

## АНОТАЦІЯ

**Дуфанець М.В.** Структурна стабільність фаз та електрофізичні властивості високоентропійних сплавів.– Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 “Прикладна фізика та наноматеріали” (10 – Природничі науки). – Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, 2021.

Робота присвячена дослідженню структури, фазового складу, закономірностей структурно-фазових перетворень і температурних залежностей структурно-чутливих властивостей низькотемпературних BiCuGaSnPb і промислових AlCoCrCuFeNi високоентропійних сплавів еквіатомного складу.

Більшість промислових сплавів є, як правило, термодинамічно нестабільними і, за зростання температури, в них можуть відбуватися фазові переходи, що призводить до погіршення експлуатаційних характеристик. У таких сплавах зазвичай утворюється низка інтерметалевих сполук, що є причиною крихкості. Високоентропійні сплави мають високу ентропію змішування, що досягається внаслідок збільшення кількості складових елементів (від 5 і більше), концентрація яких може змінюватися від 5 до 35 ат. %. Такі сплави складаються з твердих розчинів (проста кристалічна структура ОЦК, ГЦК) і мають покращені механічні властивості.

Стабілізація однофазового твердого розчину і запобігання утворенню інтерметалевих сполук у процесі кристалізації забезпечується високою ентропією змішування в початковому рідкому стані. Ентропія при утворенні твердого розчину збільшується з ростом кількості елементів відповідно до гіпотези Больцмана. І навпаки, інтерметалеві сполуки мають впорядковану фазу, володіють низькою конфігураційною ентропією, а за стехіометричного складу їхня ентропія взагалі рівна нулю. Високоентропійні сплави характеризуються сповільненими значеннями дифузії та ефектом перемішування, високими твердістю і зносостійкістю, стійкістю до

окислення, а також високими корозійною і радіаційною стійкістю, що дозволяє значно розширити область їхнього застосування.

У роботі експериментально досліджено в широкому температурному діапазоні рідкого стану вище від температури плавлення в'язкість (методом згасаючих крутильних коливань циліндра, заповненого рідиною), електропровідність та термоЕРС (контактним методом, за 4-точковою схемою) розплавів CuBi, CuGa, CuPb, CuSn, CuBiSn, CuBiSnIn, CuBiSnInPb, CuBiSnGaPb в еквіатомних концентраціях, які є компонентами низькотемпературних високоентропійних розплавів.

На основі отриманих результатів розраховано енергію активації в'язкої течії і ентропію змішування. Абсолютні значення в'язкості є характерними для металевих розплавів за винятком системи CuGa, ентропія змішування якої є найвищою. Значення ентропії плавлення, розраховані для низки металів, що входять до складу досліджених розплавів, свідчать про переважаючий внесок електронної та структурної складових. Це підтверджує складну ентропійну структуру процесу "плавлення-кристалізація", пов'язану з перебудовою типів міжчастинкових взаємодій.

Встановлено залежність електропровідності та термоЕРС від температури систем  $\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$ ,  $\text{Cu}_{50}\text{Sn}_{50}$ ,  $\text{Cu}_{50}\text{Bi}_{50}$ , що задовільно описуються формулою Фабера-Займана. Залежність термоЕРС від енергії визначається як довжиною вільного пробігу електронів  $\lambda$ , так і площею поверхні Фермі  $S_F$ . Особливий інтерес викликають сплави, які містять моновалентні метали (Cu) і полівалентні метали (Sn, Pb, Ga). Встановлено, що поведінка електропровідності системи  $\text{Cu}_{50}\text{Ga}_{50}$  відповідає умові, коли хвильовий вектор  $2k_F$  співпадає з положенням першого піку структурного фактора.

Досліджено структуру, мікроструктуру та механічні властивості низки еквіатомних сплавів шестикомпонентної системи AlCoCrCuFeNi різного хімічного складу. Особливу увагу приділено аналізу структурних та термодинамічних критеріїв формування фазового складу та його впливу на механічні властивості сплавів. Для встановлення кореляції між структурно-

фазовим станом високоентропійних сплавів та їхніми механічними властивостями проведено вимірювання мікротвердості.

Показано, що в сплавах AlCoCuFe, AlCoCuFeNi та AlCoCrCuFeNi формується двофазова суміш твердих розчинів з ОЦК та ГЦК ґратками. При зменшенні частки атомів Al прослідковується тенденція до розупорядкування твердого розчину ОЦК фази. Встановлено, що сплави характеризуються дендритною будовою, в якій збагачена Cu ГЦК-фаза виділяється в проміжках між дендритами основної ОЦК-фази. Виявлено кореляцію мікротвердості сплавів з об'ємною часткою фазових складових та їхніми термодинамічними характеристиками.

Відповідно до термодинамічних та структурних критеріїв та ґрунтуючись на даних X-променевого фазового аналізу, показано, що структура еквіатомних високоентропійних сплавів AlCoCrCuFeNi має двофазовий характер і містить тверді розчини з ОЦК (тип B2) та ГЦК – ґратками (тип A1).

Встановлено, що додавання Al сприяє утворенню ОЦК ґратки. Крім того, у сплавах з більшим вмістом Al спостерігається впорядкування та поява надбудови типу B2. Зниження вмісту Al приводить до переходу до неупорядкованого твердого розчину (B2  $\rightarrow$  B1).

Виявлено кореляцію мікротвердості сплавів з об'ємною часткою фазових складових та їхніми термодинамічними характеристиками. Встановлено термодинамічні та структурні критерії для прогнозування фазового складу сплавів.

Проаналізовано температурні і композиційні залежності густини та обчислено молярний надлишковий об'єм. За винятком розплаву CoCrCuFeNi, досліджені багатоконцентні розплави виявили негативне відхилення молярного об'єму від ідеального розчину. Величина відхилення зменшується зі збільшенням кількості компонентів.

Проведено експериментальні вимірювання електропровідності та термоЕРС і проаналізовано поведінку та температурні залежності цих характеристик у розплавах еквіатомних концентрацій

$\text{Al}_{16.6}\text{Co}_{16.6}\text{Cr}_{16.6}\text{Cu}_{16.6}\text{Fe}_{16.6}\text{Ni}_{16.6}$ ,  $\text{Al}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20}$ ,  $\text{Al}_{25}\text{Co}_{25}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{25}$ ,  $\text{Al}_{25}\text{Co}_{25}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{25}$ ,  $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20}$  у широкому інтервалі температур рідкого стану від температур плавлення до 1750 К. Встановлено, що за умови зменшення електропровідності у високоентропійних сплавах домінуючим фактором є зміна довжини вільного пробігу електронів. Відповідно до цього змінюється і термоЕРС. Показано, що механізм розсіювання заряду у високоентропійних сплавах системи  $\text{AlCoCrCuFeNi}$  описується s-d зонною моделлю Мотта.

Отримані в роботі наукові результати і встановлені фізичні закономірності становлять практичний інтерес при створенні методичних та наукових засад розробки високоентропійних сплавів для цілеспрямованого керування їхніми структурою та властивостями, а також використання цього класу сплавів при виготовленні виробів з покращеними характеристиками. З огляду на це, вплив концентрації хімічних елементів на фазовий склад, розподіл елементів між фазовими складовими, структуру і фізико-механічні властивості високоентропійних сплавів є дуже важливим.

**Ключові слова:** високоентропійні сплави, ентропія, в'язкість, електропровідність, термоЕРС, густина, структура, мікроструктура.

## ABSTRACT

***Dufanets M.V. Structural phase stability and electrophysical properties of high-entropy alloys.*** –Manuscript copyright.

Thesis for the Doctor of Philosophy, specialty 105 “Applied Physics and Nanomaterials” (10 – Natural Sciences) – Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, 2021.

The work is devoted to the study of the structure, phase composition, regularities of structural-phase transformations and temperature dependences of structure-sensitive properties of low-temperature BiCuGaSnPb and industrial AlCoCrCuFeNi high-entropy alloys of equiatomic composition.

Most industrial alloys are usually thermodynamically unstable and, with increasing temperature, they can undergo phase transitions, which leads to a deterioration in performance. Such alloys usually form a number of intermetallic compounds, which is the cause of fragility. High-entropy alloys have a high mixing entropy, which is achieved by the number of components from 5 and more elements, the concentration of which can vary from 5 to 35 at.%. Such alloys consist of solid solutions (simple crystal structure of BCC, fcc) and have good performance characteristics. Stabilization of disordered solid solutions is provided by high mixing entropy. Stabilization of a single-phase solid solution and prevention of the formation of intermetallic phases during crystallization is provided by the high entropy of mixing in the initial liquid state. The entropy in the formation of a solid solution increases with increasing number of elements according to the Boltzmann hypothesis. Conversely, intermetallic compounds have an ordered phase, have a low configurational entropy, and in stoichiometric composition their entropy is generally zero. These alloys are characterized by slow diffusion values and mixing effect, high hardness and wear resistance, resistance to oxidation, as well as high corrosion and radiation resistance, which allows to significantly expand the scope of their application.

The viscosity (by the method of damping torsional oscillations of a cylinder filled with liquid), electrical conductivity and thermoelectric power (contact method, according to the 4-point scheme) of melts of CuBi, CuGa, CuPb, CuSn, CuBiSn, CuBiSnIn, CuBiS, which are components of low-temperature high-entropy liquid alloys.

Based on the obtained results, the activation energy of the viscous flow and the entropy of mixing are calculated. It was shown that the absolute values of viscosity are typical for metal melts, except for the CuGa system, the mixing entropy of which is the highest. The values of entropy of melting, calculated for a number of metals that are part of the studied melts, indicate the predominant contribution of electronic and structural components. This confirms the complex entropic structure of the "melting-solidification" process associated with the rearrangement of the types of interparticle interactions.

The dependence of electrical conductivity and thermoelectric power on the temperature of  $\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$ ,  $\text{Cu}_{50}\text{Sn}_{50}$ ,  $\text{Cu}_{50}\text{Bi}_{50}$  systems, which are satisfactorily described by the Faber-Ziman formula, has been investigated. The dependence of thermoEMF on energy is determined by both the electron free path length  $\lambda$  and the Fermi surface area  $S_F$ . Of particular interest are alloys containing monovalent metals (Cu) and polyvalent metals (Sn, Pb, Ga). It is established that the conductivity behavior of the  $\text{Cu}_{50}\text{Ga}_{50}$  system corresponds to the condition when the  $2k_F$  wave vector coincides with the position of the first peak of the structural factor.

The structure, microstructure and mechanical properties of a number of equiatomic alloys of the six component AlCoCrCuFeNi system of different chemical composition have been studied. Particular attention was paid to the analysis of structural and thermodynamic criteria for the formation of the phase composition and its influence on the mechanical properties of alloys. To establish the correlation between the structural-phase state of high-entropy alloys and their mechanical properties, the microhardness was measured.

It was shown that in AlCoCuFe, AlCoCuFeNi and AlCoCrCuFeNi alloys a two-phase mixture of solid solutions with BCC and FCC lattices is formed. As

the proportion of Al atoms decreases, there is a tendency to disorient the solid solution of the BCC phase. It was found that the alloys are characterized by a dendritic structure in which the Cu-enriched FCC phase is released in the intervals between the dendrites of the main BCC phase. The correlation of microhardness of alloys with the volume fraction of phase components and their thermodynamic characteristics is revealed.

According to thermodynamic and structural criteria and based on the X-ray phase analysis, it was shown that the structure of equiatomic high-entropy alloys AlCoCrCuFeNi has a two-phase nature and contains solid solutions with BCC (type B2) and FCC - lattice (type A1).

It was found that the addition of Al promotes the formation of BCC lattice. In addition, in alloys with a higher Al content, ordering and the appearance of a B2 type superstructure are observed. The decrease in the Al content leads to the transition to a disordered solid solution (B2  $\rightarrow$  B1).

The correlation of microhardness of alloys with the volume fraction of phase components and their thermodynamic characteristics is revealed. Thermodynamic and structural criteria for predicting the phase composition of alloys are established.

Temperature and compositional dependences of density are analyzed and molar excess volume is calculated. With the exception of the CoCrCuFeNi melt, the studied multicomponent melts showed a negative deviation of the molar volume from the ideal solution. The magnitude of the deviation decreases with increasing number of components.

Experimental measurements of electrical conductivity and thermoelectric power of the liquid high-entropy alloys of equiatomic concentrations Al<sub>16,6</sub>Co<sub>16,6</sub>Cr<sub>16,6</sub>Cu<sub>16,6</sub>Fe<sub>16,6</sub>Ni<sub>16,6</sub>, Al<sub>20</sub>Co<sub>20</sub>Cu<sub>20</sub>Fe<sub>20</sub>Ni<sub>20</sub>, Al<sub>25</sub>Co<sub>25</sub>Cu<sub>25</sub>Fe<sub>25</sub>, Al<sub>25</sub>Co<sub>25</sub>Cr<sub>25</sub>Ni<sub>25</sub> and Co<sub>20</sub>Cr<sub>20</sub>Cu<sub>20</sub>Fe<sub>20</sub>Ni<sub>20</sub> were carried out in a wide temperature range from their melting points to 1750 K.

It is established that when the electrical conductivity in high-entropy alloys decreases, the dominant factor is the change in the free path length of electrons.

Accordingly, the thermoelectric power also changes. It is shown that the charge scattering mechanism in high-entropy alloys of the AlCoCrCuFeNi system is described by the Mott s-d band model.

The scientific results obtained in the work and the established physical dependences are of practical interest for the methodological and scientific bases needed for the development of high-entropy alloys for purposeful management of their structure and properties, as well as the use of this class of alloys in manufacturing products with improved properties. The influence of the concentration of chemical elements on the phase composition, the distribution of elements between the phase components, the structure and physical and mechanical properties of high-entropy alloys is highly important from the scientific and practical points of view.

**Keywords:** high-entropy alloys, entropy, viscosity, electrical conductivity, thermoelectric power, density, structure, microstructure.



**СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ**  
*Публікації, що відображають основні наукові результати*  
*дисертації*

1. **M. Dufanets**, V. Sklyarchuk, Yu. Plevachuk, Y. Kulyk, S. Mudry. The structural and thermodynamic analysis of phase formation processes in equiatomic AlCoCuFeNiCr high entropy alloys // J. of Mater Eng and Perform Vol.29. P.7321–7327. 2020.
2. Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk, G. Pottlacher, T. Leitner, P. Švec Sr., P. Švec, L. Orovcik, **M. Dufanets**, A. Yakymovych. The liquid AlCu4TiMg alloy: thermophysical and thermodynamic properties // High Temperatures–High Pressures Vol.49(1-2) . P.61-73. 2020.
3. **M. Dufanets**, V. Sklyarchuk, Yu. Plevachuk. Thermophysical properties of multicomponent model high-entropy melts // Journal of Physical Studies. Vol.24(4). 4602 (4p.). 2020.
4. **М.В. Дуфанець**, В.М. Склярчук, Ю.О. Плевачук. Структурно-чутливі властивості бінарних підсистем на основі Cu високоентропійного сплаву Bi–Cu–Ga–Sn–Pb // Український фізичний журнал. Vol.65(12). P.1082-1086 (1089-1093 En). 2020.
5. V. Sklyarchuk, Yu. Plevachuk, S. Mudry, **M. Dufanets**, Y. Kulyk. Structural-Phase State of Nanocrystalline Al-based High-Entropy Alloys with Transition Elements // 2019 IEEE 2nd Ukraine Conference on Electrical and Computer Engineering Lviv, Ukraine UKRAINE SECTION July 2 – 6, 2019 UKRCON-2019. P. 538-541.
6. Ю. Плевачук, В. Склярчук, І. Штаблавий, А. Якимович, **М. Дуфанець**. Густина і молярний об'єм високоентропійних сплавів // Вісник Львівського університету. Серія фізична. Т. 54. С. 64–73. 2017.

7. V. Sklyarchuk, Yu. Plevachuk, **M. Dufanets**. Structure-sensitive properties of model high-entropy liquid alloys // Visnyk of the Lviv University. Series Physics. Issue 52. P. 91-101. 2016.
8. В.М. Склярчук, А.С. Якимович, **М.В. Дуфанець** Розрахунок в'язкості розплавів системи Al-Cu // Металлофізика и новейшие технологии. Т.30, С.313-319. 2008.

***Публікації, що засвідчують апробацію матеріалів дисертації***

9. І. П. Паздрій, **М. В. Дуфанець**. Структурні критерії формування фазового складу еквіатомних сплавів та його вплив на механічні властивості // Прогресивні технології в машинобудуванні: збірник наукових праць ІХ-ої Міжнародної науково-технічної конференції. 03-07 лютого 2020 року, Львів-Плай, Львів, 2020, С. 130–132.
10. **Dufanets M.**, Plevachuk Yu., Sklyarchuk V., Kulyk Yu. Formation of metal nanoclusters in Al-based high-entropy alloys with transition elements // Abstracts of International Research and Practice Conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2020), Lviv, Ukraine, August 26-29, 2020, P. 358 (стендова доповідь).
11. **M. Dufanets**, Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk. Structural and microstructure of Al-based high-entropy alloys with transition elements // Abstracts of XXII International Seminar on Physics and Chemistry of Solids, Lviv, June 17-19, 2020, P. 49 (стендова доповідь).
12. **M. Dufanets**, Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk. Viscosity and electrophysical properties of the Cu–Pb system – a component for modelling high-entropy alloys // Abstracts of XIV International conference on crystal chemistry of intermetallic compounds, Lviv, Ukraine, September 22-26, 2019, P. 78 (стендова доповідь).
13. V. Sklyarchuk, Yu. Plevachuk, **M. Dufanets**, Yu. Kulyk. Formation of nanocrystalline structure in high-entropy alloys // Abstracts of 7th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" (NANO-2019), Lviv, Ukraine August 27-30, 2019, P.675 (стендова доповідь).

14. **М. Дуфанець.** Структурно-фазовий стан нанокристалічних високоентропійних сплавів алюмінію з перехідними елементами // Тези доп. Міжнародної конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики Еврика-2019, Львів, 14-16 травня 2019 року, С.А6 (усна доповідь).