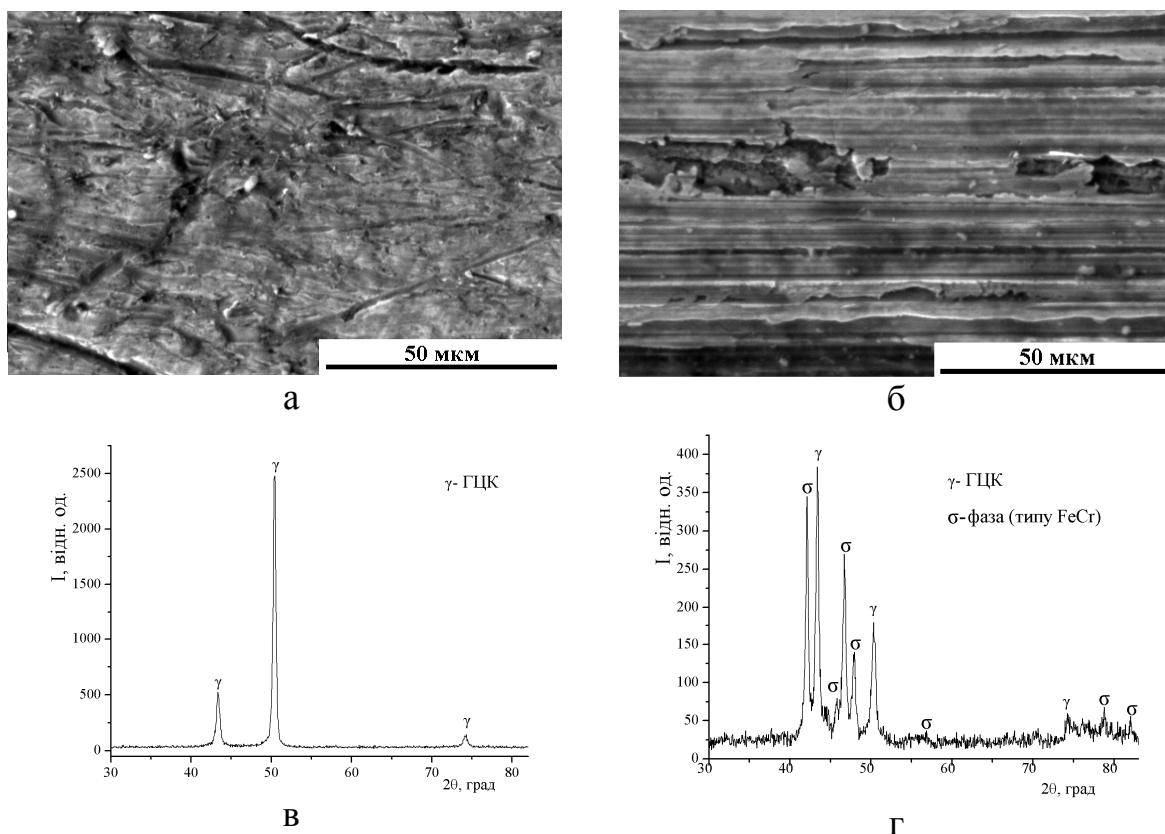


Рис. 5.5 – Поверхня тертя у вторинних електронах (SEI) литих сплавів: а) $\text{CrMnFeCoNi}_2\text{V}$, $\times 1000$; б) CrMnFeCoNiV , $\times 1000$, та їм відповідні дифрактограми (в-г)

Механічні властивості матеріалів в зоні та поза зоною тертя відрізняються (табл. 5.3 та табл. 5.5). Як показали результати

рентгеноструктурного аналізу, якісних чи кількісних змін фазового складу в зоні тертя не відбулося (рис. 5.1 а, в та рис. 5.5 в-г), але утворилася текстура. Збільшення мікротвердості в процесі тертя на поверхні матеріалу можна пояснити утворенням наноструктури. Причому, приріст мікротвердості у ВЕСах в зоні тертя досить великий (30-65 %), в порівнянні з наплавленим сплавом Т-590 (23 %). Пояснити причину досить інтенсивного утворення наноструктур в ВЕСах досить складно, оскільки ці сплави є новими матеріалами і процеси структуро- та фазоутворення в них на даний момент до кінця не вивчені. Проте, утворення у ВЕСах наноструктур з розмірами зерен близько 30-70 нм, при випробовуванні на зносостійкість, було зафіксовано в роботі [139].

Таблиця 5.5 – Механічні властивості в зоні тертя сплавів системи $\text{CrMnFeCoNi}_x\text{V}$ та наплавленого металу з використанням електродів Т-590

Сплав	Твердість, HRC	Мікровердість (H), ГПа	Модуль Юнга (E_r), ГПа	H/E_r
$\text{CrMnFeCoNi}_2\text{V}$	14 ± 2	$5,4 \pm 0,3$	148 ± 7	0,036
$\text{CrMnFeCoNi}_{1,5}\text{V}$	23 ± 1	$6,5 \pm 0,3$	160 ± 8	0,041
CrMnFeCoNiV	53 ± 1	$15 \pm 0,7$	175 ± 9	0,085
Т-590	64 ± 1	$14,0 \pm 0,7$	175 ± 9	0,080

При вимірюванні твердості методом Роквела (HRC) різниці в зоні та поза зоною тертя не спостерігалось, що є свідченням малої товщини шару вторинних наноструктур. Також варто відмітити, що відносна зносостійкість при терті по нежорстко закріплених абразивних частинках сплаву CrMnFeCoNiV майже така ж, як і в металі, наплавленого електродами Т-590 ($K = 3,03$ і $K = 3,09$ відповідно), при тому, що мікротвердість ВЕСу в зоні тертя вище на 1 ГПа. Побудувавши графік залежності відносної зносостійкості від відношення H/E_r в зоні тертя, ми

отримуємо пряму (рис. 5.6). Тобто, відносна зносостійкість даної системи ВЕСів залежить від величини H/E_r в зоні тертя. За допомогою даного графіку, ми можемо оцінити рівень зносостійкості будь-якого сплаву даної системи при терті по нежорстко закріпленим абразивним частинкам, не проводячи розрахунку самого коефіцієнту відносної зносостійкості.

Таким чином, на основі отриманих експериментальних даних для дослідженої системи ВЕСів, що містять в своєму складі σ фазу та твердий розчин на основі фази з ГЦК-структурою, є можливість регулювати не тільки кількісне співвідношення цих фаз, але і на його основі отримувати необхідний рівень величини твердості і зносостійкості.

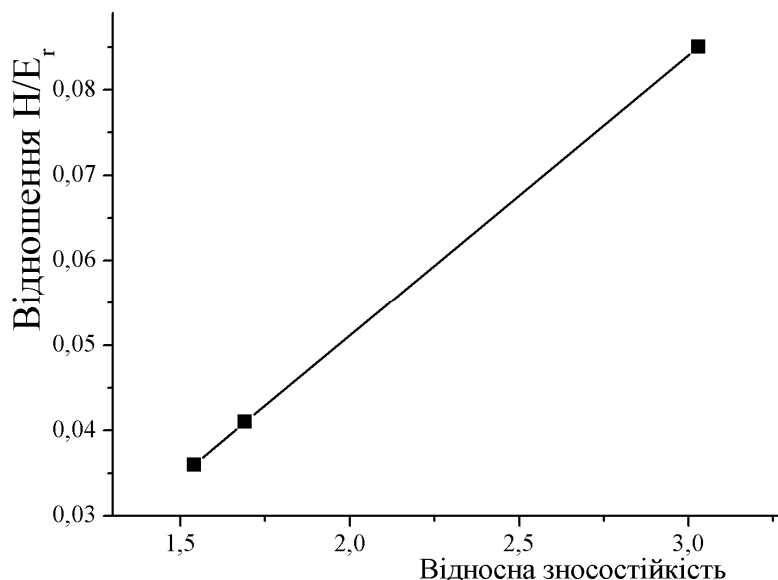


Рис. 5.6 – Залежність відносної зносостійкості від відношення H/E_r в зоні тертя для системи $\text{CrMnFeCoNi}_x\text{V}$

5.3 Висновки

- На основі сплаву $\text{CrMnFeCoNi}_2\text{Cu}$ шляхом заміни міді на ванадій та зміною вмісту ніколу, розроблена нова система ВЕСів $\text{CrMnFeCoNi}_x\text{V}$. Будова сплавів цієї системи подібна до композиційного матеріалу з пластичною матрицею (твердий розчин на основі фази з ГЦК-структурою), який армовано твердою багатокомпонентною σ -фазою.

- Сформульовані критерії утворення σ -фаз в багатокомпонентних високоентропійних сплавах.
- З'ясовано, що відносна зносостійкість сплаву CrMnFeCoNiV при терті по нежорстко закріпленим абразивним частинкам близька до відносної зносостійкості металу, наплавленого штучними електродами T-590.
- Для сплавів CrMnFeCoNiV, CrMnFeCoNi_{1,5}V, CrMnFeCoNi₂V встановлено рівень мікротвердості і приведенного модуля пружності в зоні та поза зоною тертя.
- Показано, що абразивна зносостійкість дослідженої системи пропорційна відношенню H/E_r в зоні тертя.

ВИСНОВКИ

Дисертаційна робота розкриває можливості нового класу матеріалів – високоентропійних сплавів. З використанням комплексу різноманітних методів дослідження встановлено основні особливості формування структури, фізико-механічних, технологічних та експлуатаційних властивостей сплавів систем Cr-Ni-Co-Fe-Cu-Al, Cr-Ni-Co-Fe-Cu-Mn, Cr-Ni-Co-Fe-V-Mn. Отримано такі основні наукові та практичні результати.

1. Вперше систематично досліджено фазовий склад, мікроструктуру та фізико-механічні властивості сплавів системи Cr-Ni-Co-Fe-Cu-Al в концентраційному інтервалі (0-3 моль) вмісту хімічних елементів. Встановлено, що в дослідженій системі внаслідок високої ентропії змішування утворюються лише прості тверді розчини заміщення на основі ГЦК та ОЦК структур, які характеризуються високим комплексом фізико-механічних властивостей, не притаманних жодному із складових компонентів.

2. Основним фактором фазоутворення у високоентропійних сплавах є величина середньої електронної концентрації сплаву. Інтервал значень середньої електронної концентрації, в якому існують ОЦК чи ГЦК структури, залежить від швидкості кристалізації розплаву та наявності в сплаві елементів, схильних до ліквідації. Встановлено елементи-стабілізатори твердих розчинів на основі фаз з ОЦК (Al, Cr) та ГЦК (Cu, Ni, Co) структурами.

3. Вперше розроблено високоентропійний сплав CrMnFeCoNi₂Cu на основі твердого розчину зі структурою ГЦК фази, здатний деформуватись прокаткою при кімнатній температурі на 98 % без появи тріщин або надривів. Досліджено його фазовий склад, мікроструктуру та фізико-механічні властивості на усіх етапах деформування.

4. Вперше показано, що при холодній прокатці у високоентропійному сплаві CrMnFeCoNi₂Cu, подібно до чистих металів та сплавів з ГЦК-

структурою, виникає текстура прокатки з основною компонентою $\{110\}$ $\langle 112 \rangle$.

5. Вперше при визначенні термічної стабільності структури, фазового складу та фізико-механічних властивостей сплаву $\text{CrMnFeCoNi}_2\text{Cu}$ встановлено, що рівень мікротвердості сплаву деформованого на 98 % зберігається до температури відпалу 1273 К ($0,84 T_{\text{плавл}}$), а наноструктурний стан до 1073 К ($0,7 T_{\text{плавл}}$).

6. Вперше показано, що відпал сплаву $\text{CrMnFeCoNi}_2\text{Cu}$ деформованого на 98 %, до 1273 К сприяє гомогенізації і утворенню однофазного твердого розчину на основі фази з ГЦК-структурою. При відпалі вище 1273 К відбувається виділення ГЦК₂ фазової складової по межах зерен.

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

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. High-entropy alloys—a new era of exploitation [Електронний ресурс] / J. W. Yeh, Y. L. Chen, S. J. Lin, S. J. Chen // Materials Science Forum. – 2007. – Режим доступу до ресурсу: <http://www.scientific.net/MSF.560.1>.
2. Murty B.S., High Entropy Alloys / B.S. Murty, Jien-Wei Yeh, S. Ranganathan. – Butterworth-Heinemann Ltd (Verlag), 2014. – 204 p.
ISBN 978-0-12-800251-3
3. Effect of nitrogen content and substrate bias on mechanical and corrosion properties of high-entropy films $(\text{AlCrSiTiZr})_{100-x}\text{N}_x$ / H.T. Hsueha, W.J. Shena, M.H. Tsaib, J.W. Yeh. // Surface and Coatings Technology. – 2012. – №19. – P. 4106–4112.
4. Microstructure and compressive properties of multicomponent $\text{Al}_x(\text{TiVCrMnFeCoNiCu})_{100-x}$ high-entropy alloys / Y.J. Zhou, Y. Zhang, Y.L. Wang, G.L. Chen. // Materials Science and Engineering: A. – 2007. – V.454. – P. 260–265.
5. Формирование состава дендритов в литых многокомпонентных высокоэнтропийных однофазных сплавах с ОЦК кристаллической решеткой / [С. А. Фирстов, В. Ф. Горбань, Н. А. Крапивка и др.]. // Современные проблемы физического материаловедения. – 2012. – №21. – С. 3–21.
6. Распределение элементов в дендритах и механические свойства литых многокомпонентных высокоэнтропийных сплавов / [С. А. Фирстов, В. Ф. Горбань, Н. А. Крапивка и др.]. // Современные методы и технологии создания и обработки материалов. – Минск: ФТИ НАН Беларуси. – 2011. – С. 70–80.
7. Распределение элементов в литых многокомпонентных высокоэнтропийных однофазных сплавах с ОЦК кристаллической решеткой / С. А. Фирстов, В. Ф. Горбань, Н. А. Крапивка, Э. П. Печковский. // Композиты и Наноматериалы. – 2012. – №3. – С. 48–65.

8. Влияние скорости кристаллизации на структуру, фазовый состав и твердость высокоэнтропийного сплава AlTiVCrNbMo / [С. А. Фирстов, Т. Г. Рогуль, Н. А. Крапивка и др.]. // Деформация и разрушение материалов г. Москва. – 2013. – №10. – С. 8–15.

9. Wang F. J. Cooling rate and size effect on the microstructure and mechanical properties of AlCoCrFeNi high entropy alloy / F. J. Wang, Y. Zhang, G. L. Chen. // Journal of Engineering Materials and Technology. – 2009. – №3. – P. 034501.

10. Ивченко М. В. Высокоэнтропийные эквиатомные сплавы AlCrFeCoNiCu: гипотезы и экспериментальные факты / М. В. Ивченко, В. Г. Пушин, N. Wanderka. // Журнал технической физики. – 2014. – №2. – С. 57–69.

11. Высокоэнтропийные сплавы системы Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni, полученные методами сверхбыстрой закалки из расплава : / М. В. Ивченко, Н. И. Коуров, В. Г. Пушин [и др.] // XIII Международная научно-техническая Уральская школа-семинар молодых ученых — металлословов. II Международная научная школа для молодежи «Материалословение и металлофизика легких сплавов». — Екатеринбург, 2012. — С. 285-287.

12. Формування структури і фазового складу еквіатомних сплавів системи Cu—Ni—Al—Fe—Cr під час механічного легування / О. І.Юркова, В. В. Чернявський, О. І. Кравченко, О. І. Кальян. // Наукові вісті НТУУ "КПІ". – 2014. – №5. – С. 89–95.

13. Sriharitha R. Phase formation in mechanically alloyed Al_xCoCrCuFeNi (x = 0.45, 1, 2.5, 5 mol)high entropy alloys / R. Sriharitha, B. S. Murty, R. S. Kottada. // Intermetallics. – 2013. – V.32. – P. 119–126.

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

15. Alloying behavior and deformation twinning in a $\text{CoNiFeCrAl}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}$ high entropy alloy processed by spark plasma sintering / [Z. Fu, W. Chen, S. Fang et al]. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – V.553. – P. 316–323.
16. Юркова А. И. Формирование структуры и фазового состава нанокристаллического сплава CuNiAlFeCr методом механического легирования / А. И. Юркова, В. В. Чернявский, А. И. Кравченко. // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 2014. – №4. – С. 477–490.
17. Zhang S. Phase evolution characteristics of $\text{FeCoCrAlCuV}_x\text{Ni}$ high entropy alloy coatings by laser high-entropy alloying / S. Zhang, C. L. Wu, C. H. Zhang. // *Materials Letters*. – 2015. – V.141. – P. 7–9.
18. Lin C. H. Multi-component nitride coatings derived from Ti-Al-Cr-Si-V target in RF magnetron sputter / C. H. Lin, J. G. Duh, J. W. Yeh. // *Surface Coatings Technology*. – 2007. – V.201. – P. 6304–6308.
19. Microstructure, hardness, resistivity and thermal stability of sputtered oxide films of $\text{AlCoCrCu}_{0.5}\text{NiFe}$ high-entropy alloy / [Y. S. Huang, L. Chen, H. W. Lui et al]. // *Materials Science and Engineering A*. – 2007. – V.457. – P. 77–83.
20. Preparation and characterization of AlCrTaTiZr multi-element nitride coatings / C. H. Lai, S. J. Lin, J. W. Yeh, S. Y. Chang. // *Surface and Coatings Technology*. – 2006. – V.201. – P. 3275–3280.
21. Nanostructured nitride films of multi-element high-entropy alloys by reactive DC sputtering / T. K. Chen, T. T. Shun, J. W. Yeh, M. S. Wong. // *Surface and Coatings Technology*. – 2004. – V.188. – P. 193–200.
22. Фазовый состав и свойства износостойких Ti-Al-Cr-Zr-Nb-N покрытий, полученных методом физического осаждения из газовой фазы / [И. В. Блинков, А. О. Волхонский, В. Н. Аникин и др.]. // *Физика и химия обработки материалов*. – 2010. – №4. – С. 37–43.
23. О воспроизводимости однофазного структурного состояния многоэлементной высокоэнтропийной системы Ti-V-Zr-Nb-Hf и высокотвердых нитридов на ее основе при их формировании вакуумно-

дуговым методом / [О. В. Соболев, А. А. Андреев, В. Ф. Горбань и др.]. // Письма в ЖТФ. – 2012. – №13. – С. 40–46.

24. Сверхтвердые покрытия из высокоэнтروпийных сплавов / С. А. Фирстов, В. Ф. Горбань, А. О. Андреев, Н. А. Крапивка. // Наука та інновації. – 2013. – №5. – С. 32–39.

25. Термостабильность сверхтвердых нитридных покрытий на основе многокомпонентного высокоэнтропийного сплава системы Ti-V-Zr-Nb-Hf / [С. А. Фирстов, В. Ф. Горбань, Н. И. Даниленко и др.]. // Порошковая металлургия. – 2013. – №9. – С. 93–102.

26. Высокоэффективные износостойкие ионно-плазменные покрытия на основе пятикомпонентных нитридов для режущего твердосплавного инструмента, работающего в условиях постоянных нагрузок / А. О. Волхонский, И. В. Блинков, А. В. Елютин, О. Б. Подстяжонков. // Металлург. – 2010. – №6. – С. 55–57.

27. Влияние параметров осаждения нитридов высокоэнтропийных сплавов (TiZrHfVNb)N на их структуру, состав, механические и трибологические свойства / [А. Д. Погребняк, И. В. Якущенко, G. Abadias и др.]. // Сверхтвердые материалы. – 2013. – №6. – С. 4–19.

28. Задиранов А. Н. Теоретические основы кристаллизации металлов и сплавов: учебное пособие / А. Н. Задиранов, А. М. Кац., // РУНД. – 2008. – 228 с.

ISBN: 5-209-02785-6 978-5-209-02785-0

29. Lin C. M. Effect of aging treatment on microstructure and properties of high-entropy Cu_{0.5}CoCrFeNi alloy / C. M. Lin, H. L. Tsai, H. Y. Bor. // Intermetallics. – 2010. – №18. – P. 1244–1250.

30. Effect of aging temperature on microstructure and properties of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy / [L. H. Wen, H. C. Kou, J. S. Li et al.]. // Intermetallics. – 2009. – №17. – P. 266–269.

31. Effect of annealing treatment on microstructures and mechanical properties of FeCoNiCuAl high entropy alloys / [Y. X. Zhuang, H. D. Xue, Z. Y.

Chen et al.]. // Materials Science and Engineering: A. – 2013. – V572. – P. 30–35.

32. Processing, microstructure and properties of $\text{Al}_{0.6}\text{CoNiFeTi}_{0.4}$ high entropy alloy with nanoscale twins / [W. Chen, Z. Fu, S. Fang et al.]. // Materials Science and Engineering: A. – 2013. – V565. – P. 439–444.

33. Entropy-driven phase stability and slow diffusion kinetics in an $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrCuFeNi}$ high entropy alloy / [C. Ng, S. Guo, J. Luan et al.]. // Intermetallics. – 2012. – V31. – P. 165–172.

34. Phase separation in equiatomic AlCoCrFeNi high-entropy alloy / [A. Manzoni, H. Daoud, R. Volkl et al.]. // Ultramicroscopy. – 2013. – V132. – P. 212–215.

35. Wang F. J. Atomic packing efficiency and phase transition in a high entropy alloy / F. J. Wang, Y. Zhang, G. L. Chen. // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – V478. – P. 321–324.

36. Qiu X. W. Microstructure and properties of $\text{Al}_2\text{CrFeCoCuTiNi}_x$ high-entropy alloys prepared by laser cladding / X. W. Qiu, C. G. Liu. // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – V553. – P. 216–220.

37. Microstructure and corrosion resistance of AlCrFeCuCo high entropy alloy / X. W. Qiu, Y. P. Zhang, L. He, C. G. Liu. // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – V549. – P. 195–199.

38. Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy / [O. N. Senkov, J. M. Scott, S. V. Senkova et al.]. // Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – V509. – P. 6043–6048.

39. Fultz B. Vibrational thermodynamics of materials / Fultz. // Progress in Materials Science. – 2010. – №4. – P. 247–352.

40. 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.

41. Ren M. Formation condition of solid solution type high-entropy alloy / M. Ren, B. S. Li, H. Z. Fu. // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2013. – №4. – P. 991–995.
42. Wang Z. Phase selection in high-entropy alloys: from nonequilibrium to equilibrium / Z. Wang, S. Guo, C. T. Lio. // JOM. – 2014. – №10. – P. 1966–1972.
43. Glass formation in a high entropy alloy system by design / A. Cunliffe, J. Plummer, I. Figueroa, I. Todd. // Intermetallics. – 2012. – №23. – P. 204–207.
44. Varalakshmi S. Processing and properties of nanocrystalline CuNiCoZnAlTi high entropy alloys by mechanical alloying / S. Varalakshmi, M. Kamaraj, B. S. Murty. // Materials Science and Engineering: A. – 2010. – V.527. – P. 1027–1030.
45. 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. – №10. – P. 103505.
46. Yang X. Microstructure and Compressive Properties of NbTiVTaAl_x High Entropy Alloys / X. Yang, Y. Zhang, P. K. Liaw. // Procedia Engineering. – 2012. – №36. – P. 292–298.
47. Новый класс материалов-высокоэнтروпийные сплавы и покрытия / С.А. Фирстов, В.Ф Горбань, Н.А. Крапивка, Э.П. Печковский // Тез. док. – Вестник ТГУ. т.18, вып. 4. 2013, С.1938-1940
48. Tsau C. H. Microstructures and Mechanical Properties of TiCrZrNbN_x Alloy Nitride Thin Films / C. H. Tsau, Y. H. Chang. // Entropy. – 2013. – №11. – P. 512–521.
49. Shun T. T. The effects of secondary elemental Mo or Ti addition in Al_{0.3}CoCrFeNi high-entropy alloy on age hardening at 700° C / T. T. Shun, C. H. Hung, C. F. Lee. // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – №1. – P. 55–58.
50. Gao M. C. Searching for next single-phase high-entropy alloy compositions / M. C. Gao, D. E. Alman. // Entropy. – 2013. – №10. – P. 4504–4519.

51. Nature of the interfaces between the constituent phases in the high entropy alloy CoCrCuFeNiAl / [B. A. Welk, R. E. Williams, G. B. Viswanathan et al.]. // *Ultramicroscopy*. – 2013. – №134. – P. 193–199.

52. Microstructure and Mechanical Properties of New AlCo_xCrFeMo_{0.5}Ni High-Entropy Alloys / [C. Y. Hsu, W. R. Wang, W. Y. Tang et al.]. // *Advanced Engineering Materials*. – 2010. – V12, №1-2. – P. 44–49.

53. Chou Y. L. The effect of molybdenum on the corrosion behaviour of the high-entropy alloys Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_x in aqueous environments / Y. L. Chou, J. W. Yeh, H. C. Shih. // *Corrosion Science*. – 2010. – №8. – P. 2571–2581.

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

55. Significant hardening due to the formation of a sigma phase matrix in a high entropy alloy / [M. H. Tsai, H. Yuan, G. Cheng et al.]. // *Intermetallics*. – 2013. – V33. – P. 81–86.

56. On the superior hot hardness and softening resistance of AlCoCr_xFeMo_{0.5}Ni high-entropy alloys / [C. Y. Hsu, C. C. Juan, W. R. Wang et al.]. // *Materials Science and Engineering: A*. – 2011. – №10. – P. 3581–3588.

57. Criterion for sigma phase formation in Cr-and V-containing high-entropy alloys / [M. H. Tsai, K. Y. Tsai, C. W. Tsai et al.]. // *Materials Research Letters*. – 2013. – №4. – P. 207–212.

58. Hydrogen storage properties of multi-principal-component CoFeMnTi_xV_yZr_z alloys / [Y. F. Kao, S. K. Chen, J. H. Sheu et al.]. // *International journal of hydrogen energy*. – 2010. – №17. – P. 9046–9059.

59. Kunce I. Structure and hydrogen storage properties of a high entropy ZrTiVCrFeNi alloy synthesized using Laser Engineered Net Shaping (LENS) / I. Kunce, M. Polanski, J. Bystrzycki. // *International journal of hydrogen energy*. – 2013. – №27. – P. 12180–12189.

60. Исследование фазового состава, микроструктуры и механических свойств вэс $\text{TiZrHfVNbTaCrMoWFeCoNiCu}$ / М.В. Карпец, А.Н. Мысливченко, Е.С. Макаренко и др. // Международная конференция «Актуальные проблемы прочности». – Харьков, 2014. – С. 82

61. Рентгеноструктурный анализ высокоэнтروпийного сплава $\text{Ni}_{30}\text{Cr}_{15}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{15}\text{Mo}_{10}\text{Ta}_5\text{Ti}_5$ / М.В. Карпец, С.А. Фирстов, А.Н. Мысливченко и др. // 4-я Международная конференция HighMatTech. – Киев, 2013. – С. 128.

62. Фазовый состав и механические свойства литого высокоэнтропийного сплава VNbCrMoFeCoNiCu / М.В. Карпец, А.Н. Мысливченко, Е.С. Макаренко и др. // Международная научно-техническая конференция „Университетская наука-2014” Том I- металлургический факультет. – Мариуполь, 2014. – С. 230-231.

63. Cheng J. B. Effect of Nb addition on the structure and mechanical behaviors of CoCrCuFeNi high-entropy alloy coatings / J. B. Cheng, X. B. Liang, B. S. Xu. // Surface and Coatings Technology. – 2014. – V240. – P. 184–190.

64. Ma S. G. Effect of Nb addition on the microstructure and properties of AlCoCrFeNi high-entropy alloy / S. G. Ma, Y. Zhang. // Materials Science and Engineering. – 2012. – V532. – P. 480–486.

65. Senkov O. N. Phase composition of a $\text{CrMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ high entropy alloy: Comparison of experimental and simulated data / O. N. Senkov, F. Zhang, J. D. Miller. // Entropy. – 2013. – №9. – P. 3796–3809.

66. Упрочнение и механические свойства литых высокоэнтропийных сплавов / С. А.Фирстов, В. Ф. Горбань, Н. А. Крапивка, Э. П. Печковский. // Композиты и наноструктуры. – 2011. – №2. – С. 5–20.

67. Shun T. T. Microstructures and mechanical properties of multiprincipal component CoCrFeNiTi_x alloys / T. T. Shun, L. Y. Chang, M. H. Shiu. // Materials Science and Engineering:A. – 2012. – V556. – P. 170–174.

68. Annealing effects on the microstructure and properties of bulk high-entropy CoCrFeNiTi_{0.5} alloy casting ingot / [L. Jiang, Y. Lu, Y. Dong et al.]. // *Intermetallics*. – 2014. – V44. – P. 37–43.

69. Microstructures and properties of high-entropy alloys / [Y. Zhang, T. T. Zuo, Z. Tang et al.]. // *Progress in Materials Science*. – 2014. – V61. – P. 1–93.

70. Aluminum alloying effects on lattice types, microstructures, and mechanical behavior of high-entropy alloys systems / [Z. Tang, M. C. Gao, H. Diao et al.]. // *JOM*. – 2013. – №12. – P. 1848–1858.

71. Механические свойства литых многокомпонентных сплавов при высоких температурах / [С. А. Фирстов, В. Ф. Горбань, Н. А. Крапивка и др.]. // *Современные проблемы физического материаловедения*. – 2009. – №18. – С. 140–147.

72. Фирстов С.А. Новый класс наноматериалов с уникальными свойствами на основе многокомпонентных высокоэнтропийных сплавов / С.А. Фирстов, В.Ф. Горбань, Н.А. Крапивка, Э.П. Печковский // *Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур*. – Харьков: НФТЦ МОНМС. – 2011. – С. 186-191.

73. Емельянова В. С. *Металлургия и металловедение чистых металлов* Выпуск 1 / В. С. Емельянова, А. И. Евстюхина. – Москва: МИФИ, 1959. – 244 с.

74. *Физическое материаловедение. Учебник для вузов: В 6 т. / под общей ред. Б.А. Калина. – Том 3. Методы исследования структурно-фазового состояния материалов* – М.: МИФИ, 2008. – 808 с.

ISBN 978-5-7262-0821-3

75. Горелик С. С. Рентгенографический и электроннооптический анализ / С. С. Горелик, Л. Н. Расторгуев, Ю. А. Скаков. – Москва: *Металлургия*, 1970. – 366 с.

76. Нові матеріали та сучасні методи дослідження. Рентгеноструктурні дослідження з використанням програмного забезпечення PDXL дифрактометру ULTIMA IV (Rigaku): Методичні

вказівки та інструкції до виконання лабораторних робіт для студентів інженерно-фізичного факультету / Укладачі: М.В. Карпець, Я.В. Зауличний, О.І. Дудка, О.С. Макаренко. – К.: НТУУ “КПІ”, 2013. – 36 с.

77. Лиопо В. А. Рентгеновская дифрактометрия / В. А. Лиопо, В. В. Война. – Гродно: ГрГУ, 2003. – 172 с.

78. Баррет Ч.С., Массальский Т.Б. Структура металлов: издание в 2-х частях / Ч.С. Баррет, Т.Б. Массальский ; перевод с англ. А.М. Бернштейна, С.В. Добаткина ; под. ред. М.Л. Бернштейна – М. : Металлургия, 1984. – Часть 1, – 354 с.

79. Русаков А. А. Рентгенография металлов / А. А. Русаков. – Москва: Атомиздат, 1977. – 480 с.

80. Dollase W. A. Correction of intensities for preferred orientation of the March model / Dollase. // *Applied Crystallography*. – 1986. – V19. – P. 267–272.

81. Карпець М.В. Застосування програмного забезпечення для рентгеноструктурного аналізу : методичні вказівки з курсу «Основи комп'ютерного матеріалознавства» / М. В. Карпець, А. І. Дегула, О. М. Мисливченко. – Суми : СумДУ, 2014. – 30 с.

82. Барабаш О. М. Структура и свойства металлов и сплавов / О. М. Барабаш, Ю. Н. Коваль. – Киев: Наукова думка, 1986. – 598 с.

83. Структура и свойства металлов и сплавов. Справочник. / Л. В.Тихонов, В. А. Кононенко, Г. И. Прокопенко, В. А. Рафаловский. – Киев: Наукова думка, 1986. – 567 с.

84. Физические величины: Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М: Энергоатомиздат. – 1991. – 1232 с.

85. ISO 14577-1:2002 Металлы и сплавы. Измерение твердости и других характеристик материалов при инструментальном индентировании. Часть 1. Метод испытаний : действительный от 2013-05-01. – М. : Управление метрологии Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии, 2010. – 25 с.

86. Фирстов С. А. Новая методология обработки и анализа результатов автоматического индентирования / С. А. Фирстов, В. Ф. Горбань, Э. П. Печковский. – Киев: Логос, 2009. – 82 с.

ISBN 978-966-171-230-9

87. Проценко І. Ю. Прилади і методи дослідження плівкових матеріалів / І. Ю. Проценко, А. М. Чорноус, С. І. Проценко. – Суми: СумДУ, 2007. – 264 с.

ISBN 978-966-657-157-4

88. Методичні вказівки до виконання спецпрактикуму з мікроскопії, спектроскопії та термічного аналізу твердих тіл / укладачі: З.З. Зиман, М.В. Ткаченко, В.І. Глушко, Л.П. Подус. – Харків: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2008. – 40 с.

89. ГОСТ 23.208-79 Обеспечение износостойкости изделий. Метод испытания материалов на износостойкость при трении о нежестко закрепленные абразивные частицы : действительный от 1979-11-29. — М. : Государственный комитет по стандартам, 1979. — 4 с.

90. Microstructure characterization of $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$ high-entropy alloy system with multiprincipal elements / [C. J. Tong, Y. L. Chen, J. W. Yeh et al.]. // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2005. – №4. – P. 881–893.

91. On the elemental effect of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy system / [C. C. Tung, J. W. Yeh, T. T. Shun et al.]. // Materials Letters. – 2007. – V61. – P. 1–5.

92. Effect of elemental interaction on microstructure of CuCrFeNiMn high entropy alloy system / [B. Ren, Z. X. Liu, D. M. Li et al.]. // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – V493. – P. 148–153.

93. Effect of Cu addition on the microstructure and mechanical properties of $\text{AlCoCrFeNiTi}_{0.5}$ solid-solution alloy / [Y. J. Zhou, Y. Zhang, F. J. Wang et al.]. // Journal of Alloys and Compounds. – 2008. – V466. – P. 201–204.

94. Wang F. J. Effect of Co addition on crystal structure and mechanical properties of $\text{Ti}_{0.5}\text{CrFeNiAlCo}$ high entropy alloy / F. J. Wang, Y. Zhang. // Materials Science and Engineering A. – 2008. – V496. – P. 214–216.

95. Microstructure and properties of AlCrFeCuNi_x ($0.6 \leq x \leq 1.4$) high-entropy alloys / P. Jinhong, P. Ye, Z. Hui, Z. Lu. // Materials Science and Engineering A. – 2012. – V534. – P. 228–233.

96. Effects of Al addition on the microstructure and mechanical property of $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ high-entropy alloys / [W. R. Wang, W. L. Wang, S. C. Wang et al.]. // Intermetallics. – 2012. – V26. – P. 44–51

97. On microstructure and mechanical performance of $\text{AlCoCrFeMo}_{0.5}\text{Ni}_x$ high-entropy alloys / [C. C. Juan, C. Y. Hsu, C. W. Tsai et al.]. // Intermetallics. – 2013. – V32. – P. 401–407.

98. Anomalous decrease in X-ray diffraction intensities of Cu–Ni–Al–Co–Cr–Fe–Si alloy systems with multi-principal elements / [J. W. Yeh, S. Y. Chang, Y. D. Hong et al.]. // Materials Chemistry and Physics. – 2007. – V103. – P. 41–46.

99. Баррет Ч.С., Массальский Т.Б. Структура металлов: издание в 2-х частях / Ч.С. Баррет, Т.Б. Массальский ; перевод с англ. А.М. Бернштейна, С.В. Добаткина ; под. ред. М.Л. Бернштейна – М. : Металлургия, 1984. – Часть 2, – 354 с.

100. Takeuchi 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 / A. Takeuchi, A. Inoue. // Materials Transactions. – 2005. – №12. – P. 2817–2829.

101. Low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr–Nb–Ti–V–Zr system: Microstructure and phase analysis / O. N. Senkov, S. V. Senkova, C. Woodward, D. B. Miracle. // Acta Materialia. – 2013. – №5. – P. 1545–1557.

102. Decomposition in multi-component AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy / [S. Singh, N. Wanderka, B. S. Murty et al.]. // *Acta Materialia*. – 2011. – №1. – P. 182–190.

103. Tensile properties of an AlCrCuNiFeCo high-entropy alloy in as-cast and wrought conditions / [A. V. Kuznetsov, D. G. Shaysultanov, N. D. Stepanov et al.]. // *Materials Science and Engineering A*. – 2012. – №533. – P. 107–118.

104. Grain growth and the Hall–Petch relationship in a high-entropy alloys FeCrNiCoMn / [W. H. Liu, Y. Wu, J. Y. He et al.]. // *Scripta Materialia*. – 2013. – №7. – P. 526–529.

105. Карпець М. В. Властивості багатоконпонентного високоентропійного сплаву AlCrFeCoNi легованного міддю / М. В. Карпець, О. М. Мисливченко, О. С. Макаренко та ін. // *Проблеми тертя та зношування*. – 2014. – №2. – С. 103–111.

106. Особенности фазообразования и формирования структуры в высокоэнтропийных сплавах системы AlCrFeCoNiCu_x (x = 0; 0.5; 1.0; 2.0; 3.0) / [Н. А. Крапивка, С. А. Фирстов, М. В. Карпец и др.]. // *Физика металлов и металловедение*. – 2015. – №5. – С. 496–504.

107. Вплив Ni на фазовий склад, мікроструктуру та механічні властивості системи високоентропійних сплавів AlCrCoCuFeNi_x (x = 0; 0,5; 1; 2; 3) / М. В. Карпець, О. С. Макаренко, О. М. Мисливченко, В. Ф. Горбань. // *Наукові вісті НТУУ «КПІ»*. – 2014. – №2. – С. 46–52.

108. Фазовий склад та механічні властивості системи високоентропійних сплавів AlCrCoCuFeNi_x / М. В. Карпець, О. С. Макаренко, О. М. Мисливченко та ін. // *II Всеукраїнська науково-практична конференція „Спеціальна металургія: вчора, сьогодні, завтра”*. – Київ, 2014. – С. 458-463.

109. Вплив Co на фазовий склад, мікроструктуру і механічні властивості високоентропійного сплаву AlCrFeNiCuCo_x / [В. Ф. Горбань, М. В. Карпець, О. М. Мисливченко та ін.]. // *Вісник Українського матеріалознавчого товариства*. – 2014. – №7. – С. 99–106.

110. Superplasticity of AlCoCrCuFeNi High Entropy Alloy [Електронний ресурс] / [A. V. Kuznetsov, D. G. Shaysultanov, N. D. Stepanov et al.] // Materials Science Forum. – 2013. – Режим доступу до ресурсу: <http://www.scientific.net/MSF.735.146>.

111. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes / [J. W. Yeh, S. K. Chen, S. J. Lin et al.]. // Advanced Engineering Materials. – 2004. – №5. – P. 299–303.

112. Effects of Mn, Ti and V on the microstructure and properties of AlCrFeCoNiCu high entropy alloy / [B. S. Li, Y. P. Wang, M. X. Ren et al.]. // Materials Science and Engineering A. – 2008. – №498. – P. 482–486.

113. Механічні властивості та особливості формування фаз в високоентропійних сплавах системи CrFeNiCuCoAl_x / [М. В. Карпець, О. М. Мисливченко, О. С. Макаренко та ін.]. // Порошкова металургія. – 2015. – №5/6. – С. 116–126.

114. Melt separation phenomena in CoNiCuAlCr high entropy alloy containing silver / [A. Munitz, M. J. Kaufman, J. P. Chandler et al.]. // Materials Science and Engineering A. – 2013. – V560. – P. 633–642.

115. Розшарування фаз у багатокомпонентному високоентропійному сплаві FeCoNiCuAg / М.В. Карпець, О. М. Мисливченко, О.С. Макаренко та ін. / XVII Наукова конференція Тернопільського національного технічного університету ім. І.Пулюя. – Тернопіль, 2013. – С. 38.

116. Мікроструктура і фізико-механічні властивості високоентропійного сплаву AlCrCoNiCuFe_x / [М. В. Карпець, О. М. Мисливченко, О. С. Макаренко та ін.]. // Фізика і хімія твердого тіла. – 2014. – №3. – С. 661–665.

117. Полухин П. И. Физические основы пластической деформации / П. И. Полухин, С. С. Горелик, В. К. Воронцов. – Москва: Металлургия, 1982. – 584 с.

118. X-ray diffraction studies of system Fe₂₅Ni₂₀Mn₁₅Co₁₀Cr₂₀Al₁₀ high-entropy alloy / E.S. Makarenko, M.V. Karpets, O.M. Myslyvchenko et al //

Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems. Materials of XVI International Conference. – Ivano-Frankivsk, 2013. – P. 563.

119. Хоникомб Р. Пластическая деформация металлов / Р. Хоникомб ; пер. с англ. под редакцией Б.Я. Любова. – Москва: Мир, 1972. – 406 с.

120. Горелик С. С. Рентгенографический и электронографический анализ металлов : (приложения) : Справочно-расчетные таблицы и типовые рентгенограммы / С. С. Горелик, Л. Н. Расторгуев, Ю. А. Скаков. – Москва: Гос. научно-техническое изд-во лит-ры по черной и цветной металлургии, 1963. – 92 с.

121. Вплив пластичної деформації на фазовий склад, текстуру та механічні властивості високоентропійного сплаву CrMnFeCoNi₂Cu / [М. В. Карпець, О. М. Мисливченко, М. О. Крапівка та ін.]. // Надтверді матеріали. – 2015. – №1. – С. 30–36.

122. Влияние пластической деформации на структуру и свойства высокоэнтропийных сплавов / [С. А. Фирстов, В. Ф. Горбань, Н. А. Крапивка et al.]. // Вопросы атомной науки и техники. – 2015. – №2. – С. 178–181.

123. Уравнение индентирования / С. А.Фирстов, В. Ф. Горбань, Э. П. Печковский, Н. А. Мамека. // Доповіді Національної академії наук України. – 2007. – №12. – С. 100–106.

124. Структура и свойства высокоэнтропийных сплавов и нитридных покрытий на их основе / А. Д.Погребняк, А. А. Багдасарян, И. В. Якущенко, В. М. Береснев. // Успехи химии. – 2014. – Т.83. – С. 1027–1061.

125. Высокотемпературное дифрактометрическое исследование особенностей окисления сплава FeCoNiMnCr / [М. В. Карпец, Е. С. Макаренко, А. Н. Мысливченко и др.]. // Металлофизика и новейшие технологии. – 2014. – №6. – С. 829–840.

126. Мисливченко О.М. Макаренко О.С. Стабільність ОЦК структури високоентропійного сплаву AlTiVCrNbMo / О.М. Мисливченко, О.С.

Макаренко // Сучасні матеріали у промисловому виробництві : матеріали науково-технічної конференції Частина 1. – Суми. – 2013. – С. 103.

127. Высокотемпературный *in situ* рентгеноструктурный анализ тугоплавкого сплава NbCrMoVTa / М.В. Карпец, Е.С. Макаренко, А.Н. Мысливченко и др. // 4-я Международная Самсоновская конференция „Материаловедение тугоплавких соединений” . – Киев. — электрон. опт. диск (CD-ROM) часть 2 ; 12 см. – С. 68.

128. Формування поверхневого шару на основі σ -фази в високоентропійному сплаві FeCoCrNiVAl / М.В. Карпець, О. С. Макаренко, О.М. Мисливченко та ін. // Міжнародна науково-технічна конференція молодих учених та студентів Актуальні задачі сучасних технологій. – Тернопіль, 2014. – С. 52-53.

129. Микроструктура слоистой композиции высокоэнтропийный сплав/алюминий после диффузионной сварки / С.А. Фирстов, М.И. Карпов, В.Ф. Горбань и др. // Сборник трудов Междун. Конф «Нанотехнологии функциональных материалов» Санкт-Петербург 24-28 июня 2014 – С. 364-371

130. Microstructure and texture evolution during annealing of equiatomic CoCrFeMnNi high-entropy alloy / [P. P. Bhattacharjee, G. D. Sathiaraj, M. Zaid et al.]. // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – V.587. – P. 544–552.

131. Intrinsic surface hardening and precipitation kinetics of $\text{Al}_{0.3}\text{CrFe}_{1.5}\text{MnNi}_{0.5}$ multi-component alloy / [M. H. Chuang, M. H. Tsai, C. W. Tsai et al.]. // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – №551. – P. 12–18.

132. Hsu Y. J. Corrosion behavior of FeCoNiCrCu_x high-entropy alloys in 3.5 % sodium chloride solution / Y. J. Hsu, W. C. Chiang, J. K. Wu. // Materials Chemistry and Physics. – 2005. – №92. – P. 112–117.

133. Приходько Э. В. Эффективность комплексного легирования сталей и сплавов / Э. В. Приходько. – Київ: Наукова думка, 1995. – 292 с.

134. Фазовый состав и механические свойства высокоэнтропийных сплавов VCrMnFeCoNi_x / М.В. Карпец, А.Н. Мысливченко, Е.С. Макаренко

и др. // Восьмая международная конференция «Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий». – Киев, 2014. – С. 133.

135. The Structure of Resistant Surface Layer in High-Entropy Alloys of System VCrMnFeCoNi_x / M.V. Karpets, O.M. Myslyvchenko, O. A. Rokitska et al. // Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems. Materials of XV International Conference. – Ivano-Frankivsk, 2015. – P. 322-323.

136. Вплив нікелю на структуру та фазовий склад високоентропійного сплаву VCrMnFeCoNi_x / [М. В. Карпець, О. М. Мисливченко, О. С. Макаренко та ін.]. // Надтверді матеріали. – 2015. – №3. – С. 52–60.

137. Лейначук Е. И. Электродуговая наплавка деталей при абразивном и гидроабразивном износе / Е. И. Лейначук. – Киев: Наукова думка, 1985. – 160 с.

138. Влияние содержания Ni на износостойкость литого высокоэнтропийного сплава VCrMnFeCoNi_x / [М. В. Карпец, В. Ф. Горбань, А. Н. Мысливченко и др.]. // Современная электрометаллургия. – 2015. – №1. – С. 56–60.

139. Триботехнические характеристики высокоэнтропийных сплавов / [С. А. Фирстов, В. Ф. Горбань, Н. И. Даниленко и др. // Наноструктурное материаловедение. – 2013. – №2. – С. 63–70.

ДОДАТОК А

Таблиця А.1 – Кристало-структурні параметри фаз, розглянутих в даній роботі: фаза — Позначення за класифікацією Strukturbericht, формульна одиниця, число формульних одиниць, просторова група, періоди кристалічної ґратки (нм); структурні параметри — позиційні параметри, заселеність позиції (ЗП) та теплові фактори (В)

Фаза	Атом	Структурні параметри					
		Позиція	x/a	y/b	z/c	ЗП	$B \times 10^2, \text{нм}^2$
1	2	3	4	5	6	7	8
$D0_5$, $\text{Mo}_3\text{Co}_5\text{Cr}_2$; $Z=16$ $R\bar{3}$; $a=1,0903$ $c=1,9342$	Mo1	3b	0	0	0,5	0,11	1,72
	Co1	3b	0	0	0,5	0,635	1,72
	Cr1	3b	0	0	0,5	0,255	1,72
	Co2	6c	0	0	0,3044	0,715	1,17
	Cr2	6c	0	0	0,3044	0,285	1,17
	Mo3	6c	0	0	0,0735	1	0,38
	Co4	18f	0,050	0,2790	0,1000	0,715	0,43
	Cr4	18f	0,050	0,2790	0,1000	0,285	0,43
	Mo5	18f	0,021	0,1393	0,1962	0,11	1,28
	Co5	18f	0,021	0,1393	0,1962	0,635	1,28
	Cr5	18f	0,021	0,1393	0,1962	0,255	1,28
	Co6	18f	0,225	0,1969	0,2685	0,715	0,40
	Cr6	18f	0,225	0,1969	0,2685	0,285	0,40
	Mo7	18f	0,175	0,1265	0,3696	0,62	0,59
	Co7	18f	0,175	0,1265	0,3696	0,27	0,59
	Cr7	18f	0,175	0,1265	0,3696	0,11	0,59
	Mo8	18f	0,113	0,2687	0,4652	0,53	0,76
	Co8	18f	0,113	0,2687	0,4652	0,335	0,76
	Cr8	18f	0,113	0,2687	0,4652	0,135	0,76
	Mo9	18f	0,033	0,2579	0,3183	0,76	0,59
	Co9	18f	0,033	0,2579	0,3183	0,17	0,59
	Cr9	18f	0,033	0,2579	0,3183	0,07	0,59
	Co10	18f	0,159	0,2470	0,0020	0,715	0,59
	Cr10	18f	0,159	0,2470	0,0020	0,285	0,59
	Mo11	18f	0,267	0,2218	0,1222	1	0,44

Продовження таблиці

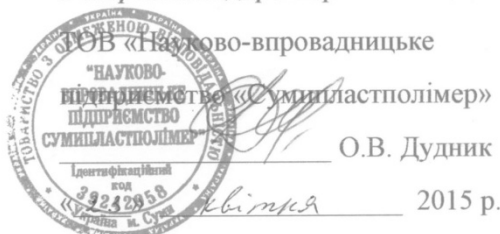
1	2	3	4	5	6	7	8
A2, W; Z=1 $Im\bar{3}m$; $a=0,3222$;	W	2a	0	0	0	1	0
A1, Cu, Z=1 $Fm\bar{3}m$; $a=0,3615$;	Cu	4a	0	0	0	1	0
B2, NiAl; Z=1 $Pm\bar{3}m$; $a=0,2880$	Al	1b	1/2	1/2	1/2	1	0
	Ni	1a	0	0	0	1	0
D8 ₅ , Fe ₇ Mo ₆ ; Z=3 $R\bar{3}m$; $a=0,4757$ $c=2,584$	Mo1	6c	0	0	0,167	1	0
	Mo2	6c	0	0	0,346	1	0
	Mo3	6c	0	0	0,448	1	0
	Fe1	3a	0	0	0	1	0
	Fe2	18h	0,833	0,167	0,257	1	0
D8 _b , CrFe; Z=15 $P4_2/mnm$; $a=0,87966$ $c=0,45582$	Fe1	8j	0,318	0,318	0,248	1	0
	Fe2	8i	0,065	0,248	0	1	0
	Cr1	8i	0,537	0,132	0	1	0
	Cr2	4g	0,398	0,602	0	1	0
	Cr3	2a	0	0	0	1	0
C14, MgZn ₂ ; Z=4 $P6_3/mmc$; $a=0,515$ $c=0,848$	Mg	12k	0.33	0.66	0.0621	1	0
	Zn1	2a	0	0	0	1	0
	Zn2	6h	0.831	0.662	0.25	1	0
C15, Cu ₂ Mg; Z=8 $Fd3m$; $a=0,7034$	Cu	16c	0	0	0	1	0
	Mg	8b	3/8	3/8	3/8	1	0

ДОДАТОК Б

Документи щодо результатів дисертаційної роботи

«ЗАТВЕРДЖУЮ:»

Генеральний директор



О.В. Дудник

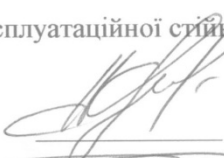


2015 р.

Акт виробничих випробувань обіймиць прес-форми

Представниками НТУУ «КПІ» д.ф-м.н. професором Карпецем М.В., аспірантом Мисливченко О.М. та комісією, в яку входили представники ТОВ «Науково-впровадницьке підприємство «Сумипластполімер», у складі: голова комісії – технічний директор Радченко І.В., члени комісії – головний технолог Руденко П.В. та провідний інженер Туктамишев Р.Т., в період з 01.04.2015 р. по 20.04.2015 р. були проведені випробування обіймиць прес-форми.

На обіймиці зі сталі 20X13 в установці «Булат» було нанесено покриття, мішенню слугував високоентропійний сплав VCrMnFeCoNi , який розроблено на кафедрі металознавства та термічної обробки, ІФФ, НТУУ «КПІ». Обіймиця є частиною прес-форми для виготовлення гумових манжет, які використовуються для ущільнення валів. Під час роботи прес-форми на обіймицю діють високі теплові та силові навантаження, що і призводить до її виходу з ладу. Середня стійкість обіймиці після нанесення покриття підвищилась з 4,5-5,0 тис. до 10,0-14,0 тис. виготовлених виробів.

Результатом випробування обіймиць прес форми зі сталі 20X13 після нанесення покриття з високоентропійного сплаву VCrMnFeCoNi при пресуванні гумової суміші марки В-14 є підвищення експлуатаційної стійкості в порівнянні з обіймицями без покриття в $2,2 \div 2,8$ рази.

Голова комісії:	технічний директор		І.В. Радченко
Члени комісії:	головний технолог		П.В. Руденко
	провідний інженер		Р.Т. Туктамишев

